

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 498**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/74** (2006.01)

**C08F 4/52** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

**C07F 17/00** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2007 PCT/US2007/074150**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2008 WO08014217**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2007 E 07813246 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 2044131**

54 Título: **Composiciones catalíticas de fluorenilo y procedimiento de polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

**25.07.2006 US 459801**

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

**20.03.2020**

73 Titular/es:

**FINA TECHNOLOGY, INC. (100.0%)  
P.O. Box 674412  
Houston, TX 77267-4412, US**

72 Inventor/es:

**MARIN, VLADIMIR y  
RAZAVI, ABBAS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 749 498 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

Composiciones catalíticas de fluorenilo y procedimiento de polimerización de olefinas

**Antecedentes****Campo técnico**

- 5 Esta descripción se refiere a sistemas catalíticos para la polimerización de olefinas. Más específicamente, esta descripción se refiere a sistemas catalíticos de metallocenos y a polímeros producidos a partir de los mismos.

**Antecedentes**

10 Los polímeros y copolímeros de olefinas tales como polietileno, polipropileno y etileno-propileno se pueden producir bajo diversas condiciones de polimerización y empleando diversos catalizadores de polimerización. En el caso de alfa olefinas de C<sub>3</sub> o superiores, el polímero resultante puede exhibir estereorregularidad. Por ejemplo, en el caso del propileno, un producto de polipropileno puede ser isotáctico en el que cada grupo metilo unido a los átomos de carbono terciarios de la unidad monomérica sucesiva cae hacia el mismo lado de un plano hipotético a través de la cadena principal del polímero. El polipropileno también puede ser sindiotáctico en el que los grupos metilo unidos a los átomos de carbono terciarios de la unidad monomérica sucesiva están dispuestos como díadas racémicas. En otras palabras, 15 los grupos metilo en el polipropileno isotáctico caen hacia el mismo lado del esqueleto del polímero, mientras que en el polipropileno sindiotáctico los grupos metilo caen hacia los lados alternos de la cadena macromolecular del polímero. En ausencia de cualquier disposición regular de los grupos metilo con respecto a la cadena macromolecular del polímero, el polímero es atáctico. La estereorregularidad del producto polimérico afecta tanto a las propiedades físicas como a las mecánicas de dicho producto.

20 Los catalizadores de metalloceno de tipo fluorenilo son catalizadores eficaces en la polimerización de polímeros olefínicos tales como etileno, propileno y olefinas superiores u otros monómeros etilénicamente insaturados en homopolímeros o copolímeros. Los metallocenos de tipo fluorenilo se caracterizan generalmente por grupos de ciclopentadienilo y fluorenilo puenteados que sirven como ligando a un átomo metálico. Variando los sustituyentes o la posición de los sustituyentes en el grupo fluorenilo, grupo ciclopentadienilo o resto puente de un catalizador dado 25 de metalloceno de tipo fluorenilo puede producir polímeros que tienen propiedades físicas muy diferentes. Por ejemplo, un isómero de un catalizador de metalloceno de tipo fluorenilo puede producir polipropileno isotáctico, mientras que otro isómero del catalizador puede producir polipropileno sindiotáctico. Además, propiedades tales como el peso molecular y los puntos de fusión de la composición de polipropileno pueden variar y, como resultado, las propiedades mecánicas y la utilidad del polímero pueden variar. Alt, H., et al, J. Organomet. Chem. (1996), 518(1-2), 7-15, describe la polimerización sindioespecífica de propileno: complejos de metalloceno del tipo (C<sub>13</sub>H<sub>8-n</sub>R<sub>n</sub>CR'R"C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)MCl<sub>2</sub> (n = 0,2; R = alquilo, arilo, hal; R', R" = H, alquilo, arilo; M = Zr, Hf) con especial atención a los diferentes sustituyentes puente. Fierro, R., et al, J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry 32(1994), March, No. 4, 661-673) describe la polimerización de propileno sindioselectiva catalizada por *rac*-2,2-dimetilpropilideno (1-η<sup>5</sup>-ciclopentadienil)(1-η<sup>5</sup>-fluorenil)diclorozirconio.

35 Por lo tanto, existe una necesidad continua de catalizadores capaces de producir composiciones de polipropileno estereorregulares con diferentes propiedades físicas tales como el peso molecular y los puntos de fusión.

**Breve resumen de algunas de las realizaciones**

En la presente memoria se describe un procedimiento de polimerización de olefinas según las reivindicaciones, que comprende poner en contacto una o más olefinas y un componente catalizador en una zona de reacción en condiciones de reacción adecuadas para formar una poliolefina, en donde el componente catalizador se caracteriza por la fórmula:



en donde M comprende un metal, Q comprende un halógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo o combinaciones de los mismos, Cp comprende un grupo ciclopentadienilo como se define en la reivindicación 1, FI comprende un grupo fluorenilo, B es un grupo puente que puede caracterizarse por el fórmula general -YRH en la que Y comprende C y R comprende un grupo alquilo.

45 Lo anterior ha delineado de manera bastante amplia las características y ventajas técnicas de la presente descripción con el fin de que la descripción detallada de las realizaciones que siguen se pueda entender mejor. A continuación se describirán características y ventajas adicionales de las realizaciones que forman el objeto de las reivindicaciones de la descripción. Los expertos en la materia deben apreciar que la concepción y las realizaciones específicas descritas pueden utilizarse fácilmente como una base para modificar o diseñar otras estructuras para llevar a cabo los mismos propósitos de la presente descripción. Los expertos en la técnica también deben darse cuenta de que tales construcciones equivalentes no se apartan del alcance de la descripción como se establece en las reivindicaciones adjuntas.

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un gráfico de la actividad del catalizador frente a la concentración de etileno en la alimentación.

La Figura 2 es un gráfico del porcentaje de etileno en la alimentación frente a las temperaturas de fluidez en estado fundido para los polímeros producidos usando el Catalizador A.

La Figura 3 es un gráfico de la concentración de hidrógeno frente a la concentración de catalizador para el Catalizador E.

5 La Figura 4 es un gráfico de la actividad del catalizador frente al peso molecular del polímero para el Catalizador E.

La Figura 5 es un gráfico de la concentración de hidrógeno frente al peso molecular del polímero para el Catalizador E.

La Figura 6 es un gráfico de la concentración de etileno en la alimentación frente a la actividad del catalizador para el Catalizador E.

10 La Figura 7 es un gráfico de la concentración de etileno en la alimentación frente al peso molecular del polímero para polímeros producidos usando el Catalizador E.

La Figura 8 es un gráfico de la concentración de etileno en la alimentación frente a la concentración de etileno en la composición de copolímero para polímeros producidos usando el Catalizador E.

15 La Figura 9 es un gráfico de la temperatura de fusión comparativa del polipropileno isotáctico producido por varios catalizadores de metalloceno diferentes.

La Figura 10 es un gráfico del peso molecular comparativo del polipropileno isotáctico producido por varios catalizadores de metalloceno diferentes.

La Figura 11 es un gráfico del peso molecular comparativo de un copolímero al azar de etileno/propileno producido por varios catalizadores de metalloceno diferentes.

20 La Figura 12 es un gráfico de las temperaturas de fusión comparativas de un copolímero al azar de etileno/propileno producido por varios catalizadores de metalloceno diferentes.

La Figura 13 es un gráfico de la concentración de etileno en la alimentación frente a la actividad del catalizador para un copolímero al azar de etileno/propileno producido usando el Catalizador H.

25 La Figura 14 es un gráfico de la concentración de etileno en la alimentación frente al peso molecular del polímero para un copolímero al azar de etileno/propileno producido usando el Catalizador H.

La figura 15 es un gráfico de la concentración de etileno en la alimentación frente a la temperatura de fusión del polímero para un copolímero de etileno/propileno al azar producido usando el Catalizador H.

30 La Figura 16 es un gráfico de la concentración de etileno en la alimentación frente al porcentaje de compuestos solubles en xileno de la composición de polímero para un copolímero al azar de etileno/propileno producido usando el Catalizador H.

La Figura 17 es un gráfico del efecto de la concentración de hidrógeno en los puntos de fusión de los polímeros producidos usando el Catalizador K.

La Figura 18 es un gráfico del efecto de la concentración de hidrógeno en el flujo en estado fundido del polímero producido usando el Catalizador K.

35 La Figura 19 es un gráfico de la concentración de etileno en la alimentación frente a la actividad del catalizador para un copolímero al azar de etileno/propileno producido usando el Catalizador K.

La Figura 20 es un gráfico de la concentración de etileno en la alimentación frente al flujo en estado fundido de la composición polimérica para un copolímero al azar de etileno/propileno producido usando el Catalizador K.

40 La Figura 21 es un gráfico de la concentración de etileno en la composición polimérica frente a la temperatura de fusión del polímero para un copolímero al azar de etileno/propileno producido usando el Catalizador K.

La Figura 22 es un gráfico de la concentración de etileno en la alimentación frente a la concentración de etileno en la composición polimérica para un copolímero al azar de etileno/propileno producido usando el catalizador K.

#### **Descripción detallada de las realizaciones**

45 El término "actividad" se refiere en general al peso del producto producido por peso del catalizador usado en un proceso por hora de reacción en un conjunto estándar de condiciones (por ejemplo, gramos de producto/gramo de catalizador/h).

El término "sustituido" se refiere a un átomo, radical o grupo que reemplaza al hidrógeno en un compuesto químico.

El término "polimerización homogénea" se refiere a la polimerización por contacto con un catalizador que está presente dentro del sistema de reacción en la misma fase que los reactivos (por ej., un catalizador en solución dentro de una reacción en fase líquida).

5 El término "tacticidad" se refiere a la disposición de los grupos colgantes en un polímero. Por ejemplo, un polímero es "atáctico" cuando sus grupos colgantes están dispuestos de manera aleatoria en ambos lados de la cadena del polímero. En contraste, un polímero es "isotáctico" cuando todos sus grupos colgantes están dispuestos en el mismo lado de la cadena y "sindiotáctico" cuando sus grupos colgantes se alternan en lados opuestos de la cadena.

10 Como se usa en este documento, la "isotacticidad" se mide mediante espectroscopía de  $^{13}\text{C}$ -RMN usando péntadas meso y se expresa como porcentaje de péntadas meso (% mmmm). Como se usa en el presente documento, el término "péntadas meso" se refiere a grupos metilo sucesivos ubicados en el mismo lado de la cadena de polímero.

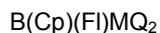
Como se usa en el presente documento, "distribución de peso molecular" es la relación del peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número ( $M_w/M_n$ ) de un polímero y también puede denominarse índice de polidispersidad.

15 Como se usa en este documento, la "temperatura de fusión" se mide mediante calorimetría de barrido diferencial usando una versión modificada de la norma ASTM D 3418-99. Específicamente, para una muestra que pesa entre 5 y 10 g, las siguientes condiciones de ensayo estándar implicaron calentar la muestra de 50°C a 210°C para borrar el historial térmico de la muestra, seguido por mantener la muestra a 210°C durante 5 minutos. La muestra se enfría luego a 50°C para inducir la recristalización y posteriormente se somete a una segunda fusión en el intervalo de temperatura de 50°C a 190°C. Por cada uno de estos cambios de temperatura, la temperatura se eleva a una velocidad de 10 °C/min.

20 En el presente documento se describen catalizadores y sistemas catalíticos para la polimerización de olefinas como se define en las reivindicaciones. Un sistema catalítico en el presente documento se refiere a uno o más agentes químicos, que operan en concierto para aumentar la velocidad de una reacción. Dicho sistema catalítico puede comprender un catalizador de metaloceno. Los catalizadores de metaloceno se pueden caracterizar generalmente como compuestos de coordinación que incorporan uno o más grupos ciclopentadienilo (Cp) (que pueden estar sustituidos o no sustituidos, siendo cada sustitución igual o diferente) coordinados con un metal de transición a través de enlaces  $\pi$ .

25 Un catalizador para usar en la polimerización de olefinas como se define en las reivindicaciones comprende al menos un ligando de ciclopentadienilo, al menos un ligando de fluorenilo, al menos un ligando puente y al menos un metal. En el presente documento, estos catalizadores se denominan colectivamente catalizadores de fluorenil-metaloceno (FMC). Cada uno de los componentes de los FMC se describirá con más detalle en este documento. Los FMC pueden usarse junto con uno o más cocatalizadores para producir un sistema catalítico que efectúa la polimerización de olefinas, tales como alfa-olefinas, para producir homopolímeros o copolímeros de dichas olefinas. Los catalizadores descritos pueden emplearse en la producción de productos poliméricos estereorregulares tales como polipropileno isotáctico.

35 Un FMC para la polimerización de olefinas como se define en la reivindicación 1 está representado por la fórmula general:

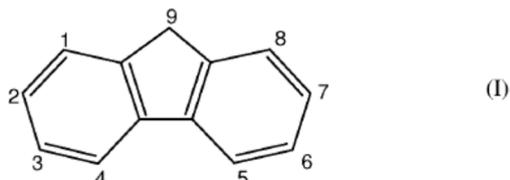


40 en donde M comprende un metal, Q comprende un halógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, o combinaciones de los mismos, Cp comprende un grupo ciclopentadienilo como se define en la reivindicación 1, Fl es un grupo fluorenilo, B es un grupo puente estructural entre Cp y Fl como se define en la reivindicación 1 que imparte estereorrigidez a dicho catalizador. En algunas realizaciones, B, Q, Fl o cualquier combinación de los mismos puede estar sustituido. En otras realizaciones, B, Q, Fl o cualquier combinación de los mismos puede estar no sustituido como se describirá en detalle más adelante en el presente documento.

45 Un FMC para la polimerización de olefinas comprende un grupo ciclopentadienilo (Cp) como se define en las reivindicaciones. El Cp está sustituido. En realizaciones en las que el grupo Cp está sustituido, el grupo Cp puede tener cualquier número y/o colocación de grupos sustituyentes capaces de producir el producto polimérico deseado. A menos que se especifique lo contrario, los sustituyentes en el Cp pueden comprender un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos o cualquier derivado sustituido de los mismos, que incluyen pero no se limitan a, un haluro, un alcóxido o un derivado sustituido con amida de los mismos; uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. Los ejemplos de grupos alifáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo alquino, un grupo alcadieno, un grupo cíclico, e incluye todos los análogos o derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados y lineales de los mismos, que en cada caso tienen de uno a 20 átomos de carbono. Por lo tanto, los grupos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como parafinas y alquenos. Los grupos sustituyentes Cp pueden ser los mismos o diferentes y pueden incluir radicales hidrógeno, alquenos (por ej., metilo, etilo, propilo, butilo (por ej., terc-butilo), pentilo, hexilo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo, terc-butilfenilo, clorobencilo, dimetilfosfina y metilfenilfosfina), alquenos (p. ej., 3-butenilo,

2-propenilo y 5-hexenilo), alquinilos, cicloalquilos (p. ej., ciclopentilo y ciclohexilo), arilos (p. ej., trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo, acilos, aroilos, tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo y bromometildimetilgermilo), alcoxis (por ej., metoxi, etoxi, propoxi y fenoxi), ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas (por ej., dimetilamina y difenilamina), alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbomoilos, alquil- y dialquilcarbomoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, radicales organometaloideos (por ej., dimetilboro), radicales del Grupo 15 y del Grupo 16 (por ej., sulfuro de metilo y sulfuro de etilo) y combinaciones de los mismos, por ejemplo. Según la invención, el grupo Cp del catalizador utilizado en la polimerización está monosustituido en la posición 3 con un grupo terc-butilo. El grupo Cp puede o no tener una sustitución adicional.

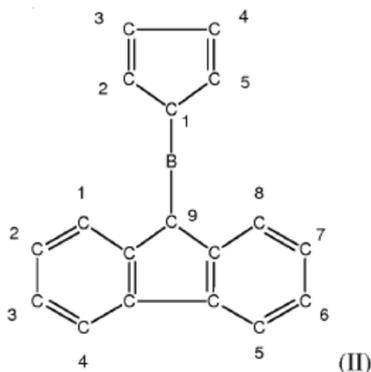
Un FMC para la polimerización de olefinas comprende un grupo fluorenilo (FI). Los grupos fluorenilo pueden caracterizarse por la fórmula química y el esquema de numeración indicado en la Fórmula (I):



En este esquema de numeración, 9 indica el átomo de carbono cabeza de puente. Los átomos de carbono restantes disponibles para aceptar sustituyentes se indican mediante los números 1-4 en un grupo fenilo del ligando, y los números 5-8 en el otro grupo fenilo del ligando fluorenilo.

En una realización, el grupo FI no está sustituido, alternativamente el grupo FI está sustituido. En realizaciones en las que el grupo FI está sustituido, el grupo FI puede tener cualquier número y/o colocación de grupos sustituyentes capaces de producir el producto polimérico deseado. A menos que se especifique lo contrario, los sustituyentes en el FI pueden comprender un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos; cualquier derivado sustituido de los mismos, que incluyen pero no se limitan a, un haluro, un alcóxido o un derivado sustituido con amida de los mismos; uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; o hidrógeno. Los ejemplos de grupos alifáticos, en cada caso, incluyen, pero no se limitan a, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo alquino, un grupo alcadieno, un grupo cíclico, e incluye todos los grupos análogos o derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados y lineales de los mismos, que en cada caso tienen de uno a 20 átomos de carbono. Por lo tanto, los grupos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarbilos tales como parafinas y alquenos. Los grupos sustituyentes FI pueden ser los mismos o diferentes y pueden incluir radicales de hidrógeno, alquilos (por ej., metilo, etilo, propilo, butilo (por ej., terc-butilo), pentilo, hexilo, fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo, terc-butilfenilo, clorobencilo, dimetilfosfina y metilfenilfosfina), alquenos (p. ej., 3-butenilo, 2-propenilo y 5-hexenilo), alquinilos, cicloalquilos (p. ej., ciclopentilo y ciclohexilo), arilo (por ej., trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo, acilos, aroilos, tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo y bromometildimetilgermilo), alcoxis (por ej., metoxi, etoxi, propoxi y fenoxi), ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas (por ej., dimetilamina y difenilamina), alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbomoilos, alquil- y dialquilcarbomoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos, radicales organometaloideos (por ej., dimetilboro), radicales del Grupo 15 y del Grupo 16 (por ej., sulfuro de metilo y sulfuro de etilo) y combinaciones de los mismos, por ejemplo. En una realización, el grupo FI está disustituido simétricamente en las posiciones 3,6, alternativamente en las posiciones 2,7. En tales realizaciones, los sustituyentes pueden ser un grupo alquilo, un grupo arilo o combinaciones de los mismos. En una realización, el grupo FI está disustituido en las posiciones 3 y 6 con grupos terc-butilo. En otra realización, el grupo FI está disustituido en las posiciones 2 y 7 con grupos terc-butilo.

En una realización, un catalizador para la polimerización de olefinas comprende un ligando (Y) que puede estar representado por la fórmula química (II) a continuación:



en donde un grupo Cp y un grupo FI están estructuralmente unidos a través de un grupo (B) puente como se define en las reivindicaciones.

El grupo Cp y el grupo Fl pueden ser del tipo descrito anteriormente en este documento. B es un grupo puente que puede caracterizarse por la fórmula general - YRH en la que Y comprende C y R comprende un grupo alquilo.

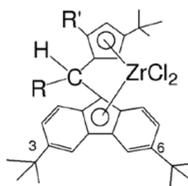
5 Un FMC para la polimerización de olefinas comprende un metal (M). El átomo metálico "M" del FMC, como se describe a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, puede comprender átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo de los lantánidos, alternativamente átomos de los Grupos 3 a 10, alternativamente Se, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir o Ni. Alternativamente, M comprende zirconio, hafnio o titanio. Alternativamente, M comprende zirconio.

10 El estado de oxidación del átomo metálico "M" puede variar de 0 a +7 o es +1, +2, +3, +4 o +5, por ejemplo. Los grupos unidos al átomo metálico "M" se han designado en este documento como Q y están presentes en un número tal que los compuestos descritos en este documento son eléctricamente neutros, a menos que se indique lo contrario. En una realización, Q comprende un grupo alquilo, un grupo arilo o un haluro, alternativamente Q comprende un haluro.

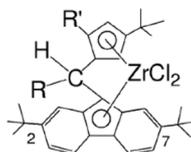
Un sistema catalítico para la polimerización de olefinas comprende un FMC. El FMC comprende un grupo Cp, un grupo Fl, un grupo puente y un metal.

15 En una realización, un FMC para la polimerización de olefinas puede ser un complejo de metalloceno de zirconio representado por las fórmulas químicas IV, VI, VIII dadas en la Tabla 1 en donde R puede ser un grupo alquilo, y R' puede comprender un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo arilo, o combinaciones de los mismos.

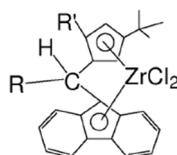
Tabla 1



IV



VI



VIII

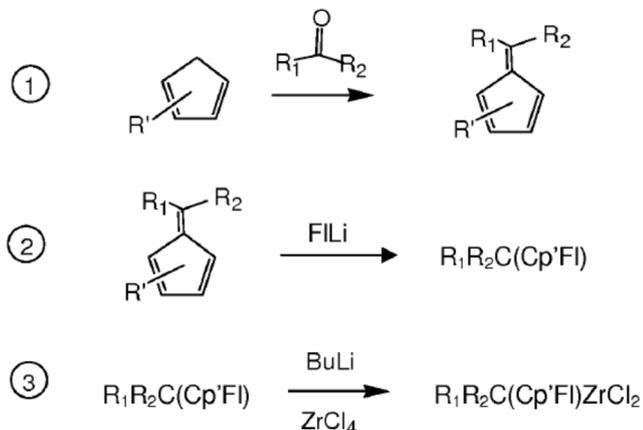
20 Los FMC de esta descripción pueden estar soportados o no. Los materiales soporte típicos pueden incluir talco, óxidos inorgánicos, arcillas y minerales arcillosos, compuestos estratificados de intercambio iónico, compuestos de tierra de diatomeas, zeolitas o un material soporte resinoso, tales como una poliolefina, por ejemplo.

25 Los óxidos inorgánicos específicos incluyen, sin limitación, sílice, alúmina, magnesia, titania y zirconia, por ejemplo. Los óxidos inorgánicos utilizados como materiales soporte pueden tener un tamaño medio de partícula de 30 micrómetros a 600 micrómetros o de 30 micrómetros a 100 micrómetros, un área específica de 50 m<sup>2</sup>/g a 1000 m<sup>2</sup>/g o 100 m<sup>2</sup>/g a 400 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0,5 cc/g a 3,5 cc/g o de 0,5 cc/g a 2 cc/g, por ejemplo.

Los métodos para soportar catalizadores de metallocenos son generalmente conocidos en la técnica y dichos métodos se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.643.847, 6.143.686, 6.228.795.

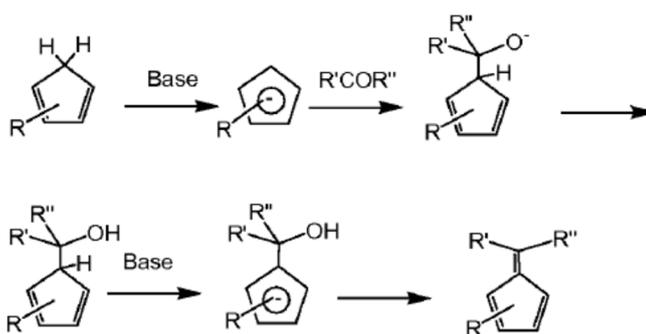
30 En una realización, la síntesis de catalizadores del tipo descrito en este documento puede llevarse a cabo por cualquier medio conocido por un experto en la técnica. Alternativamente, los catalizadores pueden sintetizarse de acuerdo con una metodología que comprende la preparación de fulvenos, la preparación del ligandos puente y la metalación, como se muestra en el Esquema I.

Esquema I



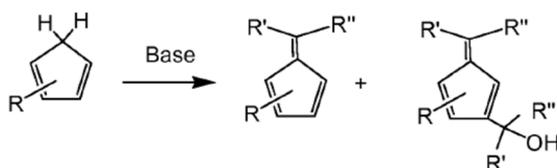
5 El primer paso en el esquema implica la síntesis de fulvenos. La síntesis de fulvenos es una condensación catalizada por bases de ciclopentadienos (o sus derivados) con aldehídos y cetonas. El agente de condensación básico puede ser un hidróxido de metal alcalino, un alcóxido o una amina, y sirve tanto para formar el ion ciclopentadienuro, que efectúa el ataque nucleófilo del átomo de carbonilo, como para catalizar la deshidratación del intermedio como se muestra en el Esquema II.

Esquema II



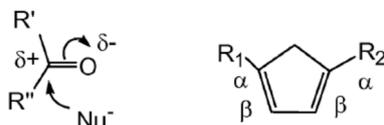
10 Como entiende un experto en la técnica, el rendimiento de la síntesis de fulvenos depende de muchos factores, que incluyen las condiciones de reacción, por ejemplo el rendimiento de reacción puede variar dependiendo del tipo y la concentración de la base utilizada o de la temperatura de reacción. Algunas reacciones secundarias pueden ocurrir durante una formación fulvenos, que disminuyen el rendimiento del producto final y requieren etapas de purificación adicionales. Uno de tales productos secundarios es fulveno-metanol, cuya formación se representa en el Esquema III:

15 Esquema III



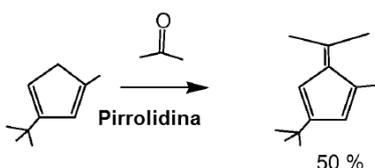
20 Además, los ciclopentadienos y los aldehídos/cetonas ejercen efectos estéricos y electrónicos que influyen en el rendimiento del producto en las reacciones de formación de fulvenos. Como sabe un experto en la técnica, una regla general de adición nucleofílica a grupos carbonilo es que los grupos donantes de electrones, que pueden ser los sustituyentes designados por R' y R'' en el Esquema III, aumentan la velocidad de reacción en comparación con una reacción llevada a cabo con grupos atradores de electrones como los sustituyentes. Sin desear estar limitados por la teoría, la reacción de la base con un aldehído puede transcurrir más rápido que la reacción de una base con una cetona basada en factores estéricos. En consecuencia, los sustituyentes voluminosos en los ciclopentadienos (especialmente en los carbonos alfa adyacentes a los átomos de carbono de los grupos metileno) pueden disminuir drásticamente o abolir por completo la capacidad de formar un fulveno, Esquema IV.

Esquema IV



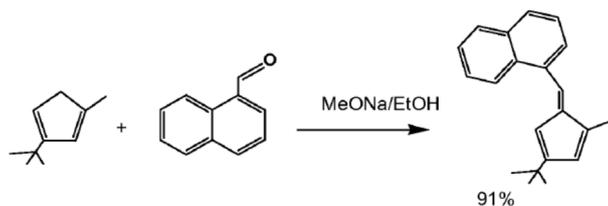
- 5 En una realización, la síntesis del catalizador puede comenzar con la formación de un fulveno tal como, por ejemplo, 6-(1-naftil)-3-terc-butil-5-metil-fulveno y fulvenos relacionados. Un método para la síntesis de un fulveno implica, por ejemplo, la reacción de metil-terc-butil-ciclopentadieno con acetona en solución de metanol en presencia de pirrolidina. La reacción puede dar como resultado 6,6-dimetil-metil-butil-fulveno con un rendimiento del 50% y dura varios días para que se produzca la reacción. Esta reacción se representa en el esquema V.

Esquema V



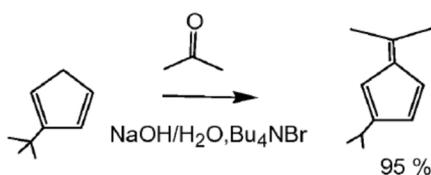
- 10 En una realización, se puede preparar un fulveno sustituido con arilo mediante la reacción de una base fuerte tal como metóxido de sodio como se muestra en el Esquema VI.

Esquema VI



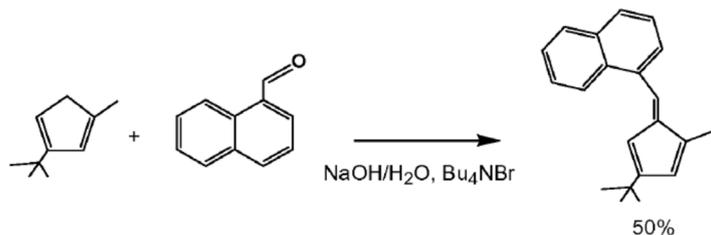
- 15 Alternativamente, los fulvenos pueden producirse mediante una reacción de transferencia de fase (PTR). Los expertos en la técnica conocen tales PTR. Por ejemplo, como se muestra en el Esquema VII, la reacción de terc-butil-ciclopentadieno con acetona en presencia de NaOH y Bu<sub>4</sub>NBr como un catalizador de PTR da como resultado el fulveno correspondiente con un rendimiento del 95%.

Esquema VII



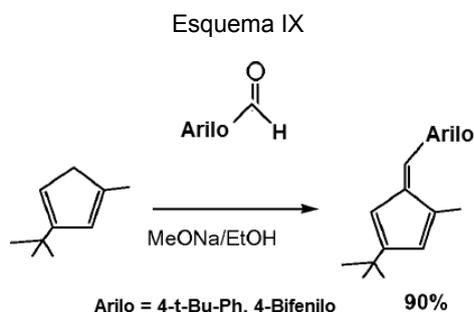
- 20 La reacción de metil-terc-butil-ciclopentadieno con 1-naftaldehído en presencia de NaOH y Bu<sub>4</sub>NBr dio como resultado el correspondiente fulveno con un rendimiento de 50%, Esquema VIII.

Esquema VIII



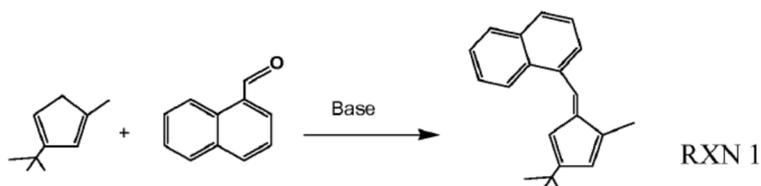
- 25 En una realización, las metodologías de preparación de fulvenos descritas en el presente documento que usan metóxido de sodio como base pueden aplicarse para la síntesis de diferentes fulvenos. Por ejemplo, los fulvenos

sustituidos con arilo (arilo = fenil-but, bifenilo), como se muestra en el Esquema IX, pueden prepararse usando esta metodología con un rendimiento superior al 80%, alternativamente superior al 90%, alternativamente superior al 98%.

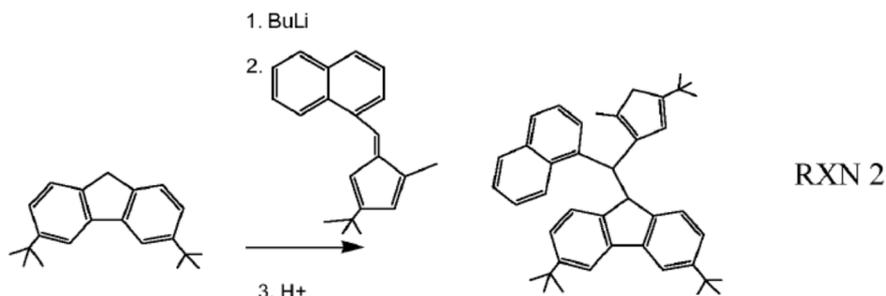


- 5 El procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización del tipo descrito en este documento puede ejemplificarse mediante la preparación del FMC de (1-naftil)[(3-butil-5-metil-ciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-fluorenil)]metano zirconio dicloruro utilizando el procedimiento de tres etapas descrito en las reacciones RXNs 1-3.

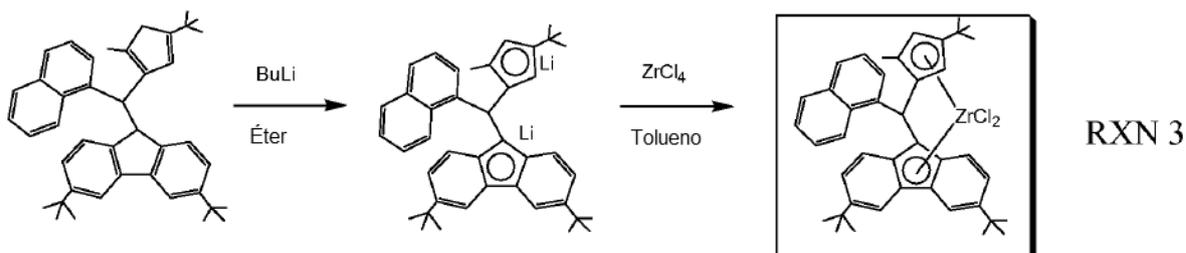
En la primera reacción, RXN1, la preparación de un fulveno se realizó mediante la reacción de metil-terc-butil-ciclopentadieno con 1-naftaldehído en presencia de una base, metóxido de sodio.



- 10 La adición del ligando puente se realizó por reacción de la sal de litio de 3,6-di-t-butil-fluoreno con 6-(1-naftil)-3-terc-butil-5-metil-fulveno en solución de éter, RXN 2. Específicamente, el tratamiento del grupo fluorenilo con butil-litio da como resultado un intermedio en el que el Li está sustituido en la posición 9 del grupo fluorenilo que luego reacciona más para sustituir el fulveno en esa posición y formar el ligando puenteado.



- 15 Finalmente, el complejo se metaliza, RXN 3, por doble desprotonación del ligando con 2 equivalentes de n-butil-litio en éter y la posterior reacción de la sal de dilitio con  $ZrCl_4$  en tolueno proporcionando el FMC, (1-naftil)[(3-butil-5-metilciclopentadienil)(3,6-di-terc-butil-fluorenil)]metano zirconio dicloruro.



- 20 En una realización, la preparación de un fulveno como se describe en el presente documento puede dar como resultado un rendimiento del 60% al 99%, alternativamente del 70% al 95%, alternativamente del 80% al 95%. En una realización, la formación de un grupo Cp y Fl puenteado a través de la metodología descrita en el presente documento puede dar como resultado un rendimiento del 50% al 95%, alternativamente del 60% al 90%, alternativamente del 60%

al 95%. En una realización, la formación de un FMC del tipo descrito en la presente memoria mediante la metalación de un ligando FI, Cp puenteado puede dar como resultado un rendimiento del 60% al 90%, alternativamente del 50% al 90%, alternativamente del 40% al 90%.

5 Los ligandos producidos por reacciones de acuerdo con la presente descripción se preparan por medio de un procedimiento muy simple y eficiente, que emplea materiales de partida económicos y comprende etapas de reacción individuales que tienen un alto rendimiento. Además, este procedimiento no requiere procedimientos de purificación laboriosos y que requieren mucho tiempo, y por lo tanto es particularmente adecuado para la producción a gran escala.

10 En una realización, un sistema catalítico para la polimerización de olefinas comprende un cocatalizador. Al emplear los componentes catalizadores de la presente descripción (es decir, FMC) en procedimientos de polimerización, se pueden usar junto con un cocatalizador activante. Los cocatalizadores de activación adecuados pueden tomar la forma de cocatalizadores que se emplean comúnmente en reacciones de polimerización catalizadas por metallocenos. Por lo tanto, el cocatalizador activante puede tomar la forma de un cocatalizador de aluminio tal como, por ejemplo y sin limitación, cocatalizadores de alumoxanos. Los cocatalizadores de alumoxanos también se denominan aluminóxanos u óxidos de polihidrocarbilo-aluminio. Tales compuestos incluyen compuestos oligoméricos o poliméricos que tienen  
15 unidades repetidas como se indica por la fórmula química mostrada en la fórmula X:



20 donde R es un grupo alquilo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono. Los alumoxanos son bien conocidos en la técnica y generalmente se preparan haciendo reaccionar un compuesto de organoaluminio con agua, aunque los expertos en la técnica conocen otras rutas sintéticas. Los alumoxanos pueden ser polímeros lineales o pueden ser cíclicos, como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 4.404.344. Por lo tanto, el alumoxano es un oxicompuento de aluminio oligomérico o polimérico que contiene cadenas de átomos alternos de aluminio y oxígeno, por lo que el aluminio lleva un sustituyente, tal como un grupo alquilo.

25 La estructura de los alumoxanos lineales y cíclicos generalmente se cree que está representada por la fórmula general  $-(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_m$  para un alumoxano cíclico, y  $\text{R}_2\text{Al}-\text{O}-(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_m-\text{AlR}_2$  para un compuesto lineal en el que cada R puede comprender independientemente un hidrocarbilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ , alternativamente, un grupo alquilo, un haluro o combinaciones de los mismos y m es un número entero que varía de 1 a 50, alternativamente m es 4. También existen alumoxanos en la configuración de jaula o compuestos tipo racimo.

30 Los alumoxanos son típicamente los productos de reacción del agua y un alquil-aluminio, que además de un grupo alquilo puede contener grupos haluro o alcóxido. La reacción de varios compuestos de alquil-aluminio diferentes, tales como, por ejemplo, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio, con agua produce los llamados alumoxanos modificados o mixtos. Ejemplos de alumoxanos adecuados para usar en esta descripción son metilalumoxano y metilalumoxano modificado con cantidades menores de otros grupos alquilo superiores tales como isobutilo. Los alumoxanos generalmente contienen cantidades menores a sustanciales de los compuestos de alquil-aluminio de partida. En una  
35 realización, el cocatalizador comprende poli(óxido de metilaluminio), que puede prepararse a partir de trimetilaluminio o tri-isobutilaluminio. El poli(óxido de metilaluminio) también puede denominarse poli(óxido de isobutilaluminio).

40 El cocatalizador de alquil-alumoxano y el FMC de transición se emplean en cualquier cantidad adecuada para proporcionar un catalizador de polimerización de olefinas. Las relaciones molares adecuadas de aluminio:FMC están dentro del intervalo de 10:1 a 20.000:1 alternativamente, dentro del intervalo de 50:1 a 10.000:1, alternativamente, dentro del intervalo de 100:1 a 5.000:1. Normalmente, el componente FMC y el alumoxano, u otro cocatalizador activante como se describe a continuación, se mezclan antes de la introducción en el reactor de polimerización en un modo de operación tal como se describe en la patente de EE.UU. N° 4.767.735. Otros cocatalizadores activantes adecuados que se pueden usar incluyen aquellos catalizadores que funcionan para formar un catión catalizador con un anión que comprende uno o más átomos de boro. A modo de ejemplo, el cocatalizador activante puede tomar la forma de trifenilcarbenio tetraquis(pentafluorofenil)boronato como se describe en la patente de EE.UU. No. 5.155.080.  
45 Como se describe allí, el cocatalizador activante produce un anión que funciona como un anión estabilizante en un sistema catalítico tipo metal de transición. Los aniones no coordinantes adecuados incluyen  $[\text{W}(\text{PhF}_5)]^-$ ,  $[\text{Mo}(\text{PhF}_5)]^-$  (en donde  $\text{PhF}_5$  es pentafluorofenilo),  $[\text{ClO}_4]^-$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_6]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{SbR}_6]^-$  y/o  $[\text{AlR}_4]^-$  (en donde cada R es independientemente  $\text{C}_1$ , un grupo alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  tal como un grupo metilo, un grupo arilo, por ej. un grupo fenilo o fenilo sustituido, un grupo arilo fluorado o combinaciones de los mismos). Para una descripción adicional de tales cocatalizadores activantes, se hace referencia a la patente de EE.UU. No. 5.155.080 anteriormente mencionada.  
50 Además, otros cocatalizadores activantes que son adecuados para su uso en la presente descripción incluyen aquellos catalizadores que están soportados sobre soportes de sílice fluorada. Dichos catalizadores pueden contener MAO, alternativamente tales catalizadores pueden no contener MAO.

55 Además del uso de un cocatalizador activante, la reacción de polimerización se puede llevar a cabo en presencia de un agente eliminador o un cocatalizador de polimerización que se agrega al reactor de polimerización junto con el componente catalítico y el cocatalizador activante. Estos agentes de eliminación pueden caracterizarse en general como compuestos organometálicos de metales de los Grupos 1A, 2A y 3B de la Tabla Periódica de los Elementos.

Como cuestión práctica, los compuestos de organoaluminio se usan normalmente como cocatalizadores en reacciones de polimerización. Ejemplos específicos incluyen trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, hidruro de dietilaluminio. Los cocatalizadores de eliminación normalmente empleados pueden incluir metilalumoxano (MAO), trietilaluminio (TEAL), tri-isobutilaluminio (TIBAL) o combinaciones de los mismos.

- 5 Los activantes pueden o no estar asociados o unidos a un soporte, ya sea en asociación con el catalizador (por ej., FMC) o separados del componente catalizador, como es descrito por Gregory G. Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1347-1374 (2000).

10 Como se indica en otra parte del presente documento, los sistemas catalíticos que comprenden un FMC del tipo descrito en el presente documento pueden usarse para catalizar la polimerización de alfa-olefinas. Una vez que se prepara el sistema catalizador, como se describió anteriormente y/o como conoce un experto en la técnica, se pueden llevar a cabo una variedad de procedimientos usando el sistema catalizador. El equipamiento, las condiciones de proceso, los reactivos, aditivos y otros materiales utilizados en los procedimientos de polimerización variarán en un procedimiento dado, dependiendo de la composición deseada y las propiedades del polímero que se está formando.

15 En ciertas realizaciones, los procedimientos antes descritos incluyen generalmente monómeros de polimerización tipo olefinas. Los monómeros tipo olefinas pueden incluir monómeros tipo olefina de C<sub>2</sub> a C<sub>30</sub>, o monómeros tipo olefina de C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub> (por ej., etileno, propileno, buteno, penteno, metilpenteno, hexeno, octeno y deceno), por ejemplo. Otros monómeros incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas de C<sub>4</sub> a C<sub>18</sub>, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros vinílicos y olefinas cíclicas, por ejemplo. Ejemplos no limitantes de otros monómeros pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estireno, estireno sustituido con alquilo, etilideno norborneno, dicitlopentadieno y ciclopenteno, por ejemplo. El polímero formado puede incluir homopolímeros, copolímeros o terpolímeros, por ejemplo.

20 La polimerización de olefinas se puede llevar a cabo usando procedimientos en fase solución, fase gaseosa, fase de suspensión, fase de masa, de alta presión o combinaciones de los mismos, por ejemplo. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 5.525.678, 6.420.580, 6.380.328, 6.359.072, 6.346.586, 6.340.730, 6.339.134, 6.300.436, 6.274.684, 6.271.323, 6.248.845, 6.245.868, 6.245.705, 6.242.545, 6.211.105, 6.207.606, 6.180.735 y 6.147.173.

25 Ejemplos de procedimientos en solución se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555.

30 Un ejemplo de un procedimiento de polimerización en fase gaseosa incluye un sistema de ciclo continuo, en el que una corriente de gas recirculante (también conocida como corriente de reciclaje o medio de fluidización) se calienta en un reactor mediante el calor de polimerización. El calor se elimina de la corriente de gas recirculante en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. La corriente de gas recirculante que contiene uno o más monómeros puede ciclarse continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente de gas recirculante generalmente se retira del lecho fluidizado y se recicla nuevamente al reactor. Simultáneamente, el producto polímero se puede retirar del reactor y se puede agregar monómero nuevo para reemplazar al monómero polimerizado.

35 La presión del reactor en un procedimiento de fase gaseosa puede variar de 689,476 kPa (100 psig) a 3447,38 kPa (500 psig), o de 1378,95 kPa (200 psig) a 2757,9 kPa (400 psig) o de 1723,69 kPa (250 psig) a 2413,17 kPa (350 psig), por ejemplo. En un procedimiento en fase gaseosa, la temperatura del reactor puede variar de 30°C a 120°C, o de 60°C a 115°C, o de 70°C a 110°C o de 70°C a 95°C, por ejemplo. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.456.471, 5.462.999, 5.616.661, 5.627.242, 5.665.818, 5.677.375 y 5.668.228.

40 Los procedimientos en fase de suspensión generalmente incluyen la formación de una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio de polimerización líquido, al que se agregan monómeros y opcionalmente hidrógeno, junto con catalizador. La suspensión (que puede incluir diluyentes) puede retirarse de manera intermitente o continua del reactor, donde los componentes volátiles pueden separarse del polímero y reciclarse, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente licuado empleado en el medio de polimerización puede incluir un alcano de C<sub>3</sub> a C<sub>7</sub> (por ej., hexano o isobuteno), por ejemplo. El medio empleado es generalmente líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Un procedimiento en fase de masa es similar al de un procedimiento en suspensión. Sin embargo, un procedimiento puede ser un procedimiento en masa, un procedimiento en suspensión o un procedimiento en masa en suspensión, por ejemplo.

45 Como se indicó previamente, se puede agregar hidrógeno al procedimiento por una variedad de razones. Por ejemplo, se puede agregar hidrógeno para aumentar el flujo en estado fundido del polímero resultante, para aumentar la actividad del catalizador o, para el control del peso molecular del polímero resultante. En una realización, el hidrógeno puede estar presente en la mezcla de reacción en una cantidad de 0 a 400 ppm, alternativamente de 5 ppm a 200 ppm, alternativamente de 10 ppm a 150 ppm.

50 En una realización, la polimerización realizada es una copolimerización de monómeros tipo alfa-olefinas. Alternativamente, el procedimiento de polimerización es la copolimerización de etileno con un segundo monómero tipo alfa-olefina. En tales realizaciones, el etileno puede estar presente en la alimentación en una cantidad de 0 a 90% en

peso. %, alternativamente de 0,5% en peso a 50% en peso, alternativamente de 0,5% en peso a 10% en peso.

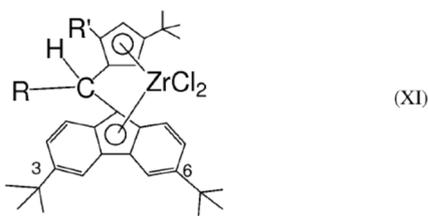
En una realización específica, un procedimiento en suspensión o un procedimiento en masa puede llevarse a cabo continuamente en uno o más reactores de bucle. El catalizador, como suspensión o como polvo seco que fluye libremente, puede inyectarse regularmente en el circuito del reactor, que puede llenarse con una suspensión circulante de partículas de polímero en crecimiento en un diluyente, por ejemplo. El reactor de bucle puede mantenerse a una presión de 27 bar a 45 bar y a una temperatura de 38°C a 121°C, por ejemplo. El calor de reacción puede eliminarse a través de la pared del bucle mediante cualquier método conocido por un experto en la técnica, tal como a través de una tubería de doble camisa.

Alternativamente, pueden usarse otros tipos de procedimientos de polimerización, tales como reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos, por ejemplo. Tras la retirada del reactor, el polímero puede pasarse a un sistema de recuperación de polímero para su posterior procesamiento, tal como mediante la adición de aditivos y/o extrusión, por ejemplo.

En una realización, los FMC y los sistemas catalíticos que comprenden los FMC descritos se emplean en la producción de composiciones poliméricas estereorregulares que tienen una combinación deseada de propiedades físicas tales como peso molecular, temperatura de fusión y tacticidad. En una realización, los FMC y los sistemas catalíticos que comprenden un FMC de esta descripción se usan en la producción de copolímeros de propileno con otra alfa-olefina. Alternativamente, los catalizadores y los sistemas catalíticos de esta descripción se usan en la producción de propileno isotáctico. En una realización, el polipropileno isotáctico puede tener un peso molecular de menos que 100.000 Daltons, alternativamente de 100.000 a 1.000.000 Daltons, alternativamente de 200.000 a 800.000 Daltons. En una realización, el polipropileno isotáctico puede tener una temperatura de fusión de 120°C a 161°C, alternativamente de 120°C a 145°C, alternativamente de 159°C a 161°C. El polipropileno isotáctico producido por el catalizador de esta descripción puede caracterizarse además por una alta tacticidad que varía de 97% a 99% mmmm, alternativamente de 96% a 99%, alternativamente de 95% a 99%. En una realización, los catalizadores y los sistemas catalíticos de esta descripción se usan en la producción de copolímeros de etileno con otro monómero tipo alfa-olefina tal como por ejemplo propileno. En tales realizaciones, el porcentaje de etileno en el producto copolímero puede variar de 0 a 80% en peso, alternativamente de 0,5% en peso a 50% en peso, alternativamente de 0,5% en peso a 30% en peso.

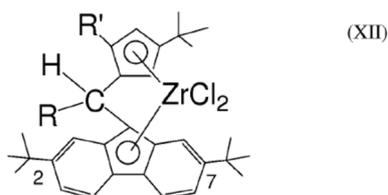
Las composiciones poliméricas producidas usando los catalizadores o sistemas catalíticos de esta descripción pueden ser útiles en aplicaciones conocidas por un experto en la técnica, tales como operaciones de formación (por ej., extrusión y coextrusión de películas, láminas, tuberías y fibras, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo rotativo). Las películas incluyen películas sopladas o moldeadas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, envases para aperitivos, bolsas de alta resistencia, sacos de supermercado, envases de alimentos horneados y congelados, envases médicos, revestimientos industriales y membranas, por ejemplo, en aplicaciones de contacto con alimentos y sin contacto con alimentos. Las fibras incluyen operaciones de hilado por fusión, hilado en solución y fibra soplada por fusión para usar en forma tejida o no tejida para hacer filtros, tejidos de pañales, prendas médicas y geotextiles, por ejemplo. Los artículos extruidos incluyen tubos médicos, revestimientos de cables y alambres, geomembranas y revestimientos de estanques, por ejemplo. Los artículos moldeados incluyen construcciones de una o múltiples capas en forma de botellas, depósitos, artículos con huecos grandes, recipientes de comida rígidos y juguetes, por ejemplo.

Los sistemas catalíticos que comprenden los FMC de esta descripción pueden producir polipropileno isotáctico con una combinación deseada de propiedades físicas. En una realización, el polipropileno isotáctico puede caracterizarse por un peso molecular de 400.000 a 1.000.000 de Daltons, una temperatura de fusión de 159°C a 161°C y una tacticidad de 97% a 99% mmmm. Los catalizadores útiles para la producción de polipropileno isotáctico de este tipo pueden caracterizarse por la fórmula general XI:



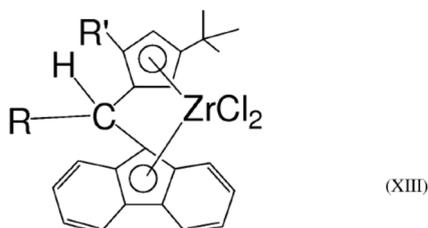
donde R' comprende H o Me y R comprende Me.

En una realización alternativa, el polipropileno isotáctico producido usando los sistemas catalíticos que comprenden los FMC de esta descripción puede caracterizarse por un peso molecular de 100.000 a 1.000.000 Daltons y una temperatura de fusión de 120°C a 145°C. Los catalizadores útiles para la producción de polipropileno isotáctico de este tipo pueden caracterizarse por la fórmula general XII:



donde R' comprende H o Me y R comprende Me.

Alternativamente, el polipropileno isotáctico producido usando los sistemas catalíticos que comprenden los FMC de esta descripción puede caracterizarse por un peso molecular de menos que 100.000 Daltons y una temperatura de fusión de 120°C a 145°C. Los catalizadores útiles para la producción de polipropileno isotáctico de este tipo pueden caracterizarse por la fórmula general XIII:



donde R' comprende H o Me y R comprende Me.

Los catalizadores de la presente descripción pueden usarse ventajosamente en la polimerización de propileno para producir polipropilenos isotácticos que tienen una combinación deseada de propiedades físicas. Las características deseadas de los catalizadores de la presente descripción se deben a una combinación única de parámetros estructurales de los catalizadores y sustituciones de los anillos de ciclopentadienilo y fluorenilo. Además, los catalizadores de la presente descripción se pueden usar en la copolimerización de propileno con olefinas, p. ej. etileno para producir copolímeros al azar o de impacto con bajos índices de fluidez de la masa fundida.

## 15 Ejemplos

### Ejemplo 1

Se sintetizó el catalizador (1-naftil)-[(5-metil-3-terc-butil)3,6-di-terc-butil-(fluorenil)]metano zirconio dicloruro, en lo sucesivo denominado Catalizador A. La síntesis comenzó con la preparación de un fulveno, 6-(1-naftil)-5-metil-3-terc-butil-fulveno como sigue: a una solución de metil-terc-butilciclopentadieno (4,35 g, 32,0 mmoles) y 1-naftaldehído (5,0 g, 32,0 mmoles) en etanol absoluto (50 mL) se añadió una pequeña porción de metóxido de sodio (4,5 g) con agitación y la mezcla se agitó durante 1 h. La reacción se inactivó con agua y se extrajo con éter. Los disolventes se evaporaron a vacío para dar un líquido naranja, que se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 8/1) (rendimiento 4,4 g). Los desplazamientos químicos en <sup>1</sup>H-RMN en cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) son como sigue: δ 8,1, 7,9 y 7,6 (m, Naf), 7,70 (s, 1H, H-6), 6,36 y 6,02 (br s, 2H, H-Cp), 2,31 (s, <sup>3</sup>H, Me), 1,23 (s, 9H, t-Bu).

La síntesis continuó con la adición de fulveno a un ligando de fluorenilo sustituido para producir (1-naftil)-[(5-metil-3-terc-butil)3,6-di-terc-butil-(fluorenil)]metano. Se añadió butil-litio (3,0 mL, 1,6 M en hexano, 4,8 mmoles) a 3,6-di-t-butil-fluoreno (1,29 g, 4,67 mmoles) en éter (20 mL) a -78°C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 4 h. Se añadió 6-(1-naftil)-5-metil-3-terc-butil-fulveno (1,3 g, 4,74 mmoles) en éter (5 mL) a la mezcla de reacción a -40°C. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1,5 h. La mezcla de reacción se inactivó con agua, se extrajo con éter, se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a vacío para proporcionar el ligando deseado.

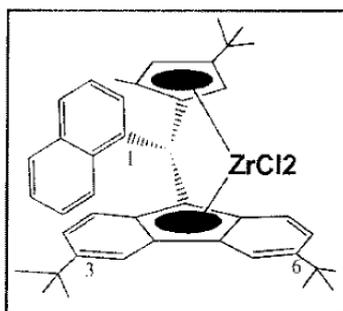
Se llevó a cabo la metalación del ligando de fluorenilo ciclopentadienilo puenteado. Se añadió butil-litio (2,5 mL, 1,6 M, 4,0 mmoles) a (1-naftil)-[(5-metil-3-terc-butil)3,6-di-terc-butil-(fluorenil)]metano (1,05 g, 1,91 mmoles) en éter (20 mL) a -78°C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y la reacción se continuó durante 2,5 h. El disolvente se eliminó a vacío. Se añadió ZrCl<sub>4</sub> (440 mg, 1,89 mmoles) a la mezcla de reacción. Se añadió tolueno (15 mL) a -40°C y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 días. El disolvente se eliminó a vacío para producir (1-naftil)-[(5-metil-3-terc-butil)3,6-di-terc-butil-(fluorenil)]metano zirconio dicloruro. El catalizador (2-naftil)-[(5-metil-3-terc-butil)3,6-di-terc-butil-(fluorenil)]metano zirconio dicloruro, en adelante denominado Catalizador B, se sintetizó como sigue: A una solución de metil-terc-butilciclopentadieno (4,38 g, 32,2 mmoles) y 2-naftaldehído (5,0 g, 32,0 mmoles) en etanol absoluto (75 mL) se le añadió una pequeña porción de metóxido de sodio (4,5 g) con agitación y el La mezcla se agitó durante 1 h. La reacción se inactivó con agua y se extrajo con éter. Los disolventes se evaporaron a vacío para dar un sólido naranja, que se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 8/1). La <sup>1</sup>H-RMN se ejecutó en CDCl<sub>3</sub> y los desplazamientos químicos son como sigue: δ 7,98, 7,95 (s, 1H, Naf), 7,15 y 7,13 (s, 1H, Naf), 7,8, 7,7 y 7,5 (m, Naf + H), 6,22 y 6,21 (br s, 2H, H-Cp), 2,18 y 2,15 (s, 3H, Me),

1,20 y 1,17 (s, 9H, t-Bu). La síntesis continuó con la formación del ligando FI-Cp puentado: (2-naftil)-[(5-metil-3-terc-butil)3,6-di-terc-butil(fluorenil)]metano. Se añadió butil-litio (2,8 mL, 1,6 M en hexano, 4,48 mmoles) a 3,6-di-t-butil-fluoreno (1,20 g, 4,35 mmoles) en éter (20 mL) a  $-78^{\circ}\text{C}$ . La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 4 h. Se añadió 6-(2-naftil)-5-metil-3-terc-butil-fulveno (1,19 g, 4,34 mmoles) en éter (10 mL) a la mezcla de reacción a  $-40^{\circ}\text{C}$ . La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1,5 h. La mezcla de reacción se inactivó con agua, se extrajo con éter, se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se evaporó a vacío para proporcionar el ligando deseado. El ligando se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 7/1$ ) y se lavó con etanol caliente.

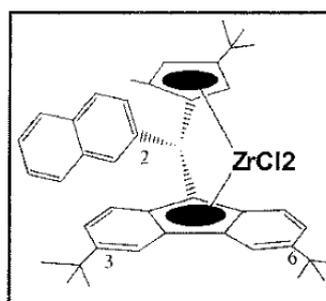
Se preparó el catalizador metalizado (2-naftil)-[(5-metil-3-terc-butil)3,6-di-terc-butil(fluorenil)]metano circonio dicloruro. Se añadió butil-litio (2,5 mL, 1,6 M, 4,0 mmol) a (2-naftil)-[(5-metil-3-terc-butil)3,6-di-terc-butil(fluorenil)]metano (1,06 g, 1,93 mmoles) en éter (20 mL) a  $-78^{\circ}\text{C}$ . La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y la reacción continuó durante 3 h. El disolvente se eliminó a vacío. Se añadió  $\text{ZrCl}_4$  (460 mg, 1,97 mmoles) a la mezcla de reacción. Se añadió tolueno (15 mL) a  $-40^{\circ}\text{C}$  y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. En el presente documento, durante la noche se refiere a un período de tiempo igual o mayor que 8 horas. El disolvente se eliminó a vacío.

### Ejemplo 2

Los catalizadores A y B sintetizados según las condiciones dadas en el Ejemplo 1 se caracterizan por tener un grupo naftilo como ligando puente, una sustitución simétrica 3,6 terc-butilo del grupo fluorenilo y una sustitución 5-metil,3-terc-butilo del grupo ciclopentadienilo. Las fórmulas generales de estos catalizadores se dan a continuación en las Estructuras XIV y XV de los Catalizadores A y B, respectivamente.

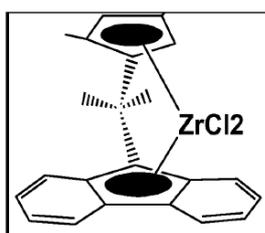


Estructura XIV



Estructura XV

Las actividades de polimerización de estos FMC se comparan con las del Catalizador C, Estructura XVI, que tiene un grupo puente dimetilo y un grupo fluorenilo no sustituido.



Estructura XVI

La polimerización homogénea se realizó en propileno en masa en un reactor 10X Multi-Clave a 20 y  $60^{\circ}\text{C}$  usando los catalizadores A-C sin purificación. Las reacciones se realizaron durante 30 minutos en ausencia de hidrógeno con un FMC/MAO de 1/1000. Los resultados en términos de parámetros de polimerización y propiedades del polímero se dan en la Tabla 2. El catalizador A produjo polímeros con puntos de fusión de 161 y  $159^{\circ}\text{C}$  a temperaturas de polimerización de 20 y  $60^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

30

Tabla 2

Nº	Catalizador (mg)	T (°C)	Polímero (g)	Actividad (g/g/h)	Tm (°C)	Tc (°C)	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mw
1	A (1,0 mg)	20	0,5	1.000	161,0	118,5	322,0	3,7	2,1
2	A (0,3 mg)	60	n.d.	-----	158,7	118,3	665,0	5,3	3,4
3	B (0,25 mg)	60	0,3	2.400	161,0	122,8	634,0	4,2	2,8
4	C (0,1 mg) (comparación)	60	n.d.	-----	148	104,6	370,1	5,1	1,7

Los resultados demuestran que los nuevos catalizadores, los catalizadores A y B, produjeron polímeros con una temperatura de fusión 13° más alta que la producida por el catalizador C. La polimerización con el catalizador B a 60°C dio como resultado un polímero con una temperatura de fusión de 161°C. Ambos catalizadores A y B produjeron polímeros con un peso molecular de entre 665.000-634.000. También se observó una distribución de pesos moleculares más ancha debido a la presencia de una fracción molecular baja.

## Ejemplo 3

Se determinó el efecto de un soporte de sílice sobre la actividad de polimerización de los nuevos catalizadores. Específicamente, los catalizadores A y B se soportaron en soportes de sílice disponibles en Asahi Glass Co., Ltd. con la designación G-952. La sílice G-952 con una carga del 2% en peso del catalizador A o del catalizador B se ensayó en un conjunto de 6 reactores paralelos. Las reacciones se llevaron a cabo a 60°C durante 30 minutos en presencia o ausencia de H<sub>2</sub> como se indica en la Tabla 3, que también presenta los resultados en términos de parámetros de polimerización y polímero. A modo de comparación, el catalizador C también fue soportado con sílice G-952 y ensayado en las mismas condiciones.

Tabla 3

Nº	Catalizador (mg)	H <sub>2</sub> (ppm)	Polímero (g)	Actividad (g/g/cat/h)	Tm (°C)	Tc (°C)	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mw
5	A/G-952 (10 mg)	20	6,5	1.300	157,7	112,3	288	3,4	2,6
6	A/G-952 (10 mg)	60	10	2.000	157,9	112,8	194	3,2	2,5
7	B/G-952 (10 mg)	0	Trazas	-----	139,2	101,1	393	3,9	2,4
8	B/G-952 (10 mg)	20	4	800	157,7	111,5	247	2,8	2,5
9*	B/G-952 (5 mg)	60	----	-----	157,4	112,5	201	2,7	2,4
10	B/G-952 (10 mg)	60	6	1.200	157,9	111,5	182	2,7	2,4
11	C/G-952 (5 mg) comparación	0	----	-----	140,4	105,5	492	3,1	2,5
12	C/G-952 (10 mg) comparación	60	26	5.200	145,7	105,3	149	2,7	2,3

\* = Reacción realizada a 67°C

Los resultados demuestran que ambos nuevos catalizadores A y B exhiben menos actividad que el catalizador comparativo, el catalizador C. El catalizador A es más activo que el análogo 2-sustituido, el catalizador B. Los nuevos catalizadores A y B produjeron polímeros con una temperatura de fusión de 158°C que es 12° más alta que para el Catalizador C. El peso molecular de los polímeros, producidos por los Catalizadores A y B depende de la concentración de hidrógeno y está en un intervalo de 400.000 para la polimerización sin H<sub>2</sub>, 290.000-250.000 a 20 ppm de H<sub>2</sub> y 200.000 a 60 ppm de H<sub>2</sub>. Se determinó la tacticidad de las muestras de polipropileno producidas y se comparan en la Tabla 4.

Tabla 4

Catalizador	Catalizador A/G-952	Catalizador A/G-952	Catalizador B/G-952	Catalizador B/G-952	Catalizador B/G-952	Catalizador C/G-952, comparación	Catalizador C/G-952, comparación
Nº	5	6	7	8	9	11	12
H <sub>2</sub> , ppm	20	60	0	20	60	0	60
mmmm (%)	95,9	95,1	94,8	97,3	97,4	88,6	90,5
mmmr	1,6	1,7	2,3	1,1	1,0	4,3	3,6
rmmr	0,1	0,2	0,3	0,0	0,0	0,2	0,0
mmrr	1,2	1,3	1,7	0,8	0,8	3,9	3,5
xmrx	0,2	0,4	0,0	0,2	0,2	0,5	0,5
mrrr	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
rrrr	0,3	0,5	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
rrrm	0,3	0,4	0,3	0,2	0,1	0,3	0,2
mrrm	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	2,0	1,6
Meso, %	98,3	97,8	98,3	98,9	99,0	95,4	96,1
Racémico, %	1,7	2,2	1,7	1,1	1,0	4,6	3,9
Error, %	0,2	0,4	0,3	0,1	0,1	0,5	0,2
Def/1000 C	1,2	1,9	1,7	0,6	0,5	2,3	1,2

Los resultados demuestran que se forma un mayor porcentaje de péntadas meso (% mmmm) con los catalizadores A y B que con el catalizador comparativo, el catalizador C.

#### 5 Ejemplo 4

Se realizó una copolimerización de etileno/propileno con el catalizador A soportado sobre sílice G-952 a 60°C en un reactor de banco de 2 litros y reactores paralelos 6X bajo diferentes concentraciones iniciales de hidrógeno y etileno. Los resultados se sumarizan en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5

Nº	C <sub>2</sub> , % en peso en la alimentación	Polímero, g	Actividad, g/g/cat/h	T <sub>m</sub> , °C	Delta H, J/g	C <sub>2</sub> , % en peso en copo	MF	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mn	XS, %
13	0	36	1.800	157,0	91	0	42	153,4	3,7	2,1	2,26
14	0,5	30	1.500	141,4	76	2,4	310	82,2	2,7	1,9	5,94
15	1,5	48	2.400	121,0	38	5,7	1000	67,2	2,4	1,7	9,69

Tabla 6

Nº	H <sub>2</sub> , ppm	C <sub>2</sub> , % en peso en la alimentación	Polímero, g	Actividad, g/g/cat/h	T <sub>m</sub> , °C	C <sub>2</sub> , % en peso en copo	MF	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mn	XS, %
16	20	0	6,5	1.300	157,7	0	----	288	3,4	2,6	----
17	20	0,5	7,4	592	144	1,6	70	140,1	2,9	2,0	5,4
18	20	1,0	10	800	133,7	4,9	180	100,4	2,4	1,8	8,40
19 <sup>a</sup>	60	0	11	1.100	155,0	0	11,4	237,0	3,7	2,1	----
20 <sup>a</sup>	0	1,0	----	----	130,4	3,6	----	127,3	3,1	2,0	----

<sup>a</sup> = Reacciones realizadas a 70°C; copo = copolímero

5 La actividad del catalizador aumenta con el aumento de la concentración de etileno en la alimentación bajo concentración de hidrógeno, Figura 1. La actividad de 2.400 g/gCat/h se observó bajo la concentración inicial de hidrógeno de 60 ppm y una concentración de etileno de 1,5% en peso. El flujo de la masa fundida aumentó drásticamente con el aumento del contenido de etileno bajo la misma concentración inicial de hidrógeno, Figura 2. El Catalizador A produjo un copolímero con un flujo de la masa fundida de 180 g/10 min con un contenido de etileno de 4,9% en peso y un punto de fusión de 121°C bajo polimerización con 20 ppm de hidrógeno. Las resinas de flujo de la masa fundida ultra alto (MF = 1000 g/10 min) se obtuvieron bajo una concentración de hidrógeno de 60 ppm. También se determinó la tacticidad de los copolímeros producidos en las Muestras 2 y 3 y los resultados se dan en la Tabla 7.

Tabla 7

Nº	17	18
E, % en moles	3,5	8,3
P, % en moles	96,5	91,7
E, % en peso	2,4	5,7
P, % en peso	97,6	94,3
PP, % en moles	93,6	85,1
PE, % en moles	5,8	13,3
EE, % en moles	0,4	1,0
PPP, % en moles	84,9	73,9
PPE, % en moles	7,4	12,1
EPE, % en moles	4,2	5,8
PEP, % en moles	2,8	6,3
PEE, % en moles	0,4	1,6
EEE, % en moles	0,3	0,2

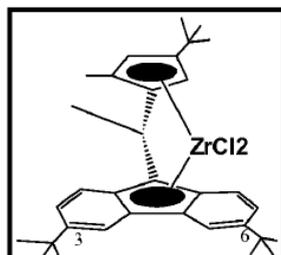
15 La <sup>13</sup>C-RMN indica que el copolímero producido por el Catalizador A está enriquecido drásticamente en etileno en comparación con la composición de la alimentación. La tríada de EPE está más enriquecida de lo que se esperaría de una copolimerización verdaderamente al azar, por lo tanto, el Catalizador A tiene tendencia hacia la copolimerización alternante entre etileno y propileno.

Los resultados de los Ejemplos 2-4 demuestran que los nuevos catalizadores ejemplificados por los Catalizadores A y B son útiles en la producción de polipropileno isotáctico con un alto peso molecular, alta temperatura de fusión y alta tacticidad.

## Ejemplo 5

Se preparó un catalizador que contenía un grupo metilo como ligando puente, el Catalizador D, y se usó en la polimerización de propileno. La estructura del catalizador se representa en la Estructura XVII. La polimerización de propileno se realizó como se describe en el Ejemplo 2 y los resultados de la polimerización se presentan en la Tabla 8.

5



Estructura XVII

Tabla 8

Nº	Catalizador (mg)	Polímero, g	Actividad, g/g/cat/h	T <sub>fusión</sub> , °C	T <sub>críst.</sub> , °C	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mw
21 <sup>a</sup>	D (0,12)	0,4	6.700	154,0	113,3	507,8	5,0	2,1

<sup>a</sup>13 min para alcanzar 50 °C, temperatura de reacción 50-60°C.

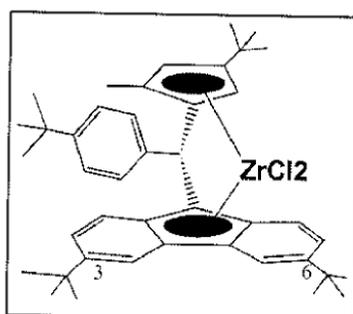
La actividad del Catalizador D es considerablemente mayor que la observada con los Catalizadores A o B (véase la Tabla 3) y es similar a la observada con el Catalizador C utilizado para la comparación. Además, las resinas de polipropileno producidas usando el catalizador D exhiben una temperatura de fusión moderada, 154,0°C, con un peso molecular promedio moderado de 507.800 Daltons.

10

## Ejemplo 6

Se preparó un catalizador, catalizador E, que contenía un grupo mono-fenil-terc-butilo como ligando puente. La estructura del catalizador empleado se muestra como Estructura XVIII.

15



Estructura XVIII

El catalizador E se sintetizó utilizando la metodología general descrita en el Ejemplo 1. Específicamente, la síntesis de 6-(4-t-butil-fenil)-5-metil-3-terc-butilfulveno se llevó a cabo como sigue: a una solución de metil-terc-butilciclopentadieno (4,42 g, 32,5 mmoles) y 4-t-butil-benzaldehído (5,15 g, 31,8 mmoles) en etanol absoluto (50 mL) se añadió una pequeña porción de metóxido de sodio (4,5 g) con agitación y la mezcla se agitó durante 2 h. La reacción se inactivó con agua y se extrajo con éter. Los disolventes se evaporaron a vacío para dar un líquido naranja, que se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 8/1). La reacción dio como resultado 8,0 g de fulveno o un rendimiento del 90%. Se llevó a cabo <sup>1</sup>H-RMN y los desplazamientos químicos son como sigue: δ 7,55 y 7,46 cada uno (d, J = 4Hz, 2H, Ph), 7,03 (s, 1H, H-puente), 6,27 y 6,22 (br s, 2H, Cp), 6,29 y 6,26 (br s, Cp-isómeros), 2,18 (s, 3H, Me), 1,39 (s, 9H, t-Bu (Ph)), 1,23 (s, 9H, t-Bu (Cp)).

20

25

La síntesis de (4-t-butil-fenil)-[(5-metil-3-terc-butil)3,6-di-terc-butil-(fluorenil)]metano se realizó como sigue: se añadió butil-litio (2,4 mL, 1,6 M en hexano, 3,84 mmoles) a 3,6-di-t-butil-fluoreno (1,03 g, 3,73 mmoles) en éter (20 mL) a -78°C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 3 h. Se añadió 6-(4-terc-butil-fenil)-5-metil-3-terc-butil-fulveno (1,05 g, 3,74 mmoles) en éter (5 mL) a la mezcla de reacción a -40°C. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2,5 h. La mezcla de reacción se inactivó con agua, se extrajo con éter, se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a vacío para proporcionar el ligando deseado. El ligando se lavó con etanol caliente que dio como resultado 2,0 g del ligando puenteado o un rendimiento del 95%.

30

La síntesis de (4-terc-butil-fenil)-[(5-metil-3-terc-butil)3,6-di-terc-butil-(fluorenil)]metano zirconio dicloruro se realizó como sigue: se añadió butil-litio (1,7 mL, 1,6 M, 2,72 mmoles) a (4-t-butil)-[(5-metil-3-terc-butil)3,6-di-terc-butil-

## ES 2 749 498 T3

(fluorenil)]metano (0,71 g, 1,27 mmoles) en éter (20 mL) a -78°C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y la reacción se continuó durante 2,5 h. El disolvente se eliminó a vacío. Se añadió ZrCl<sub>4</sub> (296 mg, 1,27 mmoles) a la mezcla de reacción. Se añadió tolueno (15 mL) a -40°C y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. El disolvente se separó a vacío.

### 5 Ejemplo 7

Se realizó a 60°C la polimerización de propileno en masa con el catalizador E no soportado usando un reactor de banco de 2 L. Los resultados se suman en la Tabla 9.

Tabla 9

Nº	Catalizador (mg)	H <sub>2</sub> , ppm	Actividad, g/g/cat/h	T <sub>fusión</sub> , °C	T <sub>crist</sub> , °C	Mw/1000	D	D'	% mmmm
22*	8,0	0		156,0	106,3	636,9	4,9	2,2	
23	1,0	20	74.000	167,4	130,3	610,6	5,2	2,2	95,6
24	1,0	10	72.000	166,0	109,0	673,6	3,3	2,2	95,8

\* Reactor 10X

- 10 El catalizador E produjo polipropileno isotáctico con una tacticidad de 96% mmmm, Tabla 10, una temperatura de fusión de 166-167°C, Tabla 11, y un peso molecular de 670.000. La actividad de 74.000 g/gCat/ h se observó bajo una concentración inicial de hidrógeno de 20 ppm.

Tabla 10

Nº	23	24
Pico de recristalización	130,300	108,966
Delta H_Recristalización	-70,639	-79,080
Segundo pico de fusión	167,366	166,033
Delta H_Segundo pico	58,622	54,491

### 15

Tabla 11

Catalizador	23	24
mmmm	95,6	95,8
mmmr	1,4	1,3
rmmr	0,0	0,1
mmrr	1,6	1,4
xmrx	0,2	0,2
mrmr	0,0	0,0
rrrr	0,2	0,2
rrrm	0,3	0,3
mrrm	0,7	0,7
Meso, %	97,9	98,0
Racémico, %	2,1	2,0
Error, %	0,1	0,2
Def/1000 C	10,6	9,9

### Ejemplo 8

El catalizador E se soportó sobre sílice G-952 con una carga del 2% en peso y se ensayó en el conjunto de 6 reactores paralelos. Los resultados en términos de parámetros de polimerización y propiedades del polímero se dan en la Tabla

12.

Tabla 12

Nº	H <sub>2</sub> , ppm	Actividad, g/g/cat/h	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>c</sub> , °C	M <sub>w</sub> /1000	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	% mmmm
25	10	200	154,4	108,3	370,5	5,5	2,2	?
26	20	260	155,0	111,0	292,9	3,3	2,0	?
27	60	360	156,4	112,0	197,9	2,7	1,9	?
28	65	433	156,4		267,7	3,7	2,1	?
29	88	600	157,0		194,3	3,4	2,1	?

- 5 El catalizador soportado produjo polipropileno altamente isotáctico con una tacticidad del 97% mmmm y una temperatura de fusión de 156-157°C. El peso molecular de los polímeros, producido por el catalizador G/G-952, depende de las concentraciones de hidrógeno y está en un intervalo de 370.000-200.000 para la polimerización a 88-100 ppm de H<sub>2</sub>, como se muestra en las Figuras 3 y 4, respectivamente. La actividad del catalizador fue de 600 g/g/cat a 88 ppm de H<sub>2</sub>, como se muestra en la Figura 5.

Ejemplo 9

- 10 La copolimerización de etileno/propileno con el catalizador E soportado sobre sílice G-952 se realizó a 60°C en reactores paralelos 6X bajo las concentraciones iniciales de hidrógeno y etileno indicadas en la Tabla 13. Los resultados también se suman en la Tabla 13.

Tabla 13

Nº	H <sub>2</sub> , ppm	C <sub>2</sub> , % en peso en la alimentación	Actividad, g/g/cat/h	T <sub>m</sub> , °C	C <sub>2</sub> , % en peso en copo	MF, g/10 min	M <sub>w</sub> /1000	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>z</sub> /M <sub>n</sub>
30	88	0	600	157,0	0	----	194,3	3,4	2,1
31	88	0,5	687	145,7	2,3	----	106,6	2,9	1,9
32	88	1	707	135,7	3,1	----	86,7	2,9	1,9
33	88	1,5	733	128,4	4,5		81,2	2,3	1,8
34	65	0	433	156,4	0	16	267,7	3,7	2,1
35	65	0,5	567	144,0	2,5	75	136,3	3,3	2,0
36	65	1,0	687	136,0	4,3	200	94,4	2,6	1,8

- 15 Los resultados demuestran que la actividad del catalizador aumenta con el aumento de la concentración de etileno en la alimentación bajo concentración de hidrógeno, Figura 6, mientras que el peso molecular disminuyó con el aumento de la concentración de etileno en la alimentación, Figura 7. Se observó una actividad de 733 g/gCat/h a la concentración inicial de hidrógeno de 88 ppm y la concentración de etileno de 1,5% en peso. El flujo de la masa fundida aumentó de 16 g/10 min a 200 g/10 min al aumentar el contenido de etileno en la alimentación del 0 al 1,0% en peso para la polimerización con 60 ppm de H<sub>2</sub>. El catalizador E produjo copolímeros al azar (RCP) con un contenido de etileno de 4,3% en peso y un punto de fusión de 136°C bajo polimerización con 60 ppm de hidrógeno y 1,0% en peso de etileno en la alimentación, Figura 8. Se determinó la tacticidad de varias muestras del RCP producido y los resultados se presentan en la Tabla 14.
- 20

Tabla 14

N°	35	36	31	32	33
E, % en moles	3,7	6,3	3,4	4,6	6,6
P, % en moles	96,3	93,7	96,6	95,4	93,4
E, % en peso	2,5	4,3	2,3	3,1	4,5
P, % en peso	97,5	95,7	97,7	96,9	95,5
PP, % en moles	94,2	89,2	94,4	91,8	88,4
PE, % en moles	4,2	9,0	4,4	7,3	10,0
EE, % en moles	1,4	1,3	1,1	0,8	1,0
PPP, % en moles	86,5	78,1	85,7	82,5	78,6
PPE, % en moles	5,9	9,3	6,5	8,5	100
EPE, % en moles	3,8	6,3	4,4	4,4	4,9
PEP, % en moles	1,9	4,4	2,1	3,6	5,0
PEE, % en moles	0,8	1,0	0,6	0,6	1,0
EEE, % en moles	1,0	0,8	0,7	0,4	0,4
Longitud promedio en número de secuencia de E	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
E 1 unidad de longitud	48,0	64,1	59,6	74,7	68,8
E 2 unidades de longitud	8,9	12,3	14,2	10,4	11,3
E > 2 unidades de longitud	0,8	23,6	26,2	14,8	20,0
P 1 unidad de longitud	1,0	1,7	1,1	1,2	1,3
P 2 unidades de longitud	1,0	2,5	1,6	2,4	3,4
P > 2 unidades de longitud	98,0	95,8	97,3	96,4	95,3

## Ejemplo 10

5 Se realizó una comparación del comportamiento de polimerización del Catalizador E con el Catalizador A, el Catalizador B y el Catalizador C para la homopolimerización de propileno para producir polipropileno isotáctico (iPP) a 60°C y 60-70 ppm de concentración de H<sub>2</sub>. La temperatura de fusión de iPP producidas con el catalizador E fue 156,4°C. Ésta está cerca de la temperaturas de fusión de iPP del Catalizador G y es mayor que cuando se compara con el iPP (143°C) del Catalizador C, Figura 9. El Catalizador G se caracteriza por un grupo FI 3,6 sustituido simétricamente, un grupo Cp no sustituido y un grupo naftilo puente. La tacticidad de todos los catalizadores que tienen un sustituyente 3,6-fluorenilo es de 96-97% mmmm. La comparación de los pesos moleculares para iPP producidos con 60 ppm de H<sub>2</sub> muestra que el catalizador E produce el iPP de mayor peso molecular (267.700) en comparación con los catalizadores del tipo ejemplificado por el Catalizador A (194.000), el Catalizador G (93.000) y el Catalizador C (181.000). La actividad del Catalizador E fue de 600 g/gCat/h (a 88 ppm de H<sub>2</sub>) que fue menor que para los Catalizadores A-C. El peso molecular de los copolímeros al azar producidos con el catalizador A disminuye al aumentar el contenido de etileno en la alimentación, que es similar para los Catalizadores G y C, véase la Tabla 15 y la Figura 10. El peso molecular del RCP con 2,5% en peso de etileno es el más alto para el catalizador E (Mw = 136.000) en comparación con el Catalizador G (82.200) y el Catalizador C, véase la Figura 11. El Catalizador E también produce un RCP de temperatura de fusión más alta que el Catalizador A y el Catalizador C con el mismo contenido de etileno, véase la Figura 12.

20

Tabla 15

N°	Catalizador (mg)	Polímero, g	Actividad, g/g/cat/h	T <sub>fusión</sub> , °C	T <sub>crist.</sub> , °C	Mn/10 <sup>3</sup>	Mw/10 <sup>3</sup>	Mz/10 <sup>3</sup>	D
37	E, 8 mg	?	?	156,0	106,3	129	637	1.392	4,9

Se sintetizó un catalizador que tenía un ligando puente bifenilo sustituido. Específicamente, se sintetizó (bifenil)-[(5-

metil-3-terc-butil]3,6-di-terc-butil-(fluorenil)]metano mediante la adición de butil-litio (3,8 mL, 1,6 M en hexano, 6,08 mmoles) a 3,6-di-t-butil-fluoreno (1,62 g, 5,87 mmoles) en éter (20 mL) a -78°C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 5 h. Se añadió bifeníl-5-metil-3-terc-butil-fulveno (1,76 g, 5,87 mmoles) en éter (20 mL) a la mezcla de reacción a -40°C. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se inactivó con agua, se extrajo con éter, se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a vacío para proporcionar el ligando deseado. El ligando se lavó con etanol caliente y se cristalizó en hexano/cloruro de metileno. El rendimiento de la reacción fue de 1,2 g (35%). El producto metalado, (bifenil)-[(5-metil-3-terc-butil]3,6-di-terc-butilfluorenil)]metano zirconio dicloruro, en adelante denominado Catalizador F, se produjo mediante la adición de butil-litio (2,0 mL, 1,6 M, 3,20 mmoles) a (bifenil)-[(5-metil-3-terc-butil]3,6-di-terc-butil-(fluorenil)]metano (0,87 g, 1,51 mmoles) en éter (20 mL) a -78°C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y la reacción se continuó durante 5 h. El disolvente se separó a vacío. Se añadió ZrCl<sub>4</sub> (352 mg, 1,51 mmoles) a la mezcla de reacción. Se añadió tolueno (15 mL) a -40°C y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. El disolvente se separó a vacío.

La copolimerización de etileno/propileno con el catalizador F soportado sobre sílice G-952 se realizó usando 28 mg de catalizador a una temperatura de polimerización de 60°C en 6 reactores paralelos a las concentraciones de hidrógeno y etileno indicadas. Los resultados en términos de actividad de polimerización y propiedades del polímero se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16

Nº	H <sub>2</sub> , mmoles	C <sub>2</sub> , % en peso en la alimentación	Polímero, g	Actividad, g/g/cat/h	T <sub>m</sub> , °C	C <sub>2</sub> , % en peso	MF, g/10 min	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mn
38	5,5	0	10,6	763	157,4	0	11,1	257,1	3,2	2,1
39	5,5	0,5	14,5	1.043	145,7	1,4	97,5	126,4	2,7	1,9
40	5,5	1,0	14,5	1.043	136,0	2,3	180	104,2	2,4	1,8
41	5,5	1,5	17,3	1.244	128,7	3,1	228	90,9	2,4	1,8
42	5,5	0,5	15,5	1.031	156,4	---	73	130,1	2,6	1,9
43	5,5	1,5	10,8	720	155,0	---	160	97,7	2,2	1,8

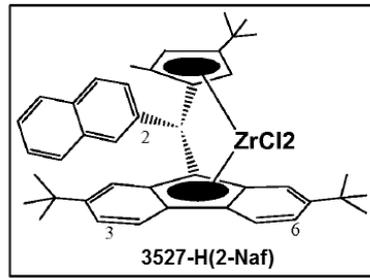
Los resultados demuestran que los catalizadores de FMC del tipo descrito en la presente memoria que tienen sustituyentes de terc-butilo en las posiciones 3 y 6 del grupo FI y el ligando puente monosustituido dan productos polímeros de mayor peso molecular y tacticidad en comparación con los FMC que comprenden un FMC no sustituido (por ej., Catalizador C) o un FMC que tiene sustituyentes terc-butilo en las posiciones 3 y 6 y un ligando puente disustituido (p. ej., Catalizadores A y B). Estos resultados se suman en la Tabla 16a.

Tabla 16a

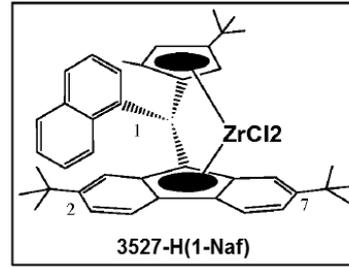
Catalizador	F	E	A	G (comparación)	C (comparación)
T <sub>fusión</sub> , °C	157,4	156,4	157,9	157,7	143
Tacticidad, % mmmm	97	97	97	97	90
Mw/1000	251,1	267,7	194,0	93,0	181,0

## Ejemplo 11

Se sintetizaron catalizadores útiles en la producción de polipropileno isotáctico con un alto peso molecular y una temperatura de fusión moderada. Los Catalizadores H e I se caracterizan por un grupo naftilo como ligando puente, una sustitución simétrica de 2,7 terc-butilo del grupo fluorenilo y una sustitución 5-metilo, 3-terc-butilo del grupo ciclopentadienilo. Las estructuras de los Catalizadores H e I se dan a continuación mediante las estructuras XIX y XX, respectivamente. La polimerización de propileno se llevó a cabo como se describió en el Ejemplo 2 usando estos catalizadores soportados sobre sílice G-952 en un conjunto de seis reactores paralelos. La Tabla 17 presenta los resultados en términos de parámetros de polimerización y propiedades del polímero para los Catalizadores H e I soportados sobre sílice G-952 que se pueden comparar con los resultados observados con el uso del Catalizador A en condiciones similares dadas en la Tabla 18.



**Estructura XIX**



**Estructura XIX**

Tabla 17

Nº	Catalizador (mg)	H <sub>2</sub> , ppm	Polímero, g	Actividad, g/g/cat/h	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>c</sub> , °C	M <sub>w</sub> /1000	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>
44	40	0	0,5	25	129,7	88,0	510,2	4,5	2,2
45	20	5	1,5	150	136,7	97,6	506,2	3,4	2,0
46	20	10	2,3	230	140,4	100,3	416,2	3,0	2,0
47	20	20	4	400	138,7	98,6	294,7	4,4	2,0
48	15	60	6	800	143,7	97,6	240,0	2,4	1,7

Tabla 18

Nº	Catalizador (mg)	Polímero, g	Actividad, g/g/h	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>c</sub> , °C	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>
49	A (0,15 mg)	0,9	12.000	133,7	87,3	763	5,5	2,2

5

**Ejemplo 12**

La copolimerización de etileno/propileno con el catalizador H soportado sobre sílice G-952 se realizó a 60°C en reactores paralelos 6X en propileno en masa usando 30 mg de catalizador y un tiempo de reacción de 30 minutos. La concentración inicial de hidrógeno, la concentración de etileno y los resultados se suman en la Tabla 19.

Tabla 19

Nº	H <sub>2</sub> , ppm	C <sub>2</sub> , % en peso en la alimentación	Polímero, g	Actividad, g/g/cat/h	T <sub>m</sub> , °C	C <sub>2</sub> , % en peso en copo	MIF, g/10 min	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mn	X <sub>S</sub> , %
50	10	0,5	6,8	453	124,7	1,7	4,2	321,7	3,0	2,1	2,2
51	10	1	12	800	111,4	2,8	8,7	252,1	2,8	2,0	21,3
52	20	0,5	9,4	627	126,4	1,7	5,5	276,8	3,1	2,0	2,2
53	20	1	15,2	1013	111,4	2,9	9,4	228,0	2,8	1,8	19,2
54	40	0	1,7	113	138,7	----	----	250,2	3,4	2,1	0,8
55	40	0,5	6,5	433	128,7	2,4	12,7	222,3	3,1	2,0	2,5
56	40	1	8,3	553	112,0	2,9	14,7	196,0	2,5	1,8	19,1
57*	60	----	6	800	143,7	----	----	240,0	2,4	1,7	----
58	60	0,5	5,4	360	127,0	1,9	----	176,4	2,8	1,9	2,5
59	60	0,5	10,5	700	127,4	1,5	63,6	156,1	2,9	1,9	2,6
60	60	1	16,5	1100	112,4	2,8	28,4	167,4	2,2	1,8	20,9
61	0	1	6	400	108	3,8	6,8	266,2	2,6	1,9	24,7

\* = Reacciones realizadas usando 15 mg de catalizador

- 5 En general, la actividad del Catalizador H aumenta al aumentar la concentración de etileno en la alimentación bajo la misma concentración de hidrógeno. La actividad de 1.100 g/gCat/h se observó bajo la concentración inicial de hidrógeno de 60 ppm y la concentración de etileno de 1,0% en peso, véase la Figura 13. El peso molecular disminuyó ligeramente con el aumento del contenido de etileno bajo la misma concentración inicial de hidrógeno, véase la Figura 14. El Catalizador H produjo copolímeros con flujos de la masa fundida por debajo de 15 g/10 min con contenidos de etileno de hasta 3,0% en peso y puntos de fusión mayores que 111°C bajo polimerización con una concentración de hidrógeno menor que 40 ppm, véase la Figura 15. El porcentaje de fracción de homopolímero soluble en xileno es inferior al 1% y aumenta drásticamente al aumentar el contenido de etileno en el copolímero por encima de 1,5-2,0%, véase la Figura 16.
- 10 Se llevó a cabo <sup>13</sup>C-RMN en los copolímeros producidos por el catalizador H y los resultados se dan en las Tablas 20a y 20b.

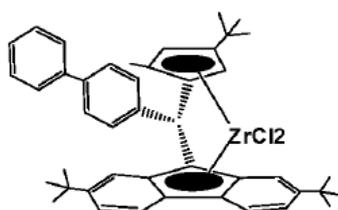
Tabla 20a

Nº	50	51	52	53
E, % en moles	2,5	4,2	2,6	4,2
P, % en moles	97,5	95,8	97,4	95,8
E, % en peso	1,7	2,8	1,7	2,9
P, % en peso	98,3	97,2	98,3	97,1
PP, % en moles	95,3	92,0	95,5	92,0
PE, % en moles	4,4	7,6	4,0	7,5
EE, % en moles	0,5	0,5	0,7	0,6
PPP, % en moles	82,0	75,5	83,3	76,1
PPE, % en moles	10,5	14,4	9,9	14,1
EPE, % en moles	5,0	5,9	4,3	5,6
PEP, % en moles	1,9	3,6	1,8	3,5
PEE, % en moles	0,2	0,4	0,5	0,6
EEE, % en moles	0,5	0,3	0,4	0,2

Tabla 2b

Nº	50	51
Moles, %	1,7 % en peso de C <sub>2</sub>	2,8 % en peso de C <sub>2</sub>
PPP	82,0	75,5
PPE	10,5	14,4
EPE	5,0	5,9
PEP	1,9	3,6
PEE	0,2	0,4
EEE	0,5	0,3

- 15 La <sup>13</sup>C-RMN indica que los copolímeros producidos por el Catalizador H están drásticamente enriquecidos en etileno en comparación con la composición de alimentación. La tríada EPE está más enriquecida de lo que se predeciría a partir de una copolimerización verdaderamente al azar, por lo tanto, el Catalizador H tiene una tendencia a la copolimerización alternante entre etileno y propileno, véase Tabla 20a.
- 20 Los resultados obtenidos con el Catalizador H pueden compararse con los del Catalizador J cuya estructura se muestra en la Estructura XXI y los resultados de la copolimerización de etileno y propileno en términos de actividad de polimerización del catalizador J y propiedades del polímero se dan en la Tabla 21.



Estructura XXI

3527-H(4-Bifenil)

Tabla 21

Nº	T, °C	H <sub>2</sub> , ppm	C <sub>2</sub> , % en peso en la alimentación	Polímero, g	Actividad, g/g/cat/h	T <sub>m</sub> , °C	MF, g/10 min	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mn
62	60	10	0	10	667	143,0	---	142,4	2,6	1,9
63	70	10	0	9,6	640	---	---	---	---	---
64	60	5,5	0	7,7	513	---	---	233,5	3,1	2,0
65	60	5,5	0,5	8,5	566	---	20,5	---	---	---
66	60	5,5	1,0	9,8	653	129,7	26,0	182,1	2,7	1,9
67	60	3,4	0	5,7	380	143,4	4,3	300,4	3,0	2,0
68	60	3,4	0,5	6,5	433	136,0	14,4	240,0	3,3	1,9
69	60	3,4	1,5	9	600	123,7	11,6	203,4	2,4	1,8
70	60	2,0	0	4	267	---	2,8	---	---	---
71	60	2,0	0	5	333	135,4	---	314,1	3,5	2,1
72	60	2,0	0,5	6	400	---	3,7	---	---	---
73	60	2,0	1,0	7,6	507	---	6,3	---	---	---
74	60	2,0	1,5	9,5	633	---	6,2	---	---	---
75	60	2,0	1,5	7,3	487	---	10,6	---	---	---

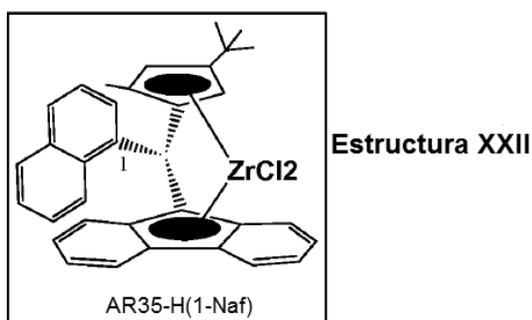
## Ejemplo 13

- 5 Se sintetizaron catalizadores útiles en la producción de polipropileno isotáctico con un peso molecular alto a moderado y una temperatura de fusión baja. Estos catalizadores ejemplificados por el Catalizador K se caracterizan por un grupo naftilo como el ligando puente, un grupo fluorenilo no sustituido y una sustitución 5-metil, 3-terc-butilo del grupo ciclopentadienilo. El catalizador K se preparó como sigue:

- 10 La preparación de un fulveno, 6-(1-naftil)-5-metil-3-terc-butil-fulveno, se llevó a cabo mediante la adición de una pequeña porción de metóxido de sodio (4,5 g) a una solución de metil-terc-butilciclopentadieno (4,35 g, 32,0 mmoles) y 1-naftaldehído (5,0 g, 32,0 mmoles) en etanol absoluto (50 mL) con agitación y la mezcla se agitó durante 1 h. La reacción se interrumpió con agua y se extrajo con éter. Los disolventes se evaporaron al vacío para dar un líquido naranja, que se purificó por cromatografía en columna. Los datos de desplazamientos químicos de la <sup>1</sup>H-RMN son como sigue: (gel de sílice, hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 8/1) (Rendimiento 4,4 g). <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ 8,1, 7,9 y 7,6 (m, Naft), 7,70 (s, 1H, H-6), 6,36 y 6,02 (br s, 2H, H-Cp), 2,31 (s, 3H, Me), 1,23 (s, 9H, t-Bu). Se llevó a cabo una segunda reacción para producir el fulveno. En esta reacción, a una solución de metil-terc-butilciclopentadieno (4,64 g, 34,1 mmoles) y 1-naftaldehído (5,32 g, 34,1 mmoles) en etanol absoluto (70 mL) se le añadió una pequeña porción de metóxido de sodio (3,0 g, 55,5 mmoles) con agitación y la mezcla se agitó durante 18 h. La reacción se interrumpió con agua y se extrajo con éter. Los disolventes se evaporaron a vacío para dar un líquido naranja, que se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 8/1) (Rendimiento 8,6 g, 91%).

- 25 Después de la formación del fulveno, se realizó la adición del fulveno a un ligando de fluorenilo sustituido para producir (1-naftil)-[(5-metil-3-terc-butil)(fluorenil)]metano. En esta reacción, se añadió butil-litio (5,5 mL, 1,6 M en hexano, 8,8 mmoles) a fluoreno (1,44 g, 8,67 mmoles) en éter (20 mL) a -78°C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 3 h. Se añadió 6-(1-naftil)-5-metil-3-terc-butil-fulveno (2,39 g, 8,66 mmoles) en éter (5 mL) a la mezcla de reacción a -40°C. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. La mezcla de reacción se inactivó con agua, se extrajo con éter, se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a vacío para proporcionar el ligando deseado. El ligando se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexano/cloruro de metileno). Se llevó

- 5 a cabo una segunda reacción para formar el ligando de fulveno puenteado con un grupo fluorenilo. En esta reacción, se añadió butil-litio (7,6 mL, 1,6 M en hexano, 12,2 mmoles) a fluoreno (1,94 g, 11,69 mmoles) en éter (50 mL) a -78°C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 4 h. Se añadió 6-(1-naftil)-5-metil-3-terc-butil-fulveno (3,23 g, 11,7 mmoles) en éter (10 mL) a la mezcla de reacción a -40°C. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. La mezcla de reacción se inactivó con agua, se extrajo con éter, se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se evaporó a vacío para proporcionar el ligando deseado. El ligando se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexanos/cloruro de metileno (3,8 g, 75%). Se llevó a cabo <sup>1</sup>H-RMN en CDCl<sub>3</sub> y los datos de desplazamientos químicos son como sigue: δ 8,1-6,6 (m, Flu, Naft), 6,11 y 5,91 (s, 1H, H-Cp), 4,8 (m, 2H, H9-Flu y H-puente), 2,8 (varios br s, 2H, CH<sub>2</sub>-Cp), 1,69 y 1,65 (s, 3H, Me), 1,16 y 1,13 (s, 2,31 (s, 3H, Me), 1,23 (s, 9H, t-Bu).
- 10 Se llevó a cabo la metalación del ligando de ciclopentadienil fluorenilo puenteado para producir (1-naftil)-[(5-metil-3-terc-butilciclopentadienil)(fluorenil)]metano zirconio dicloruro. En esta reacción, se añadió butil-litio (3,1 mL, 1,6 M, 4,96 mmoles) a (1-naftil)-[(5-metil-3-terc-butil)(fluorenil)]metano (1,07 g, 2,42 mmoles) en éter (20 mL) a -78°C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y la reacción se continuó durante 3 h. El disolvente se eliminó a vacío. Se añadió ZrCl<sub>4</sub> (563 mg, 2,42 mmoles) a la mezcla de reacción. Se añadió tolueno (15 mL) a -40°C y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. El disolvente se eliminó a vacío. La estructura del Catalizador K se da mediante la Estructura XXII.
- 15



Ejemplo 14

- 20 Se llevó a cabo una reacción de polimerización homogénea usando el catalizador K en propileno en masa en un reactor 10X Multi-Clave a 60°C. El catalizador se usó sin purificación. El comportamiento en la polimerización del catalizador K se lista en la Tabla 22.

Tabla 22

Nº	Catalizador (mg)	Polímero, g	Actividad, g/g/h	Tm, °C	Tc, °C	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mw
76	A (0,16)	1,3	16.250	131,0	94,0	322,8	3,2	2,1

El catalizador K produjo un polímero con un punto de fusión de 131°C y un peso molecular de 333.000.

25 Ejemplo 15

El catalizador K se soportó sobre sílice G-952 con una carga del 2% en peso y se ensayó en el conjunto de 6 reactores paralelos. Los datos de polimerización para el Catalizador J/G-952 se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23

Nº	Catalizador (mg)	H <sub>2</sub> , ppm	Polímero, g	Actividad, g/g/cat/h	Tm, °C	Tc, °C	MF	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mw
77	20	0	2	200	132,4	95,3	----	347,0	5,3	2,3
78	15	10	6	800	139,7	100,0	3,8	365,3	2,9	2,0
79	15	20	8	1.070	140,4	101,3	11,7	264,8	3,9	2,0
80	15	60	10	1.330	142,0	102,6	15,9	181,1	2,7	1,9

- 30 El catalizador produjo polímeros con temperaturas de fusión en el intervalo de 132-142°C bajo polimerización a 60°C y concentraciones de hidrógeno de 0-60 ppm. Se observa que el punto de fusión del polímero aumenta al aumentar la concentración de hidrógeno, véase la Figura 17. El índice de fluidez de la masa fundida parece estabilizarse al

aumentar la concentración de hidrógeno, véase la Figura 18, mientras que el peso molecular disminuye al aumentar la concentración de hidrógeno como se muestra en la Tabla 23. A la concentración más alta de H<sub>2</sub>, 60 ppm, el polímero producido tuvo un índice de fluidez de la masa fundida de 16 g/10 min. La actividad observada en esta condición fue de alrededor de 1.300 g/gCat/h. El catalizador produjo polipropileno isotáctico con un % mmmm de 80-83 como se muestra en la Tabla 24.

5

Tabla 24

N°	79	80
mmmm	82,5	80,0
mmmr	5,4	5,8
rmmr	0,5	0,4
mmrr	5,4	6,5
xmrx	1,0	1,4
mrrr	0,5	0,0
rrrr	0,8	1,2
rrrm	1,0	1,4
mrrm	2,8	3,2
Meso, %	92,0	90,2
Racémico, %	8,0	9,8
Error, %	1,0	1,1
Def/1000 C	5,2	5,6

## Ejemplo 16

La copolimerización de etileno/propileno con el catalizador K soportado sobre sílice G-952 se realizó a 60°C en reactores paralelos 6X bajo diferentes concentraciones iniciales de hidrógeno y etileno. Los resultados se sumarian en la Tabla 25.

10

Tabla 25

N°	H <sub>2</sub> , ppm	C <sub>2</sub> , % en peso en la alimentación	Polímero, g	Actividad, g/g/cat/h	T <sub>m</sub> , °C	C <sub>2</sub> , % en peso	MF, g/10 min	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mw	XS, %
81	10	0	6	400	124,7	0	6,6	264,0	3,1	2,1	----
82	10	0,5	10	666,7	122,7	2,0	6,4	239,5	2,8	2,0	10,4
83	10	1,0	19,2	1280	112,7	3,3	14,1	204,9	3,4	2,1	18,0
84	20	0	8	1.070	140,4	0	11,7	264,8	3,9	2,0	----
85	20	0,5	15,8	1.053	127,7	1,8	11,1	236,6	2,9	2,0	10,1
86	20	1,0	20	1.333	112,7	3,2	14,7	192,7	2,8	1,9	17,9
87	60	0	10	1.330	142,0	0	15,9	181,1	2,7	1,9	----
88	60	0,5	18,2	1.213	128,7	1,8	35,4	167,1	3,0	2,0	12,1
89	60	1,0	26	1.733	116,0	2,9	26,0	151,0	4,2	2,0	16,9
90	0	1,0	12,5	833	112,4	3,4	11,1	209,0	3,3	2,0	23,4
91	0	3	18	900	----	----	60,7	----	----	----	----

Los resultados demuestran que, en general, la actividad del catalizador aumentó al aumentar la concentración de etileno en la alimentación bajo la misma concentración de hidrógeno. Bajo una concentración inicial de hidrógeno de 10 ppm, la actividad aumenta tres veces cuando la concentración de etileno en la alimentación aumentó de 0 a 1,0% en peso. La actividad de 1.700 g/gCat/h se observó bajo la concentración inicial de hidrógeno de 60 ppm y la

15

concentración de etileno 1,0% en peso, véase la Figura 19. El flujo de la masa fundida aumentó ligeramente al aumentar el contenido de etileno bajo la misma concentración inicial de hidrógeno, véase la Figura 20. El catalizador produjo copolímeros con flujos de la masa fundida por debajo de 14 g/10 min con contenidos de etileno de hasta 3,3% en peso y puntos de fusión mayores que 112°C, véanse las Figuras 21 y 22, respectivamente.

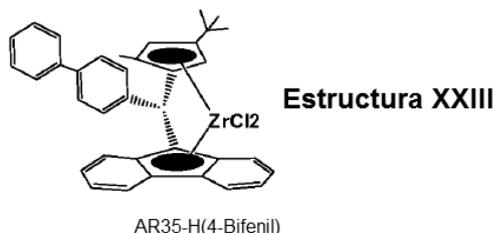
- 5 Se realizó  $^{13}\text{C}$ -RMN en varios de los copolímeros producidos por el Catalizador K y los resultados se muestran en la Tabla 26.

Tabla 26

Moles, N°	%	E 2,0% en peso	E 1,8% en peso	E 1,8% en peso	E 3,3% en peso	E 3,2% en peso	E 2,9% en peso
		82	85	88	83	86	89
		10 ppm	20 ppm	60 ppm	10 ppm	20 ppm	60 ppm
PPP		78,2	80,0	78,8	72,5	72,9	74,3
PPE		12,6	11,6	12,0	15,5	15,2	14,5
EPE		6,2	5,7	6,4	7,2	7,2	6,8
PEP		2,7	2,2	2,2	4,1	4,1	3,9
PEE		0,2	0,4	0,4	0,7	0,6	0,5
EEE		0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1

- 10 La  $^{13}\text{C}$ -RMN indica que el copolímero producido por el Catalizador K se enriquece drásticamente en etileno en comparación con la composición de la alimentación, véase la Tabla 25 y la Figura 28. El análisis de la distribución de secuencias de los copolímeros de PE producidos por el Catalizador K se presenta en la Tabla 26. La tríada de EPE está más enriquecida de lo que se predeciría a partir de una copolimerización verdaderamente al azar, por lo tanto, el catalizador K tiene una tendencia a la copolimerización alterna entre etileno y propileno. Se observó el mismo efecto para otros catalizadores de Cp-Flu (véase *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1998, 37, 922; *Macromol. Rapid Commun.*, 1998, 19, 337; *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 9555).

Estos resultados se pueden comparar con los resultados obtenidos cuando se usó el Catalizador J, la estructura de este catalizador se da en la Estructura XXIII.



- 20 La síntesis del catalizador J comenzó con la producción de (4-bifenil)-[(5-metil-3-terc-butil)(fluorenil)]metano. Específicamente, se añadió butil-litio (6,3 mL, 1,6 M en hexano, 10,1 mmoles) a fluoreno (1,63 g, 9,82 mmoles) en éter (50 mL) a -78°C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 4 h. Se añadió 6-(4-bifenil)-5-metil-3-terc-butil-fulveno (2,95 g, 9,83 mmoles) en éter (20 mL) a la mezcla de reacción a -40°C. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. La mezcla de reacción se inactivó con agua, se extrajo con éter, se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se evaporó a vacío para proporcionar el ligando deseado. Luego se lavó el ligando con etanol caliente (4,0 g, 87%).

- 25 Luego se sintetizó (4-bifenil)-[(5-metil-3-terc-butilciclopentadienil)(fluorenil)]metano zirconio dicloruro. Específicamente, se añadió butil-litio (3,2 mL, 1,6 M, 5,12 mmoles) a (4-bifenil)-[(5-metil-3-terc-butil)(fluorenil)]metano (1,15 g, 2,47 mmoles) en éter (20 mL) a -78 °C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y la reacción se continuó durante 3 h. El disolvente se eliminó a vacío. Se añadió  $\text{ZrCl}_4$  (570 mg, 2,44 mmoles) a la mezcla de reacción. Se añadió tolueno (15 mL) a -40°C y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. El disolvente se eliminó a vacío para proporcionar un complejo bruto (1,5 g). Finalmente, se preparó el FMC (4-bifenil)-[(5-metil-3-terc-butil-ciclopentadienil)(fluorenil)]metano zirconio dicloruro. Específicamente, se añadió butil-litio (3,3 mL, 1,6 M, 5,28 mmoles) a (4-bifenil)-[(5-metil-3-terc-butil)(fluorenil)]metano (1,17 g, 2,51 mmoles) en éter (20 mL) a -78°C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y la reacción se continuó durante la noche. El disolvente se eliminó a vacío. Se añadió  $\text{ZrCl}_4$  (584 mg, 2,51 mmoles) a la mezcla de reacción. Se añadió éter (20 mL)

a -60°C y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 h. La solución se concentró y la solución se filtró para proporcionar un sólido. El sólido se lavó con hexano y se cristalizó en cloruro de metileno/hexano para proporcionar el complejo naranja deseado (0,65 g, 37%).

- 5 La copolimerización de etileno/propileno con el Catalizador J soportado sobre sílice G-952 se realizó a 60°C durante 30 minutos en reactores paralelos 6X usando 30 mg de catalizador bajo las concentraciones iniciales de hidrógeno y etileno indicadas en la Tabla 27. Los resultados también se sumarian en la Tabla 27.

Tabla 27

Nº	H <sub>2</sub> , mmoles	C <sub>2</sub> , % en peso en la alimentación	Polímero, g	T <sub>m</sub> , °C	MF, g/10 min	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mw
92	5,5	0	7	138,7	2,5	326,9	4,9	2,2
93	3,4	0	5,5	138,0	1,1	409,8	3,3	2,0
94	3,4	0,5	8,0	129,4	5,4	245,1	2,6	1,8
95	3,4	1,0	3,6	123,4	8,4	218,9	2,4	1,8
96	2,0	0	4,5	---	0,8	467,2	3,8	2,0
97	2,0	0,5	6,5	127,0	3,1	286,2	2,3	1,8
98	2,0	1,0	10	120,7	7,4	258,5	2,3	1,8

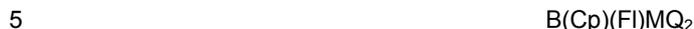
- 10 Los resultados demuestran que los catalizadores tipo FMC del tipo descrito en este documento que tienen grupos FI no sustituidos o grupos FI con sustituyentes terc-butilo en las posiciones 2 y 7 y un grupo puente monosustituido produjeron copolímeros de etileno/propileno de alto peso molecular y bajo índice de fluidez de la masa fundida.

Habiendo descrito las realizaciones en general, los ejemplos anteriores se dan como realizaciones particulares y para demostrar la práctica y las ventajas de las mismas. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no pretenden limitar la memoria descriptiva de las reivindicaciones de ninguna manera.

15

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización de olefinas, que comprende poner en contacto una o más olefinas y un componente catalizador en una zona de reacción en condiciones de reacción adecuadas para formar una poliolefina, en donde el componente catalizador se caracteriza por la fórmula:



10 en donde M comprende un metal, Q comprende un halógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo o combinaciones de los mismos, Cp comprende un grupo ciclopentadienilo, el grupo Cp está monosustituido en la posición 3 con un grupo terc-butilo, el grupo Cp puede tener o no sustituciones adicionales, FI comprende un grupo fluorenilo, B es un grupo puente que puede caracterizarse por la fórmula general -YRH en la que Y comprende C y R comprende un grupo alquilo.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la poliolefina es polipropileno, polietileno, un copolímero de propileno o un copolímero de etileno.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende un cocatalizador.

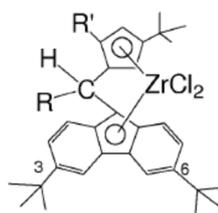
4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que el componente catalizador y el cocatalizador están soportados.

15 5. El procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende un segundo componente catalizador que puede ser un catalizador tipo metaloceno, un catalizador tipo no metaloceno o combinaciones de los mismos.

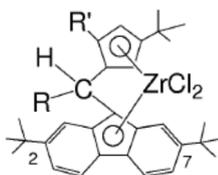
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente catalizador comprende un grupo FI no sustituido o sustituido, los sustituyentes en el FI pueden comprender un grupo alifático; un grupo aromático; un grupo cíclico; cualquier combinación de los mismos.

20 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el átomo metálico "M" del componente catalizador comprende átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo de los lantánidos.

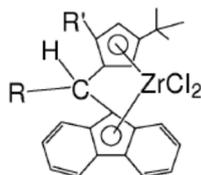
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente catalizador se caracteriza además por una de las siguientes fórmulas A-E:



A



C



E

25 en donde R' comprende un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo cíclico, un grupo arilo o combinaciones de los mismos, M comprende titanio, circonio o hafnio, Q comprende un halógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo o una combinación de los mismos.

9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el componente catalizador se caracteriza por la fórmula A y R' comprende hidrógeno o un grupo metilo y R comprende un grupo metilo.
10. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el componente catalizador se caracteriza por la fórmula C y R' comprende hidrógeno, un grupo metilo y R comprende un grupo metilo.
- 5 11. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el componente catalizador se caracteriza por la fórmula E y R' comprende hidrógeno, un grupo metilo y R comprende un grupo metilo.

FIG. 1

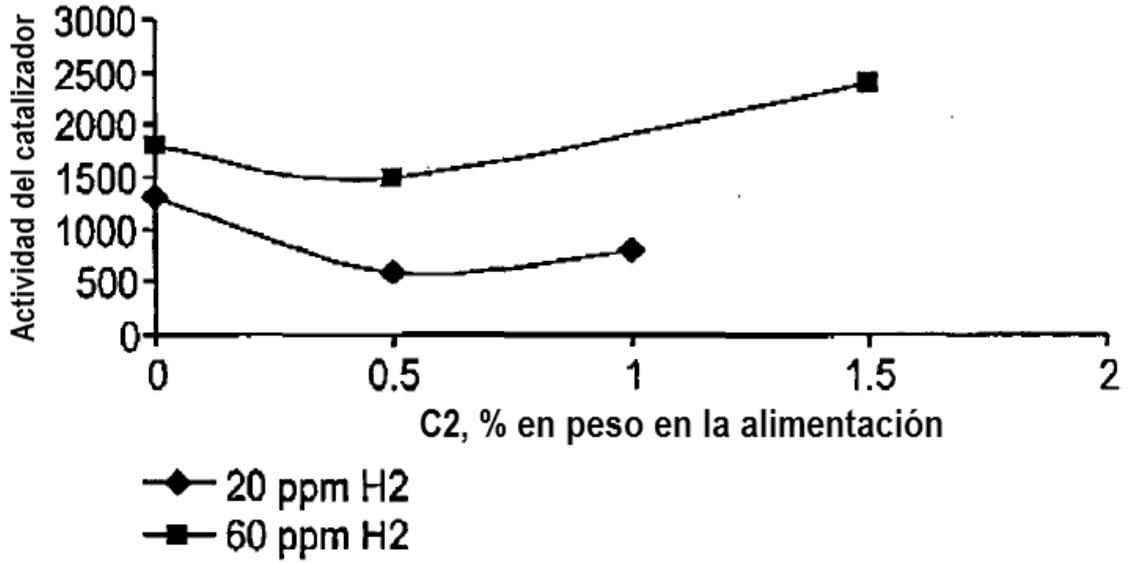


FIG. 2

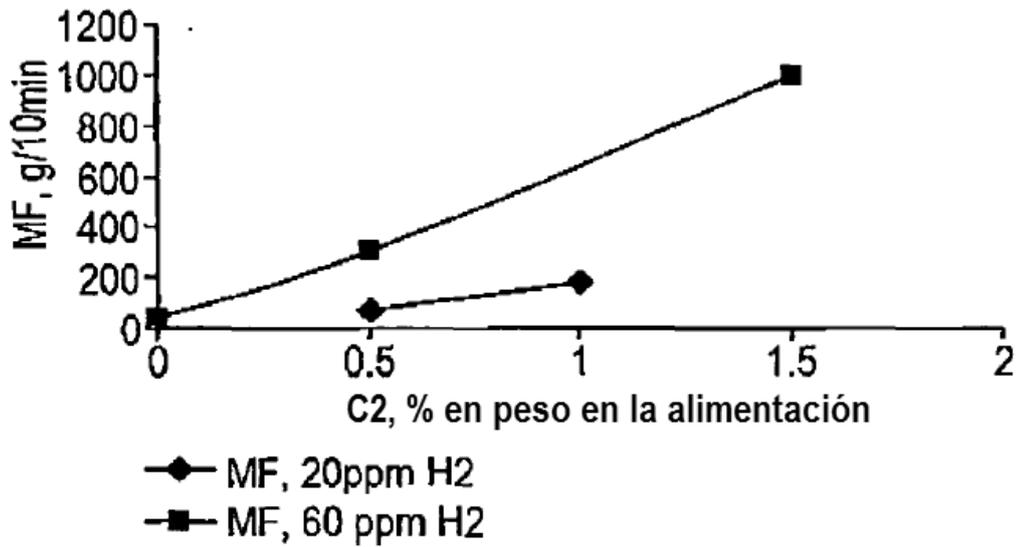


FIG. 3

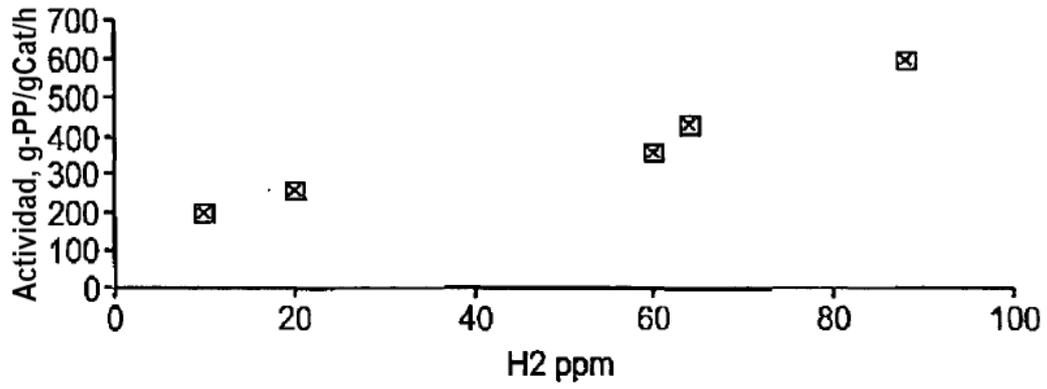


FIG. 4

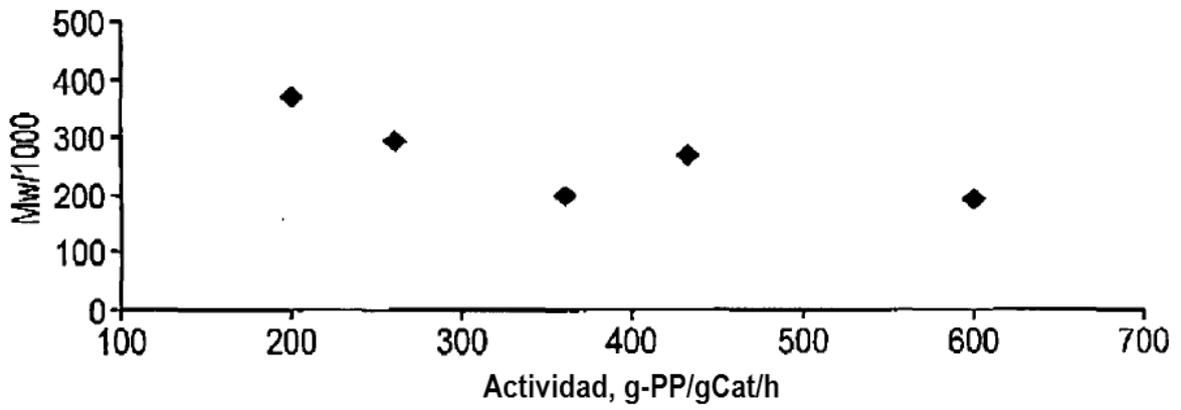


FIG. 5

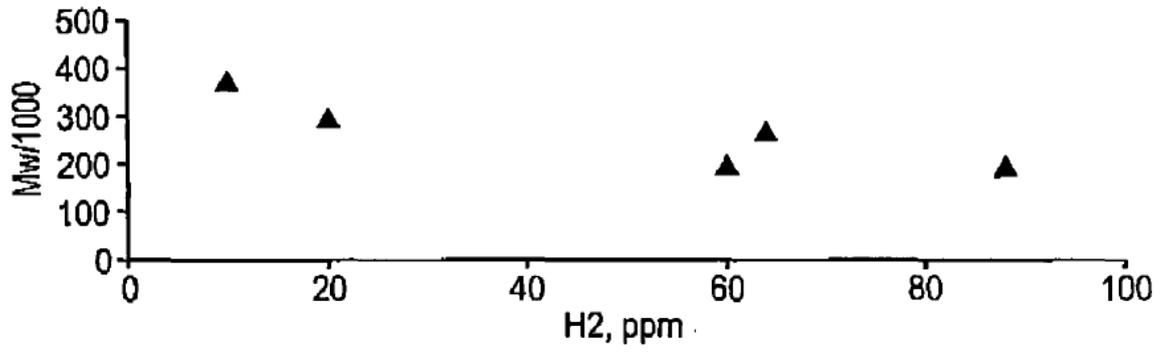


FIG. 6

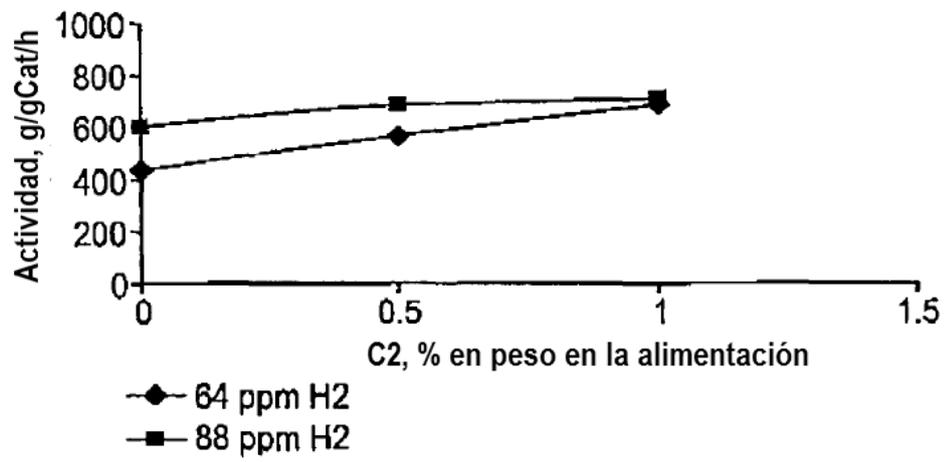


FIG. 7

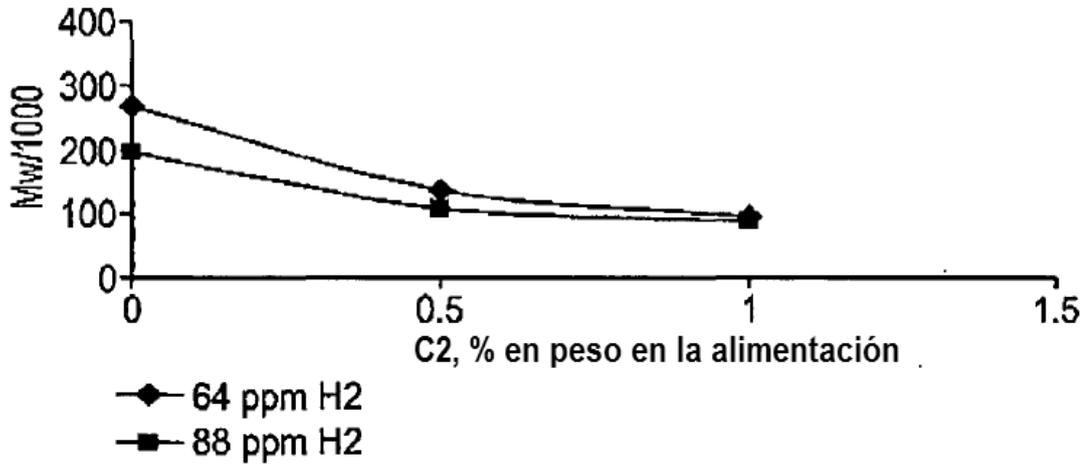


FIG. 8

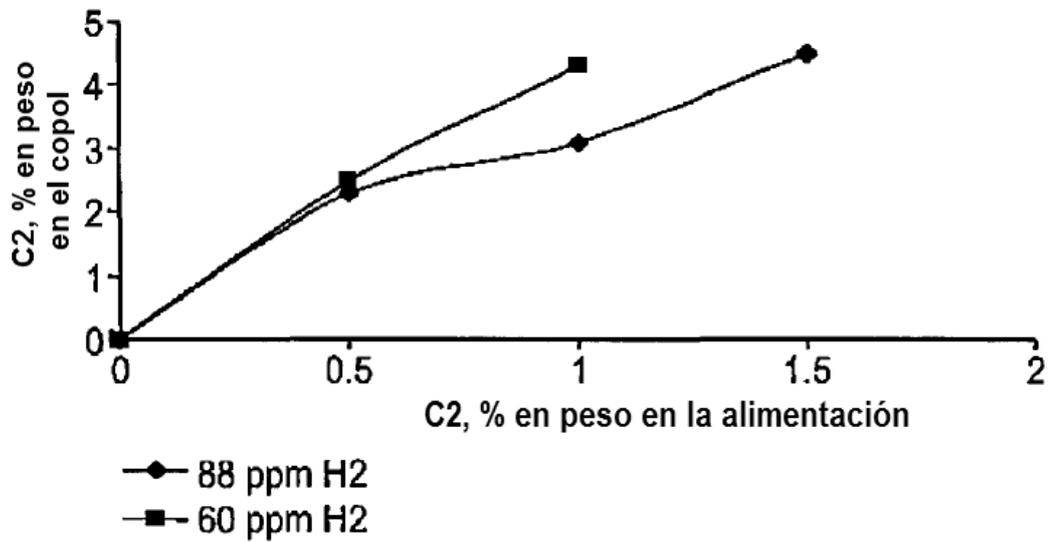


FIG. 9

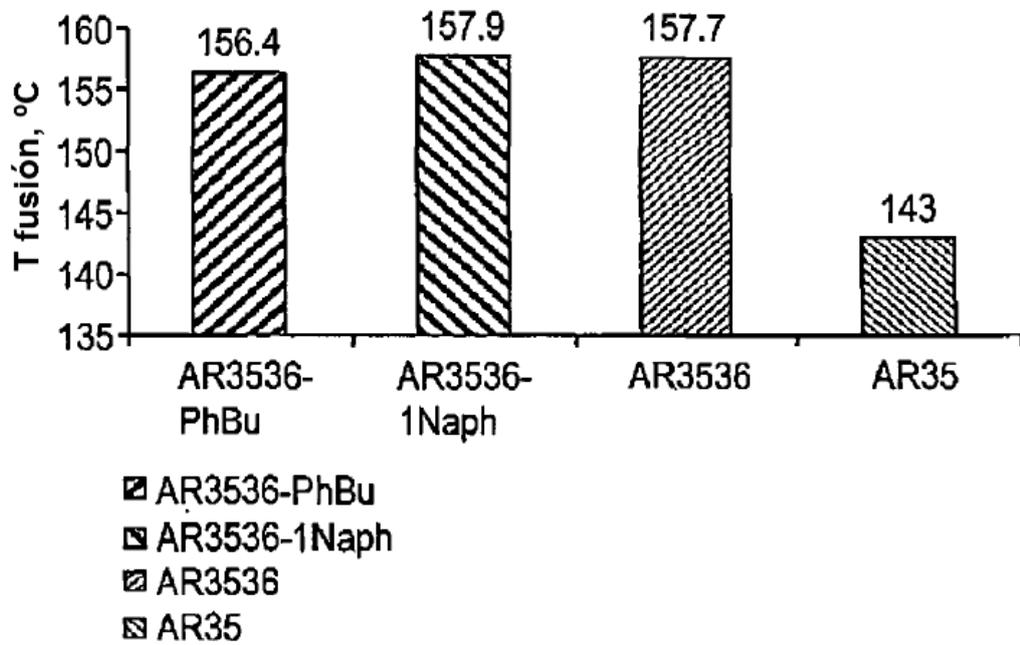


FIG. 10

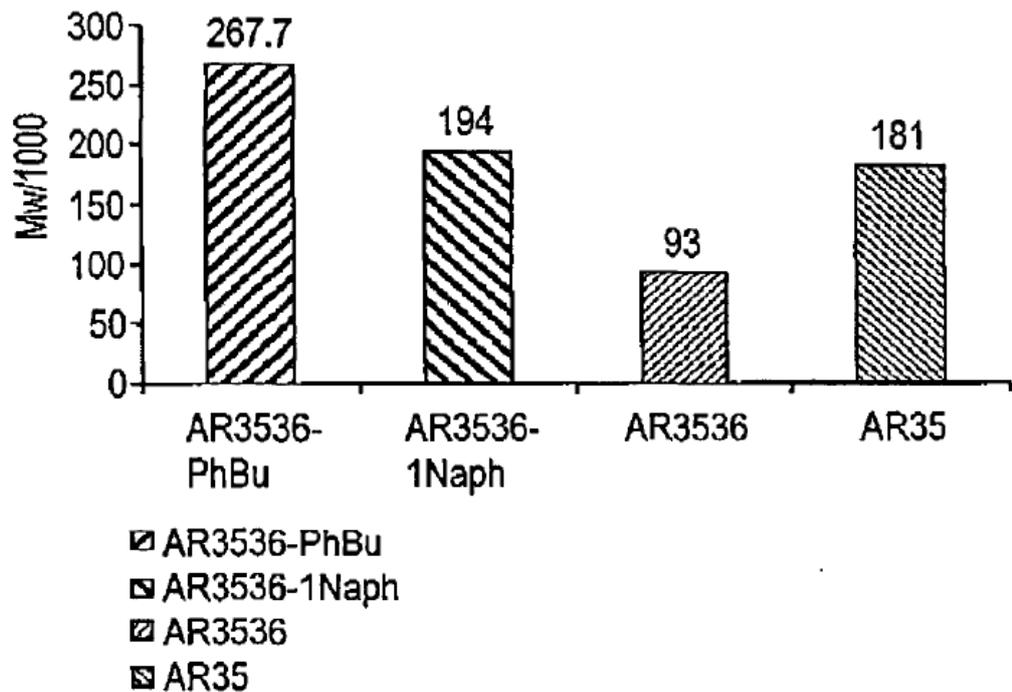


FIG. 11

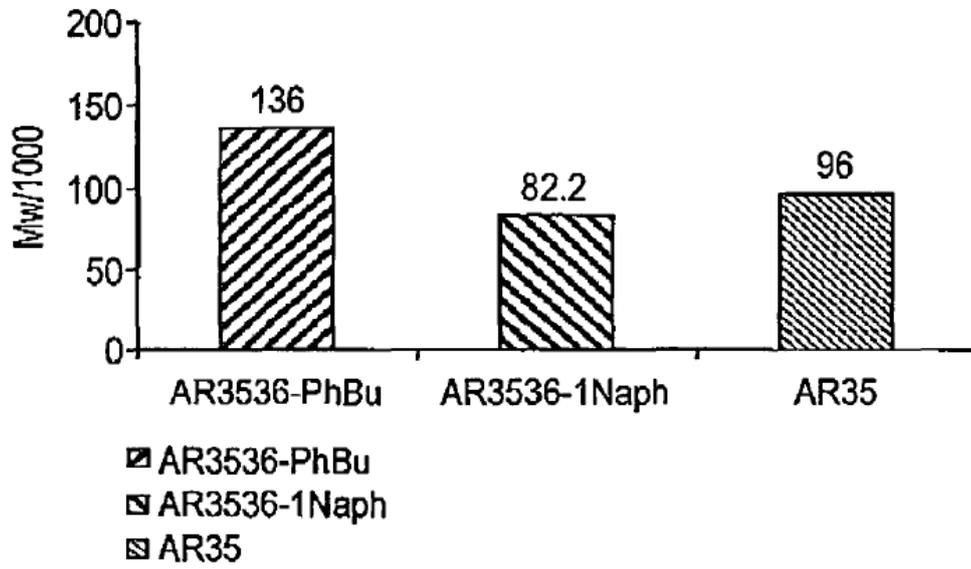


FIG. 12

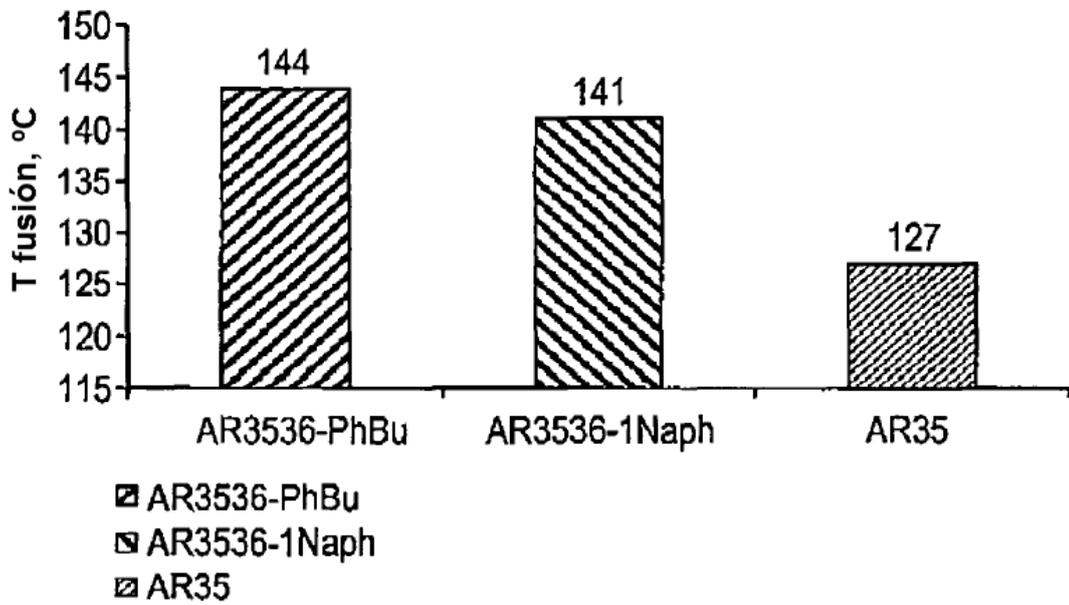


FIG. 13

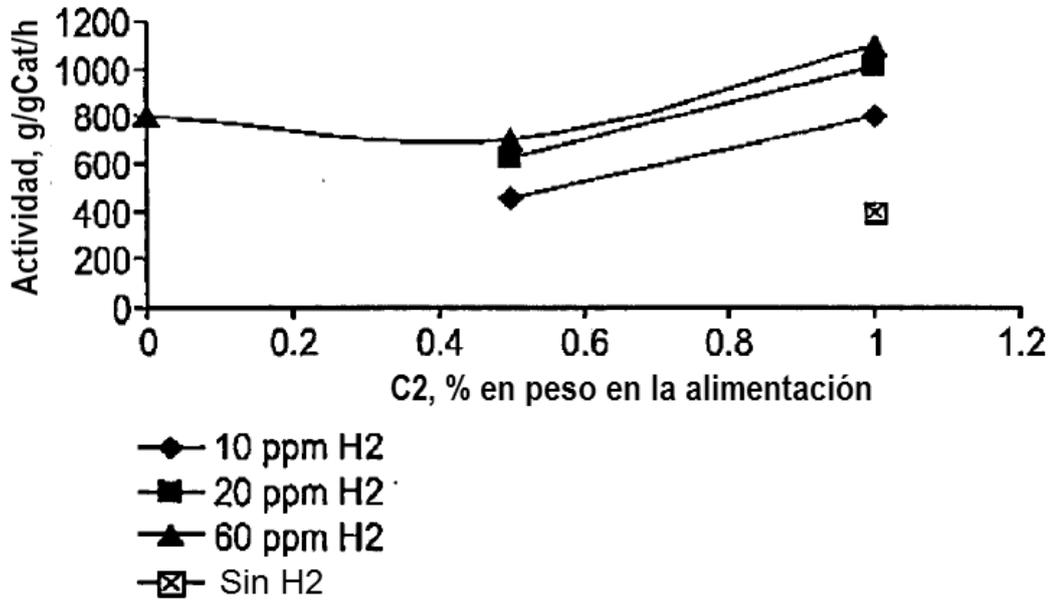


FIG. 14

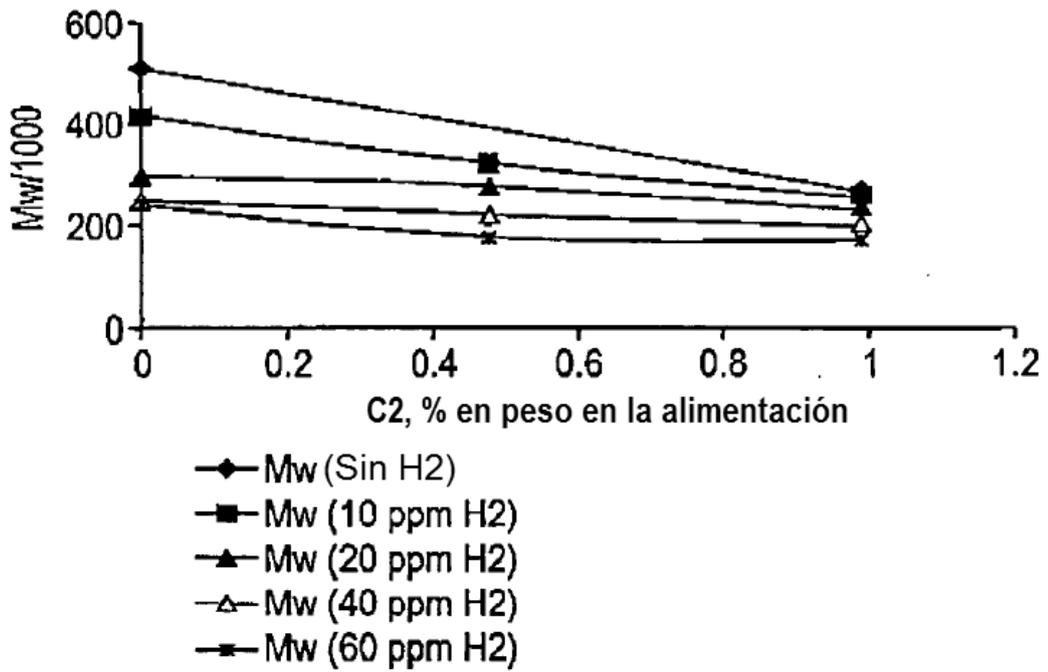


FIG. 15

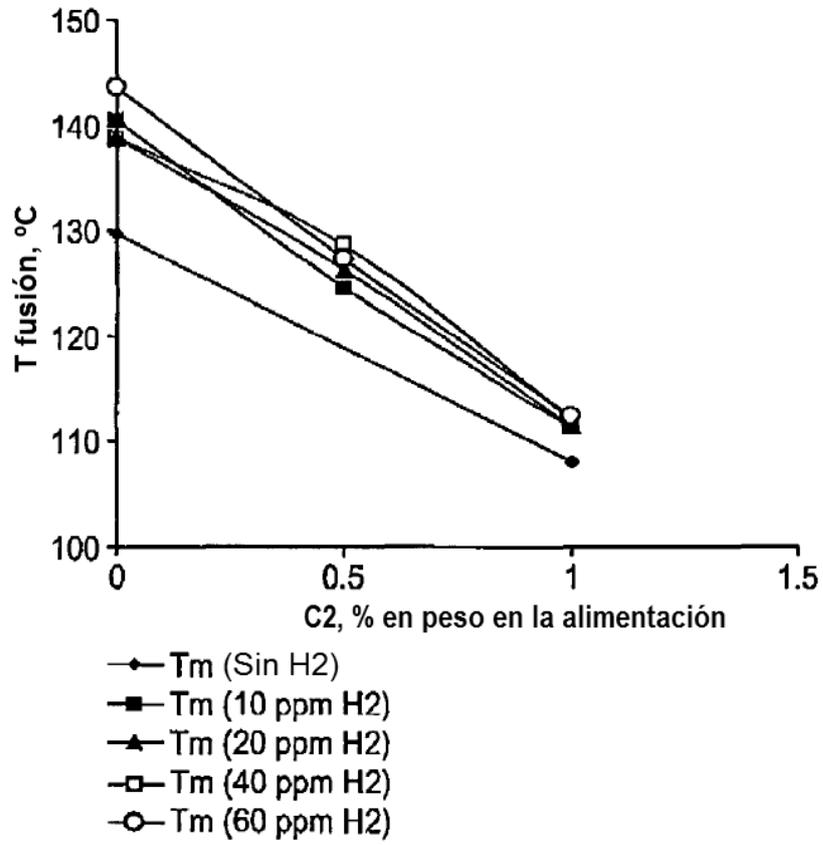


FIG. 16

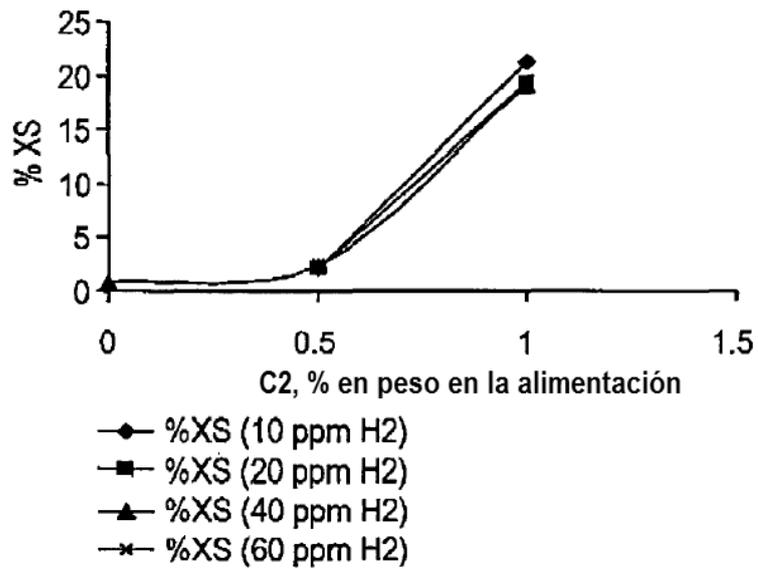


FIG. 17

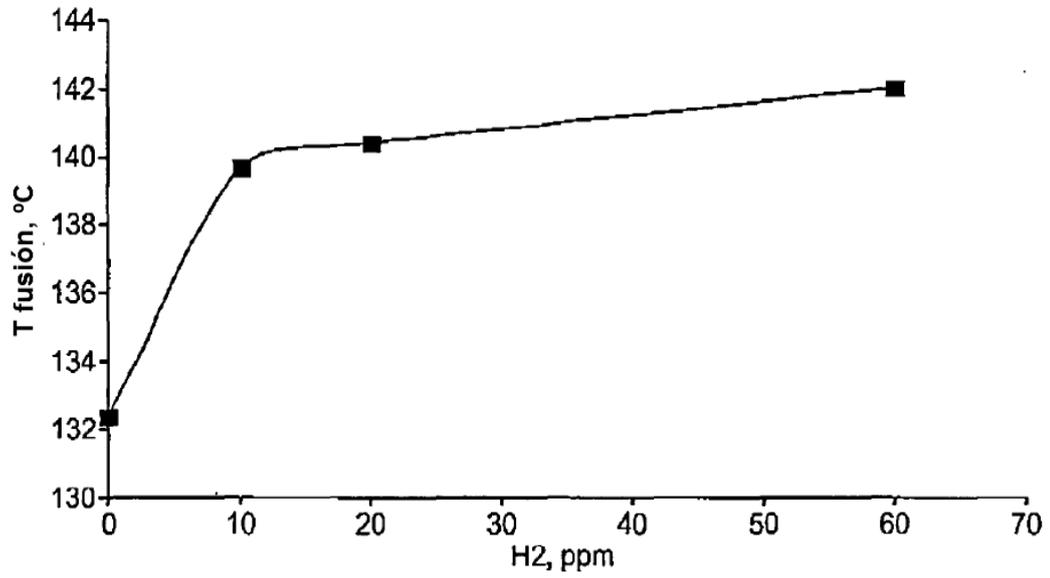


FIG. 18

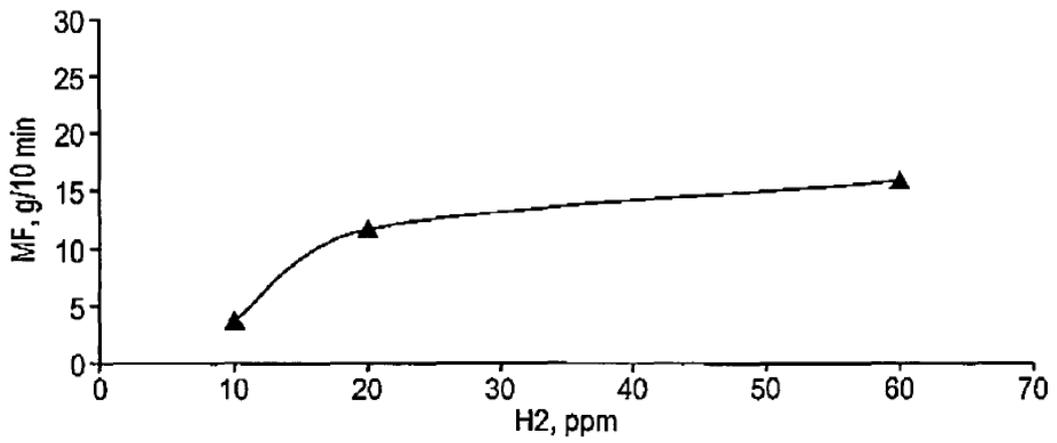


FIG. 19

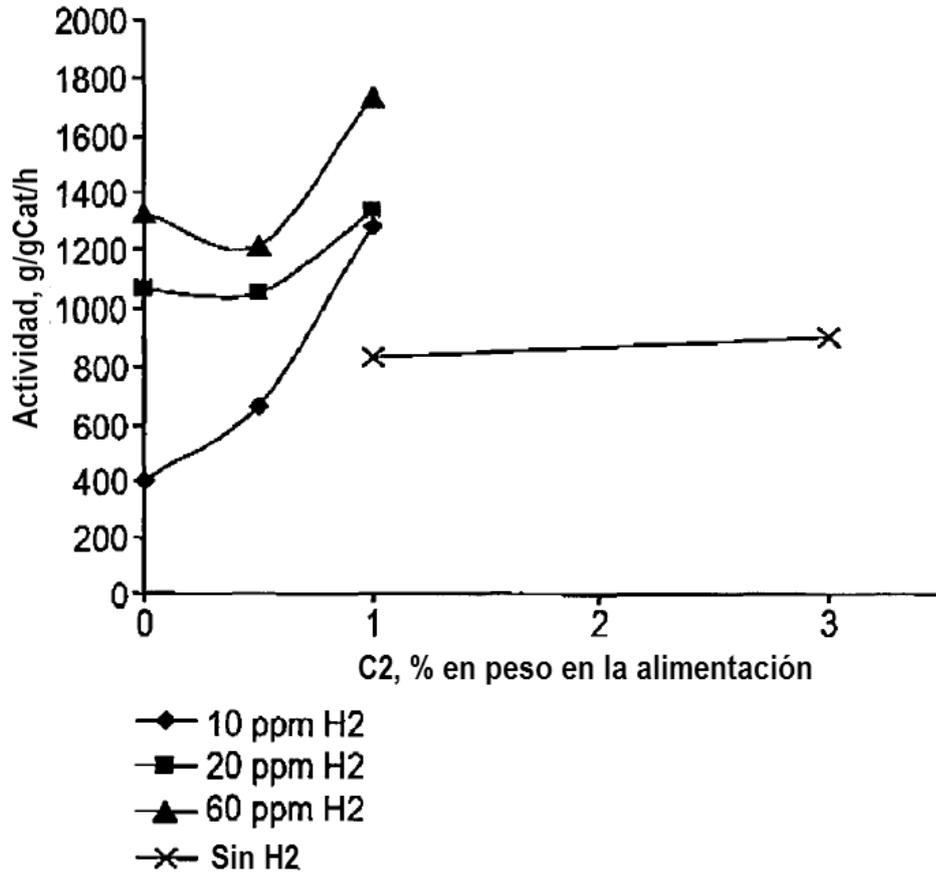


FIG. 20

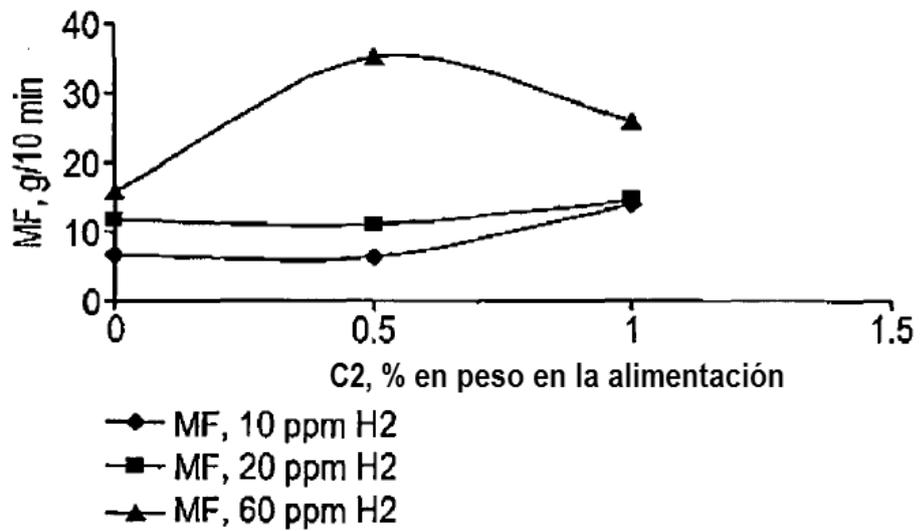


FIG. 21

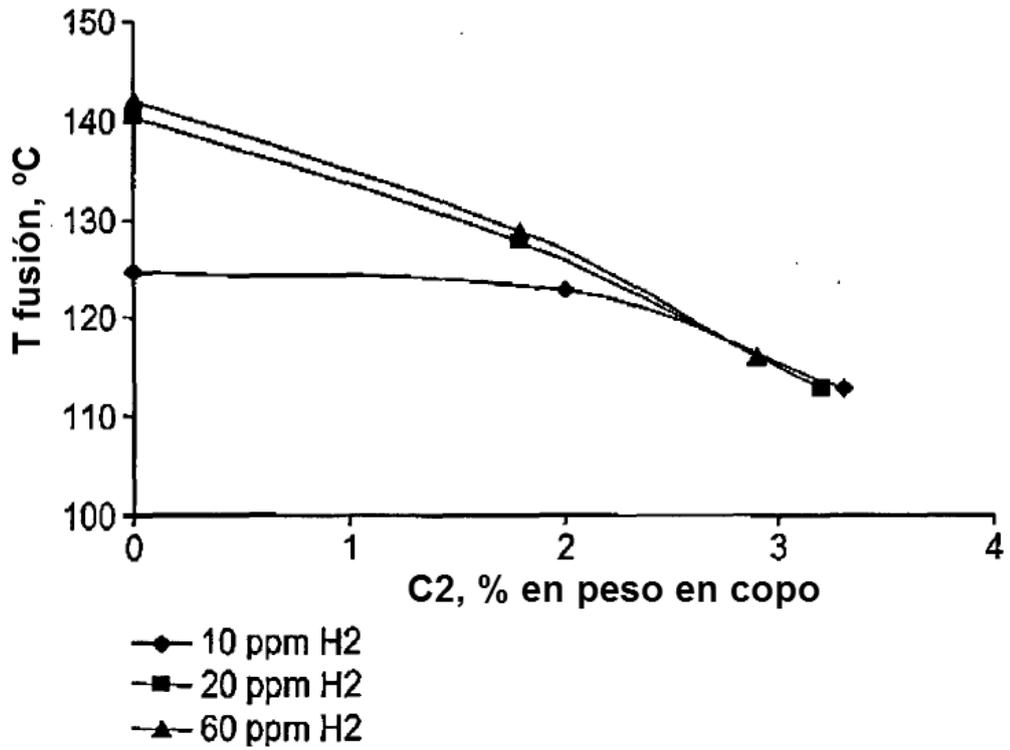


FIG. 22

