

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 021**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2015 PCT/EP2015/058204**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15158790**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2015 E 15715303 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 3131934**

54 Título: **Sistema catalítico mejorado para producir copolímeros de polietileno en un proceso de polimerización en solución a alta temperatura**

30 Prioridad:

17.04.2014 EP 14165140

17.04.2014 EP 14165142

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

30.06.2020

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)

Wagramerstrasse 17-19

1220 Vienna , AT

72 Inventor/es:

AJELLAL, NOUREDDINE;

PELLECCHIA, ROBERTA;

RESONI, LUIGI;

IZMER, VYATCHESLAV V;

VOSKOBOYNIKOV, ALEXANDER Z. y

KONONOVICH, DMITRY S

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 770 021 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

Sistema catalítico mejorado para producir copolímeros de polietileno en un proceso de polimerización en solución a alta temperatura

5

La presente invención se refiere a sistemas catalíticos mejorados, que pueden producir copolímeros de polietileno en un proceso de polimerización en solución a alta temperatura. Los sistemas catalíticos comprenden una combinación de complejos de bisindenilo y metalloceno seleccionados, sustituido al menos en la posición 2 y 4 de ambos indenilos junto con una mezcla de cocatalizador que comprende un cocatalizador de aluminóxano y adicionalmente un cocatalizador a base de boro. Estas combinaciones generan notablemente sistemas catalíticos con actividad, productividad y estabilidad excelentes y permiten la producción de copolímeros de polietileno con una mayor incorporación de comonómero.

10

Los catalizadores de metalloceno se han utilizado para fabricar poliolefinas durante muchos años. Innumerables publicaciones académicas y de patentes describen el uso de estos catalizadores en la polimerización de olefinas. Los metallocenos ahora se usan industrialmente y los polietilenos y, en particular, los polipropilenos se producen a menudo utilizando sistemas catalíticos basados en ciclopentadienilo con diferentes patrones de sustitución.

15

Se han descrito varios de estos catalizadores de metalloceno para uso en solución de polimerización en particular para la producción de polipropileno.

20

Por ejemplo WO 2007/116034 describe i.a. un sistema catalítico que comprende dimetilsililbis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il)diclorocirconio racémico y cocatalizador de metilalumóxano para producir polipropileno en un proceso de polimerización en solución a temperaturas entre 100 °C y 120 °C.

25

Se menciona que los compuestos de metalloceno también se pueden usar para preparar copolímeros de etileno, preferentemente copolímeros de etileno-buteno, pero se dice que tales copolímeros se obtienen usando procesos en fase gaseosa.

30

WO 2007/122098 también describe el uso del complejo de dimetilsililbis(2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)diclorocirconio racémico junto con un cocatalizador de alumóxano para producir copolímeros de etileno a 100 °C.

35

EP 2532687 A describe complejos de metalloceno adicionales, como dicloruro de dimetilsililbis[2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butil-fenil)-7-metoxi-indenil]circonio, que primero se pre-alquila con un compuesto de aluminio alquilo y entonces se activa con cocatalizador de borato. El sistema catalítico se usa para preparar polipropileno a una temperatura entre 30 °C y 70 °C.

40

Se desvelan los complejos de WO 2011/135004 como se describen en WO 2007/116034, como dimetilsililbis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il)diclorocirconio racémico y se preparan según el método de emulsión/solidificación como se describe en WO 2003/051934. Estos complejos se activan con un cocatalizador de alumóxano y se usan para la polimerización de propileno.

45

WO 2012/075560 describe además un proceso de polimerización en solución de múltiples etapas (al menos dos etapas) para preparar copolímeros de etileno, en donde un catalizador de fosfinimina se usa con un cocatalizador que comprende un alquilaluminoxano y un activador iónico, como un compuesto de boro.

WO00/09515 describe el uso de ciertos cocatalizadores de aluminio en la polimerización de etileno y propileno.

50

En ninguna de las bibliografías citadas anteriormente se menciona el problema de la incorporación eficaz de comonómeros. Sin embargo, para que un proceso para producir copolímeros de etileno sea eficaz, es importante que el sistema catalítico utilizado tenga una alta reactividad para las alfa-olefinas C4-10 utilizadas como comonómero.

55

Los inconvenientes derivados de una baja reactividad para el comonómero alfa-olefina C4-10 son, por ejemplo, cantidades crecientes del comonómero alfa-olefina necesarias para introducir una cierta cantidad de unidades superiores de comonómero alfa-olefínico en el polímero y/o eliminación de alfa-olefina superior sin reaccionar del polvo polimérico.

60

Otra propiedad importante y deseada del sistema catalítico utilizado es una alta productividad para obtener un máximo de polietileno producido con la menor cantidad de catalizador posible. Otro punto a destacar es que los procesos de solución de alta temperatura para la polimerización de olefinas requieren un catalizador térmicamente robusto.

65

Como se discute en el WO 2003/102042, los procesos en solución se caracterizan por tiempos de permanencia cortos. Por consiguiente, además de tener estabilidad de temperatura, los sistemas catalíticos utilizados en estos

procesos deben activarse rápida y completamente. Esto contrasta fuertemente con los requisitos para los catalizadores utilizados en procesos en suspensión y fase gaseosa, en donde los tiempos de permanencia son más largos y la vida útil del catalizador es más importante. Por lo tanto, un catalizador que sea valioso para los procesos en suspensión y fase gaseosa podría ser una mala elección para su uso en un proceso de solución a alta temperatura, y viceversa. Como solución a este problema, WO 2003/102042 sugiere utilizar complejos organometálicos que tengan un metal de transición del Grupo 3-10 y un ligando indeno-indolilo con puente junto con un activador, que es preferentemente metilalumoxano.

Aunque se ha realizado mucho trabajo en el campo de los catalizadores de metaloceno, aún quedan algunos problemas, que se relacionan especialmente con la productividad o actividad de los sistemas catalíticos cuando se usan en un proceso de polimerización en solución a alta temperatura. Se ha encontrado que la productividad o actividad es relativamente baja.

Por tanto, sigue siendo necesario encontrar nuevos sistemas catalíticos para la copolimerización de etileno en un proceso de polimerización en solución a alta temperatura, que sean capaces de producir los copolímeros de etileno con las propiedades deseadas y que tengan una alta actividad y/o productividad, así como una alta reactividad para los comonómeros utilizados para lograr una alta incorporación de comonómeros y una alta estabilidad térmica.

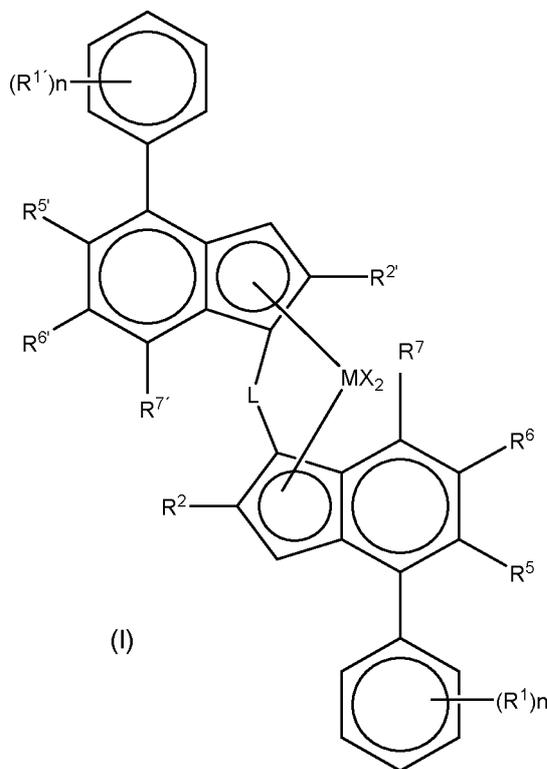
Como consecuencia, los inventores establecieron el desarrollo de un sistema catalítico nuevo/mejorado con comportamiento de polimerización superior que los sistemas catalíticos de polimerización mencionadas anteriormente respecto a productividad, incorporación de comonómero y estabilidad térmica.

Los presentes inventores ahora han encontrado sistemas catalíticos mejorados, que pueden resolver los problemas desvelados anteriormente. En particular, la invención combina el uso de complejos de metaloceno especiales con cocatalizadores de aluminoxano y además un cocatalizador a base de boro en un proceso de polimerización en solución a alta temperatura para producir copolímeros de etileno.

Sumario de la invención

Por lo tanto, visto desde un aspecto la invención, se refiere a un proceso para la preparación de un copolímero de etileno que comprende polimerizar etileno y un comonómero de alfa-olefina C₄₋₁₀ en un proceso en solución a alta temperatura a una temperatura superior a 100 °C en presencia de un sistema catalítico que comprende

- (i) un complejo de metaloceno de fórmula (I)



en donde
M es Zr

X es cloro o un radical metilo,

L es un puente de fórmula $-\text{SiR}^8_2-$, en donde cada R^8 es independientemente un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, tri(alquil $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)sililo, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{26}$ o alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{26}$,

n es 0, 1 o 2,

5 R^1 y $\text{R}^{1'}$ son los mismos o pueden ser diferentes y pueden ser un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, R^2 y $\text{R}^{2'}$ son los mismos o son diferentes y son un grupo $\text{CH}_2\text{-R}^9$, con R^9 siendo H o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado

R^5 y R^6 tomados juntos forman un anillo de 4-7 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo; o

10 R^5 es un grupo OR, en donde R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, y

R^6 es un grupo $\text{C}(\text{R}^{10})_3$, con R^{10} siendo el mismo o diferente y R^{10} puede ser H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado;

y $\text{R}^{5'}$ y $\text{R}^{6'}$ tomados juntos forman un anillo de 4-7 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo,

15 con la condición de que si R^5 y R^6 así como $\text{R}^{5'}$ y $\text{R}^{6'}$ tomados juntos forman un anillo de 5 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo entonces R^2 y $\text{R}^{2'}$ no son un grupo alquilo C_1 ;

y

R^7 y $\text{R}^{7'}$ son los mismos o son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado

20 (ii) un cocatalizador de aluminóxano y

(iii) un cocatalizador que contiene boro.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona una nueva clase de metalocenos de fórmula (I), en donde M es Zr,

25 X es Cl o grupo metilo,

L es un puente de fórmula $-\text{SiR}^8_2-$, en donde ambos R^8 son el mismo grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o arilo C_6 ,

R^1 y $\text{R}^{1'}$ son los mismos y son un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado, n es 1 o 2,

R^2 y $\text{R}^{2'}$ son los mismos y son un grupo $\text{CH}_2\text{-R}^9$, con R^9 siendo H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$,

30 $\text{R}^{5'}$ y $\text{R}^{6'}$ forman juntos un anillo de 5-6 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo, y los restos restantes de R^5 y R^6 , son para R^5 un grupo OR, en donde R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ para R^6 un grupo $\text{C}(\text{R}^{10})_3$, con R^{10} siendo el mismo y R^{10} puede ser un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$,

R^7 y $\text{R}^{7'}$ son ambos H

que son adecuados para su uso en la presente invención.

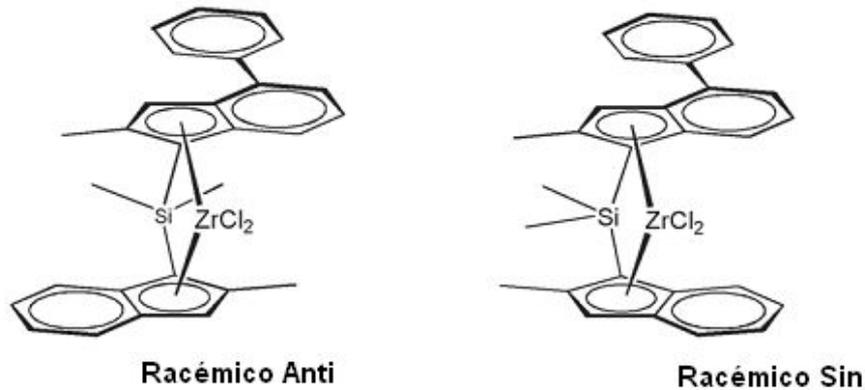
35 Descripción detallada de la invención

Complejo de Metaloceno

40 El complejo de metaloceno de sitio único, especialmente los complejos definidos por la fórmula (I) especificada en la presente invención, usado para fabricar el copolímero de etileno son simétricos o asimétricos. Para complejos asimétricos eso significa que los dos ligandos indenilo que forman el complejo son diferentes, es decir, cada ligando indenilo porta un conjunto de sustituyentes que bien son químicamente diferentes, o bien están ubicados en posiciones diferentes con respecto al otro ligando de indenilo. De manera más precisa, son complejos de bisindenilo metaloceno quirales, unidos por puente.

45 Aunque los complejos de la invención pueden estar en su configuración sin, Idealmente están en su configuración anti. A efectos de la presente invención, racémico-anti significa que los dos ligandos indenilo están orientados en direcciones opuestas con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, mientras que racémico-sin significa que los dos ligandos indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, como se muestra en la Figura siguiente.

50

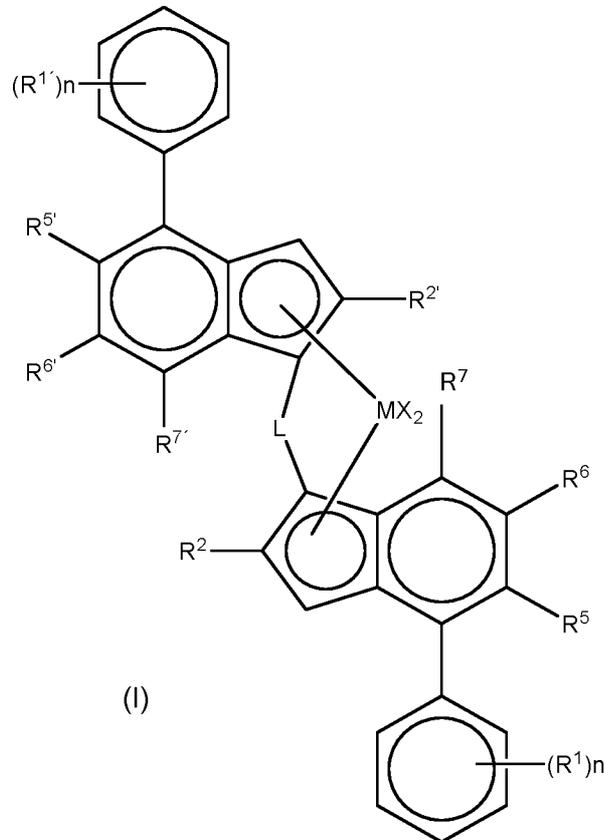


La Fórmula (I) pretende cubrir configuraciones tanto sin como anti.

5 Por naturaleza de su química, se forman pares enantioméricos tanto anti como sin durante la síntesis de los complejos. Sin embargo, mediante el uso de los ligandos de la presente invención, la separación de los isómeros anti preferidos con respecto a los isómeros sin es directa.

10 Es preferente si los complejos de metaloceno de la invención se usan como el isómero rac anti. Idealmente, por tanto, al menos 95 % en moles, tal como al menos 98 % en moles, especialmente al menos 99 % mol del catalizador de metaloceno está en la forma isomérica anti racémica.

La invención se puede realizar con un complejo de metaloceno de fórmula (I)



15 en donde

20 M es Zr
 X es cloro o un radical metilo,
 L es un puente de fórmula $-\text{SiR}^8-$, en donde cada R^8 es independientemente un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, tri(alquil $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)

C₂₀)sililo, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₆ o alquilarilo C₇-C₂₆

n es 0, 1 o 2

R¹ y R^{1'} son los mismos o pueden ser diferentes y pueden ser un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado,

R² y R^{2'} son los mismos o son diferentes y son un grupo CH₂-R⁹, con R⁹ siendo H o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado,

R⁵ y R⁶ tomados juntos forman un anillo de 4-7 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo; o

R⁵ es un grupo OR, en donde R es un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, y

R⁶ es un grupo C(R¹⁰)₃, con R¹⁰ siendo el mismo o diferente y R¹⁰ puede ser H o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado;

y R^{5'} y R^{6'} tomados juntos forman un anillo de 4-7 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo,

con la condición de que si R⁵ y R⁶ así como R^{5'} y R^{6'} tomados juntos forman un anillo de 5 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo entonces R² y R^{2'} no son un grupo alquilo C₁;

y

R⁷ y R^{7'} son los mismos o son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado.

En la fórmula (I) cada X puede ser igual o diferente. X es cloro o un radical metilo. Preferentemente ambos grupos X son los mismos.

n es 0, 1 o 2.

R¹ y R^{1'} puede ser un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo o *terc*-butilo.

Preferentemente R¹ y R^{1'} son los mismos y son un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente un grupo alquilo C₂-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente un grupo butilo lineal o ramificado y la más preferentemente R¹ y R^{1'} son *terc*-butilo.

En una realización preferente al menos uno de los grupos fenilo está sustituido con al menos uno de R¹ o R^{1'}, por tanto n puede ser 0 solo para uno de los ligandos y no para ambos.

Si n es 1, entonces R¹ y R^{1'} están preferentemente en la posición 4 (para) del anillo fenilo y si n es 2 entonces R¹ y R^{1'} están preferentemente en las posiciones 3 y 5 del anillo fenilo.

Son posibles diferentes combinaciones para R¹ y R^{1'}:

Ambos anillos fenilo están sustituidos con R¹ y R^{1'}, de modo que n puede ser el mismo puede ser diferente para los dos anillos fenilo y es 1 o 2.

Solo uno de los anillos fenilo está sustituido, de modo que n es 1 o 2, preferentemente 1.

R² y R^{2'} son los mismos o son diferentes y son un grupo CH₂-R⁹, con R⁹ siendo H o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, *i*-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo. Preferentemente R² y R^{2'} son las mismas y son un grupo CH₂-R⁸, con R⁸ siendo H o un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, más preferentemente R² y R^{2'} son los mismos y son un grupo CH₂-R⁹, con R⁹ siendo H o grupo alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado y lo más preferentemente R² y R^{2'} son ambos metilo o ambos *i*-butilo.

R⁵ y R⁶ tomados juntos forman un anillo condensado de 4-7, preferentemente 5-6 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo; o

R⁵ es un grupo OR, en donde R es un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, y R⁶ puede ser un grupo C(R¹⁰)₃, con R¹⁰ siendo el mismo o diferente y R¹⁰ puede ser H o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado;

y R^{5'} y R^{6'} tomados juntos forman un anillo de 4-7 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo;

con la condición de que si R⁵ y R⁶ así como R^{5'} y R^{6'} tomados juntos forman un anillo de 5 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo entonces R² y R^{2'} no son un grupo alquilo C₁.

Para R⁵ siendo un grupo OR, R es un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, *i*-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo, preferentemente un grupo alquilo C₁-C₄ lineal, más preferentemente un grupo alquilo C₁-C₂ y lo más preferentemente un grupo alquilo C₁, y para R⁶ siendo un grupo C(R¹⁰)₃, R¹⁰ es el mismo o diferente y R¹⁰ puede ser H o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, preferentemente con R¹⁰ siendo el mismo diferente y R¹⁰ siendo un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, más preferentemente con R¹⁰ siendo el mismo y R¹⁰ siendo un grupo alquilo C₁-C₂, lo más preferentemente el grupo C(R¹⁰)₃ es un grupo *terc*-butilo.

En una realización ambos de R⁵ y R⁶ así como R^{5'} y R^{6'} juntos forman un anillo de 4-7, preferentemente 5-6 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo. Más preferentemente ambos de R⁵ y

R⁶ así como R^{5'} y R^{6'} forman un anillo de 5 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo, con la condición de que si R⁵ y R⁶ así como R^{5'} y R^{6'} tomados juntos forman un anillo de 5 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo entonces R² y R^{2'} no son un grupo alquilo C₁.

5 Sorprendentemente los inventores han encontrado que los complejos en donde ambos de R⁵ y R⁶ así como R^{5'} y R^{6'} forman un anillo de 5 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo y R² y R^{2'} no son un grupo alquilo C₁ muestran una incorporación de comonomero extremadamente elevada también si se usan sin el cocatalizador de boro adicional.

10 R⁷ y R^{7'} son los mismos o son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, preferentemente R⁷ y R^{7'} son los mismos son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y más preferentemente R⁷ y R^{7'} son los mismos o son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo C₁-C₂.
Para complejos preferentes R⁷ y R^{7'} son los mismos y ambos son H,
15 o para una clase adicional de complejos preferentes uno de R⁷ o R^{7'} es un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, preferentemente un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y más preferentemente un grupo alquilo C₁-C₂ y el otro es H.

L es un puente de fórmula -SiR⁸₂-, en donde cada R⁸ es independientemente un hidrocarbilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ o alquilarilo C₇-C₂₀.

20 El término grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ por tanto incluye grupos alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, cicloalqueno C₃₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, grupos alquilarilo C₇₋₂₀ o grupos arilalquilo C₇₋₂₀ o por supuesto mezclas de estos grupos como cicloalquilo sustituido con alquilo.

A menos que se indique otra cosa, los grupos hidrocarbilo C₁₋₂₀ preferentes son alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₄₋₂₀, grupos cicloalquil-alquilo C₅₋₂₀, grupos alquilarilo C₇₋₂₀, grupos arilalquilo C₇₋₂₀ o grupos arilo C₆₋₂₀.

25 Preferentemente R⁸ son los mismos y son un grupo hidrocarbilo C₁-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc-butilo, isobutilo, cicloalquilo C₅₋₆, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo, más preferentemente ambos R⁸ son un grupo hidrocarbilo C₁-C₄ o arilo C₆ y lo más preferentemente ambos R⁸ son un grupo alquilo C₁.

30 Son especialmente preferentes los complejos de fórmula (I)
dicloruro de dimetilsilanodiilbis[2-*iso*-butil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5,6,7-trihidro-s-indacen-1-il]circonio *racémico* o dimetilo,
dicloruro de dimetilsilanodiil-[η^5 -6-*terc*-butil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-2-metilinden-1-il]-[η^5 -4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-5,6,7-trihidro-s-indacen-1-il]circonio *racémico* o dimetilo,
35 dicloruro de dimetilsilanodiilbis[2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-5,6,7-trihidro-s-indacen-1-il]circonio o dimetilo,
dicloruro de dimetilsilanodiilbis[2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-5,6,7-trihidro-s-indacen-1-il]circonio o dimetilo,
en su configuración sin o anti.

A efectos de la presente invención, los términos dimetilsililo, dimetilsilanodiilo y dimetilsilileno son equivalentes.

40 Los metallocenos de fórmula (I) como se ha descrito anteriormente incluyen una nueva clase de metallocenos, Que son adecuadas para usar en la presente invención, en donde en la fórmula (I)

M es Zr,

X es Cl o un grupo metilo

45 L es un puente de fórmula -SiR⁸₂-, en donde ambos R⁸ son el mismo grupo hidrocarbilo C₁-C₄ o arilo C₆,
R¹ y R^{1'} son los mismos y son un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, n es 1 o 2,
R² y R^{2'} son los mismos y son un grupo CH₂-R⁹, con R⁹ siendo H o un grupo alquilo C₁-C₃,
R^{5'} y R^{6'} forman juntos un anillo de 5-6 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo, y los restos restantes de R⁵ y R⁶, son para R⁵ un grupo OR, en donde R es un grupo alquilo C₁-C₄ y
50 para R⁶ un grupo C(R¹⁰)₃, con R¹⁰ siendo el mismo y R¹⁰ puede ser un grupo alquilo C₁-C₂.

Esta nueva clase metallocenos es una realización adicional de la invención.

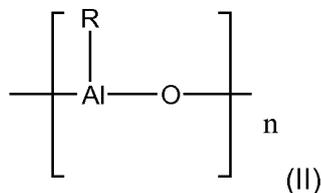
Síntesis

55 Los ligandos requeridos para formar los catalizadores de la invención pueden sintetizarse mediante cualquier proceso y el químico orgánico experto podría idear varios protocolos sintéticos para la fabricación de los materiales de ligando necesarios. WO2007/116034 desvela la química necesaria. Los protocolos sintéticos también se pueden encontrar generalmente en WO2002/02576, WO2011/135004, WO2012/084961, WO2012/001052 y
60 WO2011/076780.

Cocatalizador

65 Para formar especies catalíticas activas, normalmente es necesario emplear un cocatalizador tal y como se conoce bien en la técnica. La presente invención requiere el uso de un cocatalizador de aluminóxano y un cocatalizador que contiene boro adicional.

El cocatalizador de aluminóxano puede ser uno de fórmula (II):



5

en donde n es normalmente de 6 a 20 y R y tiene el siguiente significado.

10 Los aluminóxanos se forman por hidrólisis parcial de compuestos de organoaluminio, por ejemplo los de fórmula AlR_3 , AlR_2Y y $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$ en donde R puede ser, por ejemplo, alquilo C1-C10, preferentemente alquilo C1-C5, o cicloalquilo C3-10, arilalquilo C7-C12 o alquilarilo y/o fenilo o naftilo, y en donde Y puede ser hidrógeno, halógeno, preferentemente cloro o bromo, o alcoxi C1-C10, preferentemente metoxi o etoxi. Los aluminóxanos resultantes que contienen oxígeno no son compuestos puros en general sino mezclas de oligómeros de fórmula (I).

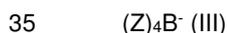
15 El aluminóxano preferente en el proceso según la invención es el metilaluminóxano (MAO). Como los aluminóxanos usados según la invención como cocatalizadores no son, debido a su modo de preparación, compuestos puros, la molaridad de las soluciones de aluminóxano en lo sucesivo se basa en su contenido de aluminio.

20 Sin embargo, se ha encontrado sorprendentemente, que en el contexto de catálisis heterogénea, donde los catalizadores no van soportados en ningún vehículo o soportados como se ha descrito anteriormente, que en casos específicos se pueden lograr actividades mayores si también se emplea un cocatalizador a base de boro como cocatalizador. El experto en la materia observará que cuando se emplean cocatalizadores a base de boro, es normal preactivar el complejo por reacción del mismo con un compuesto de aluminio alquilo, como TIBA. Este procedimiento se conoce bien y se puede usar cualquier aluminio adecuado, preferentemente un compuesto de aluminio alquilo de fórmula (VIII) AlR_3 con R siendo un grupo alquilo C₂-C₈ lineal o ramificado.

25 Los compuestos de aluminio alquilo preferentes son trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-isohexilaluminio, tri-n-octilaluminio y tri-isooctilaluminio.

30 La presente invención incluye preferentemente el uso de cocatalizadores de boro junto con aluminóxanos en lugar de la combinación de estos simple aluminio alquilo simples y cocatalizadores de boro.

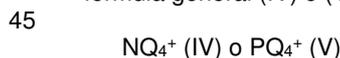
Los cocatalizadores a base de boro de interés incluyen compuestos de boro que contienen un ion borato 3+, es decir compuestos de borato. Estos compuestos contienen generalmente un anión de fórmula:



en donde Z es un derivado de fenilo opcionalmente sustituido, siendo dicho sustituyente un grupo halo-alquilo C₁₋₆ o halo. Las opciones preferentes son fluoro o trifluorometilo. Más preferentemente, el grupo fenilo está perfluorado.

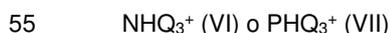
40 Tales cocatalizadores iónicos contienen preferentemente un anión no coordinante tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato.

Los contraiones adecuados son derivados de amina o anilina protonados iones fosfonio. Estos pueden tener la fórmula general (IV) o (V):



50 donde Q es independientemente H, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, fenilalquilenos C₁₋₆ u opcionalmente Ph sustituido. Los sustituyentes opcionales pueden ser alquilo C1-6, halo o nitro. Puede haber uno o más de uno de tales sustituyentes. Por tanto los Ph grupos sustituidos preferentes incluyen fenilo para-sustituido, preferentemente toliolo o dimetilfenilo.

Es preferente que al menos un grupo Q sea H, por tanto los compuestos preferentes son los de fórmula:



Los grupos fenil-alquilo C₁₋₆ preferentes incluyen bencilo.

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

Los iones fosfonio de interés incluyen trifenilfosfonio, trietilfosfonio, difenilfosfonio, tri(metilfenil)fosfonio y tri(dimetilfenil)fosfonio. Un contraión más preferente es tritilo (CPh_3^+) o análogos del mismo en donde el grupo Ph se funcionaliza para portar uno o más grupos alquilo. Por tanto los boratos altamente preferentes de uso en la invención comprenden el ion tetraquis(pentafluorofenil)borato.

Los compuestos iónicos preferentes que se pueden usar según la presente invención incluyen:

tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato,
tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato,
tributilamoniotetra-(4-fluorofenil)borato,
N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis-(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilaniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-di(propil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
di(ciclohexil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, o
ferroceniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

Se da preferencia al trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato o
N,N-dimetilaniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

Se encontró sorprendentemente que ciertos cocatalizadores de boro son especialmente preferentes. Por tanto los boratos preferentes de uso en la invención comprenden el ion tritilo. Por tanto el uso de N,N-dimetilamonio-tetraquispentafluorofenilo borato y $Ph_3CB(PhF_5)_4$ y análogos de los mismos es especialmente favorable.

En una realización, en el sistema catalítico de la presente invención se usan preferentemente ambos cocatalizadores, un aluminóxano y un cocatalizador a base de boro.

En una realización adicional, se usa un complejo, en donde ambos de R^5 y R^6 así como $R^{5'}$ y $R^{6'}$ forman un anillo de 5 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo, también es preferente solo el uso de aluminóxano como cocatalizador.

También es posible añadir un compuesto de aluminio alquilo de fórmula (VIII) AlR_3 con R siendo un grupo alquilo C_2-C_8 lineal o ramificado como neutralizadores ácidos en cantidades conocidas por el experto.

El experto en la materia conocerá bien las cantidades adecuadas de cocatalizador.

La relación molar de boro a ion metálico del metaloceno puede estar en el intervalo de 0,5:1 a 10:1 mol/mol, preferentemente 1:1 a 10:1, especialmente 1:1 a 5:1 mol/mol.

La relación molar de Al en el aluminóxano a ion mecánico del metaloceno puede estar en el intervalo de 1:1 a 2000:1 mol/mol, preferentemente 10:1 a 1000:1, y más preferentemente 50:1 a 500:1 mol/mol.

Fabricación del catalizador

El complejo de metaloceno de la presente invención se usa junto con el cocatalizador(es) como sistema catalítico para la polimerización de etileno y comonómero de alfa-olefina C_{4-10} en un proceso de polimerización en solución a alta temperatura.

El sistema catalítico de la invención se puede usar en una forma no soportada o en forma sólida. El sistema catalítico de la invención se puede usar como catalizador homogéneo o catalizador heterogéneo.

El sistema catalítico de la invención en forma sólida, preferentemente en forma de partículas sólidas está exento de un vehículo externo, aunque se encuentra no obstante en forma sólida.

Por libre de portador externo se entiende que el catalizador no contiene un soporte externo, tal como un soporte inorgánico, por ejemplo, sílice o alúmina, o un material de soporte polimérico orgánico.

a) No soportado

Los sistemas catalíticos no soportados, adecuados para la presente invención se pueden preparar en solución, por ejemplo en un disolvente aromático como tolueno, mediante contacto del metaloceno (en forma de sólido o como solución) con el cocatalizador(es), por ejemplo metilaluminoxano y/o un borano o una sal de borato previamente en un disolvente aromático, o se pueden preparar añadiendo secuencialmente los componentes catalíticos disueltos al medio de polimerización.

b) Forma sólida

En una realización alternativa, para proporcionar el sistema catalítico de la invención en forma sólida pero sin uso de un vehículo externo, es preferible usar un sistema de emulsión líquido/líquido. El proceso implica formar la dispersión de componentes catalíticos (i) (el complejo) y (ii) + opcionalmente (iii) el cocatalizador(es) en un disolvente, y solidificar dichas gotitas dispersas para formar partículas sólidas.

En este caso cuando se usa aluminoxano así como cocatalizadores a base de boro, es particularmente preferente si el aluminoxano se pone en contacto con el metaloceno antes de añadir el borato. Tanto los componentes cocatalíticos como el metalocenos están preferentemente presentes en una solución.

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

El presente proceso permite la fabricación de partículas de catalizador activo con morfología mejorada, por ejemplo con un tamaño de partícula predeterminado, forma esférica, estructura compacta, propiedades superficiales excelentes y sin uso de ningún material de soporte por los externos añadido, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo, sílice. Las partículas de catalizador pueden tener una superficie lisa, pueden tener una naturaleza compacta y los componentes catalíticos activo se pueden distribuir uniformemente por las partículas de catalizador.

En WO03/051934 se puede encontrar la divulgación completa de las etapas necesarias para el proceso.

Parte o la totalidad de las etapas de preparación se pueden llevar a cabo de forma continua. Se hace referencia al documento WO2006/069733 que describe principios de dichos métodos de preparación continuos o semicontinuos de dichos tipos de catalizador, preparados por medio del método de emulsión/solidificación.

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

El uso de catalizadores heterogéneos, sin soporte, (es decir, catalizadores "auto-soportados") podría tener, como inconveniente, una tendencia a disolverse hasta cierto punto en los medios de polimerización, es decir, algunos componentes catalíticos activos pueden filtrarse de las partículas del catalizador durante la polimerización de la suspensión, de modo que se podría perder la morfología original buena del catalizador. Estos componentes catalíticos lixiviados son muy activos, posiblemente causando problemas durante la polimerización. Por tanto, se debería minimizar la cantidad de componentes lixiviados, es decir, todos los componentes del catalizador se deberían mantener en forma homogénea.

Además, los catalizadores auto-soportados generan, debido a la elevada cantidad de especies catalíticamente activas en el sistema de catalizador, las temperaturas altas al comienzo de la polimerización pueden producir la fusión del material del producto. Ambos efectos, es decir, la disolución parcial del sistema de catalizador y la generación de calor, podrían provocar la obstrucción, laminado y deterioro de la morfología del material polimérico.

Con el fin de minimizar los posibles problemas asociados a la elevada actividad o lixiviado, es preferente "prepolimerizar" el catalizador antes de usarlo en el proceso de polimerización. Cabe señalar que la prepolimerización en este sentido es parte del proceso de preparación del catalizador, siendo una etapa que se lleva a cabo tras la formación de un catalizador sólido. Esta etapa de prepolimerización del catalizador no forma parte de la configuración de polimerización real, que podría comprender también una etapa de prepolimerización de proceso convencional. Después de la etapa de prepolimerización del catalizador, se obtiene un catalizador sólido y se utiliza en la polimerización.

La "prepolimerización" del catalizador tiene lugar después de la etapa de solidificación del proceso de emulsión líquido-líquido descrito anteriormente en este documento. La prepolimerización puede tener lugar mediante métodos conocidos descritos en la técnica, tal como se describe en los documentos WO 2010/052263, WO 2010/052260 o WO 2010/052264. Las realizaciones preferentes de este aspecto de la invención se describen en Este documento.

El uso de la etapa de polimerización del catalizador ofrece la ventaja de minimizar la lixiviación de los componentes catalíticos y por tanto un sobrecalentamiento local.

Polímero

5 El polímero a producir usando sistema catalítico de la invención es copolímero de etileno y un comonómero de alfa-olefina C₄₋₁₀, como 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, o 1-octeno. Como comonómero se usa preferentemente buteno, hexeno u octeno y más preferentemente se usa octeno.

10 El contenido de comonómero en dicho polímero puede ser hasta 40 % en peso, preferentemente entre 5 y 40 % en peso, más preferentemente 10 a 38 % en peso y más preferentemente 15 a 36 % en peso.

15 La densidad (medida según ISO 1183-187) de los polímeros está en el intervalo de 0,850 g/cm³ a 0,950 g/cm³, preferentemente en el intervalo de 0,850 g/cm³ a 0,945 g/cm³ y más preferentemente en el intervalo de 0,850 g/cm³ a 0,940 g/cm³.

20 El valor Pm/Mn de los polímeros de la invención es inferior a 5, por ejemplo en el intervalo de 2,0 a 4,5.

25 Los puntos de fusión (medidos con DSC según ISO 11357-3:1999) de los polímeros a producir son inferiores a 130 °C, preferentemente inferiores a 120 °C, más preferentemente inferiores a 110 °C y lo más preferentemente inferiores a 100 °C

Polimerización

30 El sistema catalítico de la presente invención se usa para producir los copolímeros de etileno definidos anteriormente en un proceso de polimerización en solución a alta temperatura a temperaturas superiores a 100 °C.

35 En vista de esta invención, dicho proceso se basa esencialmente en la polimerización del monómero y un comonómero adecuado en un disolvente hidrocarburo líquido que hace que el polímero resultante sea soluble. La polimerización se realiza a una temperatura superior al punto de fusión del polímero, como resultado de esto se obtiene una solución de polímero. Esta solución se centrifuga para separar el polímero del monómero sin reaccionar y el disolvente. El disolvente luego se recupera y recicla en el proceso.

40 Un proceso de polimerización en solución se conoce por sus cortos tiempos de permanencia en el reactor (en comparación con los procesos en fase gaseosa o en suspensión) permitiendo, por tanto, transiciones de grado muy rápidas y flexibilidad significativa para producir una amplia gama de productos en un ciclo de producción corto.

45 De acuerdo con la presente invención el proceso de polimerización de solución usado es un proceso de polimerización de solución a alta temperatura, usando una temperatura de polimerización superior a 100 °C. Preferentemente la temperatura de polimerización es al menos 110°, más preferentemente al menos 150 °C. La temperatura de polimerización puede ser de hasta 250 °C.

50 La presión en el proceso de polimerización de solución usado según la invención esta preferentemente en un intervalo de 1 a 10 MPa (10 a 100 bares), preferentemente 1,5 a 10 Mpa (15 a 100 bares) y más preferentemente 2 a 10 MPa (20 a 100 bares).

55 El disolvente hidrocarburo líquido usado es un hidrocarburo C₅₋₁₂ que puede estar sin sustituir o sustituido con grupo alquilo C₁₋₄ como pentano, metil pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Más preferentemente se usan disolventes de hidrocarburo C₆₋₁₀ sin sustituir.

Una tecnología de solución conocida adecuada para el proceso según la invención es la tecnología COMPACT.

Ventaja

60 Los nuevos sistemas catalíticos, que comprenden el componente (i), (ii) y (iii) se pueden usar ventajosamente para copolimerización de etileno en el proceso de polimerización en solución a alta temperatura.

65 Los sistemas catalíticos según la presente invención muestran productividad excelente, incorporación de comonómero excelente y estabilidad térmica si usan para copolimerización de etileno en el proceso de polimerización en solución a alta temperatura.

Aplicaciones

Los polímeros fabricados con el sistema catalítico de la invención son útiles en todo tipo de artículos finales como tuberías, películas (fundición, películas sopladas), fibras, artículos moldeados (por ejemplo, moldeados por inyección, artículos moldeados por soplado, rotomoldeados), revestimientos de extrusión, etc.

La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes Ejemplos:

Métodos

Determinación de Al y Zr (método ICP)

5 El análisis elemental de un catalizador se realizó tomando una muestra sólida de masa, m. El catalizador se desactivó sustituyendo las condiciones de almacenamiento inerte con aire ambiente, primero pasivamente a través de una aguja y luego activamente aplicando vacío tres veces al recipiente de muestreo. Las muestras se disolvieron a un volumen V enfriando primero en hielo seco mientras se añadía agua desionizada (5 % de V) y ácido nítrico (HNO₃, 65 %, 5 % de V). Las muestras se transfirieron completamente a matraces volumétricos usando agua desionizada y enjuagando los recipientes de muestreo. Ácido fluorhídrico (HF, 40 %, 3 % de V) se añadió a los matraces volumétricos y se obtuvo el volumen V mediante la adición de agua recién desionizada. Las soluciones de muestra preparadas se dejaron estabilizar durante dos horas.

15 TEI análisis se realizó a temperatura ambiente usando un Plasma Inductivamente Acoplado - Espectrómetro de Emisión Óptica (ICP-OES) Thermo Elemental iCAP 6300 que se calibró con un blanco (una solución de HNO₃ al 5 %, HF al 5 % en agua desionizada) y 6 patrones de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, con 0,5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm de B y P en soluciones de HNO₃ al 5 %, HF al 3 % en agua desionizada.

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

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

Análisis de DSC

30 El punto de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) se determinaron en un instrumento DSC200 TA, colocando una muestra de polímero de 5-7 mg, en una bandeja de aluminio DSC cerrada, calentando la muestra de -30 °C a 180 °C a 10 °C/min, manteniendo durante 5 min a 180 °C, enfriando de 180 °C a -30 °C, manteniendo durante 5 min a -30 °C, calentando de -30 °C a 180 °C a 10 °C/min. La T_m informada es el máximo de la curva del segundo barrido de calentamiento y T_c es el máximo de la curva del barrido de enfriamiento.

Cuantificación de contenido de comonomero mediante espectroscopía RMN

40 Para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa.

45 Los espectros de RMN ¹³C{¹H} se registraron en estado fundido usando un espectrómetro Bruker Advance III 500 RMN funciona a 500,13 y 125,76 MHz para ¹H y ¹³C respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una cabeza de sonda de giro en ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizado con ¹³C a 150 °C usando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Aproximadamente 200 mg de material se empaquetaron en un rotor MAS de circonia de diámetro externo 7 mm y se giró a 4 kHz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta sensibilidad necesaria para una identificación rápida y una cuantificación precisa. {klimke06, parkinson07, castignolles09, parkinson11} Se usó excitación estándar de pulso único utilizando el NOE transitorio con cortos retrasos de reciclado de 3s {pollard04, klimke06} y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT{fillip05,griffin07}. Se adquirieron un total de 1024 (1k) transitorios por espectro. Esta configuración se eligió debido a su alta sensibilidad hacia contenidos bajos de comonomero.

50 Los espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa se procesaron, se integraron y las propiedades cuantitativas se determinaron usando programas automatizados de análisis espectral personalizados. Todos los desplazamientos químicos se toman como referencia interna con respecto a la señal de metileno (δ+) sin procesar a 30,00 ppm {randall89}.

60 Se observaron señales características que corresponden a la incorporación de 1-octeno (randall89, liu01, qiu07) y todos los contenidos de comonomero se calcularon con respecto a los otros monómeros presentes en el polímero.

65 Se observaron señales características que resultan de la incorporación de 1-octeno aislado, es decir, secuencias de comonomero EEOEE. La incorporación de 1-octeno aislados se cuantificó usando la integral de la señal a 38,32 ppm. Esta integral se asigna a las señales no resueltas correspondientes a sitios tanto *B6 como *βB6B6 de secuencias de 1-octeno aislado (EEOEE) y no consecutivo doble aislado (EEOEEOE) respectivamente. Para compensar la influencia de los dos sitios *βB6B6 se usa la integral del sitio ββB6B6 a 24,7 ppm:

$$O = I_{\beta\beta B6B6} - 2 * I_{\alpha\beta B6B6}$$

5 También se observaron señales características que resultan de la incorporación consecutivo de 1-octeno, es decir, secuencias de comonomero EEOOEE. Tal incorporación de 1-octeno consecutivo se cuantificó usando la integral de la señal a 40,48 ppm asignada a los sitios $\alpha\beta B6B6$ representando el número de sitios informados por comonomero:

$$OO = 2 * I_{\alpha\alpha B6B6}$$

10 También se observaron señales características que resultan de la incorporación no consecutivo de 1-octeno aislado, es decir, secuencias de comonomero EEOEOEE. Tal incorporación de 1-octeno no consecutivo aislado se cuantificó usando la integral de la señal a 24,7 ppm asignada a los sitios $\beta\beta B6B6$ representando el número de sitios informados por comonomero:

$$15 \quad OEO = 2 * I_{\beta\beta B6B6}$$

También se observaron señales características resultantes de la incorporación de 1-octeno triple-consecutivo aislado, es decir, secuencias de comonomero EEOOOEE. Tal incorporación de 1-octeno triple-consecutivo aislado se cuantificó usando la integral de la señal a 41,2 ppm asignada a los sitios $\alpha\alpha\gamma B6B6B6$ representando el número de sitios informados por comonomero:

$$20 \quad OOO = 3/2 * I_{\alpha\alpha\gamma B6B6B6}$$

25 Sin otras señales indicativas mientras secuencias de comonomero observadas el contenido total de comonomero total 1-octeno se calculó basándose únicamente en la cantidad de secuencias de comonomero de 1-octeno aislado (EEOEE), doble-consecutivo aislado (EEOOEE), no consecutivo aislado (EEOEOEE) y triple-consecutivo aislado (EEOOOEE):

$$O_{total} = O + OO + OEO + OOO$$

30 Se observaron señales características resultantes de grupos terminales saturados. Tres grupos terminales saturados se cuantificaron usando el promedio de la integral de las dos señales resueltas a 22,84 y 32,23 ppm. La integral a 22,84 ppm se asigna a las señales no resueltas correspondientes a sitios tanto 2B6 como 2S del 1-octeno y el extremo de la cadena saturada respectivamente. La integral a 32,23 ppm se asigna a las señales no resueltas correspondientes a sitios tanto 3B6 como 3S del 1-octeno y el extremo de la cadena saturada respectivamente. Para compensar la influencia de los sitios 2B6 y 3B6 del 1-octeno se usa el contenido total de 1-octeno:

$$35 \quad S = (1/2) * (I_{2S+2B6} + I_{3S+3B6} - 2 * O_{total})$$

40 El contenido de comonomero de etileno se cuantificó usando la integral de las señales sin procesar de metileno (sin procesar) a 30,00 ppm. La integral incluía los sitios γ y 4B6 del 1-octeno así como los sitios δ^+ . El contenido total de comonomero de etileno se calculó basándose en la integral sin procesar y compensando las secuencias observadas de 1-octeno y grupos terminales:

$$45 \quad E_{total} = (1/2) * [I_{sin\ procesar} + 2 * O + 1 * OO + 3 * OEO + 0 * OOO + 3 * S]$$

Es de indicar que la compensación de la integran sin procesar a la presencia de secuencias de 1-octeno (EEOOOEE) de triple-incorporación aisladas no se requiere porque el número de unidades de etileno sobre y subrepresentadas es igual.

50 La fracción molar total de 1-octeno en el polímero entonces se calculó como:

$$fO = (O_{total} / (E_{total} + O_{total}))$$

55 La incorporación de comonomero total de 1-octeno en porcentaje de peso se calculó desde la fracción molar en la forma convencional:

$$O [\% \text{ en peso}] = 100 * (fO * 112,21) / ((fO * 112,21) + ((1-fO) * 28,05))$$

60 klimke06
Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006;207:382.

parkinson07
Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007;208:2128.

65 parkinson 11
NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative Strategies for Complex Macromolecules, Capítulo 24, 401 (2011)

pollard04

Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004;37:813.

5

filip05

Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, 176, 239

griffin07

Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S.P., *Mag. Res. en Chem.* 2007 45, S1, S198

10

castignolles09

Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373

15

zhou07

Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 187 (2007) 225

busico07

Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128

20

randall89

J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201.

25

qui07

Qiu, X., Redwine, D., Gobbi, G., Nuamthanom, A., Rinaldi, P., *Macromolecules* 2007, 40, 6879

liu01

Liu, W., Rinaldi, P., McIntosh, L., Quirk, P., *Macromolecules* 2001, 34, 4757

30

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

Promedios de peso molecular (M_w , M_n), Distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrito con el índice de polidispersidad, $PDI = M_w/M_n$ (en donde M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Un instrumento Waters GPCV2000, equipado con detector de índice de refracción diferencial y viscosímetro online se usó con columnas de gel TSK 2 x GMHXL-HT y 1x G7000HXL-HT de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l 2,6-Di *terc* butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. 209,5 µl de solución de muestra se inyectaron por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando calibración universal (según ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) MWD estrecho en el intervalo de 1 kg/mol a 12 000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son según ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5 - 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo máx. 3 horas a máx. 160 °C con agitación suave continua antes de muestreo en el instrumento GPC.

35

40

45

Productos químicos

MAO se adquirió en Chemtura y se usó como solución al 30 % en peso en tolueno.

50

Trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato (nombre alternativo tetraquis-(pentafluorofenil)borato de tritilo) (CAS 136040-19-2) se adquirió en Acros (tritilBF20)

1-octeno como comonomero (99 %, Sigma Aldrich) se secó sobre tamices moleculares y se desgasificó con nitrógeno antes de usar.

55

Heptano y decano (99,9 %, Sigma Aldrich) se secaron sobre tamices moleculares y se desgasificaron con nitrógeno antes de usar.

60 Ejemplos:

A efectos de la presente invención, los términos dimetilsililo, dimetilsilanodiilo y dimetilsilileno son equivalentes. Preparación del complejo

65 1. Complejo 1-Zr (*no dentro del alcance de las reivindicaciones*): dicloruro de anti-dimetilsilileno(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)(2-metil-4-(4-*terc*-butil-fenil)indenil)circonio (C1-Zr) se preparó como se describe en la

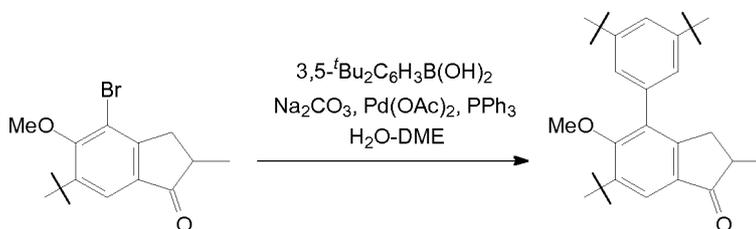
solicitud de patente WO2013/007650A1

2. Complejo 2-Zr: dimetilsilil-(2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-6-*tert*-butilinden-1-il)-(2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il) diclorocirconio racémico (C2-Zr) se prepara como se describe a continuación:

Procedimiento general para C2-Zr

1-*tert*-Butil-2-metoxibenceno se sintetizó mediante alquilación de 2-*tert*-butilfenol (Acros) con dimetilsulfato (Merck) en presencia de NaOH acuoso (Reachim, Rusia) como se describe en [Stork, G.; White, W. N. J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 4604.]. 2-metil-4-bromo-5-metoxi-6-*tert*-butilindanona se preparó como se describe en WO2013007650. Cloruro de bis(2,6-diisopropilfenil)imidazolío, es decir, IPr(HCl), e IPrNiCl₂(PPh₃) se sintetizaron como se describe en [Hintermann, L. Beilstein J. Org. Chem. 2007, 3, 1.] y [Matsubara, K.; Ueno, K.; Shibata, Y. Organometallics 2006, 25, 3422.], respectivamente. Anisol (Acros), 3-metilanol (Acros), *tert*-Butiltolueno (Aldrich), P₄O₁₀ (Reachim), Pd(P^{*t*}Bu₃)₂ (Strem), ZnCl₂ 1,0 M en THF (Aldrich), Bromuro de 3,5-di-*tert*-butilfenilmagnesio 1,0 M en THF (Aldrich), hexanos (Reachim, Rusia), N-bromosuccinimida (Acros), etanol seco (Merck), Metilmalonato de dietilo (Aldrich), yoduro de metilo (Acros), acetona (Reachim, Rusia), yoduro de tetraetilamonio (Acros), 1-Bromo-4-*tert*-butilbenceno (Acros), CuCN (Merck), Ácido metanosulfónico (Aldrich), tetrafenilborato sódico (Aldrich), acetato de paladio (Aldrich), Cianuro de cobre (Merck), hidruro de litio y aluminio (Aldrich), bromobenceno (Acros), ^{*n*}BuLi 2,5 M en hexanos (Chemetall), ZrCl₄(THF)₂ (Aldrich), NaBH₄ (Aldrich), Ni(OAc)₂ (Aldrich), gel de sílice 60 (40-63 um, Merck), AlCl₃ (Merck), bromo (Merck), Peróxido de benzoilo (Aldrich), yodo (Merck), NaHCO₃ (Merck), Na₂CO₃ (Merck), K₂CO₃ (Merck), Na₂SO₄ (Merck), Na₂SO₃ (Merck), Sodio metálico (Merck), Cloruro de tionilo (Merck), Limaduras de magnesio (Acros), acetato de sodio, trihidrato (Merck), yoduro de tetraetilamonio (Acros), trifenilfosfina (Acros), KOH (Merck), Na₂SO₄ (Akzo Nobel), TsOH (Aldrich), HCl 12 M (Reachim, Rusia), metanol (Merck), etanol anhidro (Merck), CDCl₃ y DMSO-d₆ (Deutero GmbH) así como hexanos (Merck), Tetracloruro de carbono (Merck), Éter (Merck), acetato de etilo (Merck), tolueno (Merck) y CH₂Cl₂ (Merck) a estas acciones se usaron como se recibieron. Tetrahidrofurano (Merck), Éter (Merck), y dimetoxietano (Acros) recién destilados a partir de benzofenona cetilo se usaron. Diclorometano (Merck) para síntesis organometálica así como CD₂Cl₂ (Deutero GmbH) para experimentos de RMN se secaron y se mantuvieron en CaH₂. Tolueno (Merck), n-octano (Merck), y hexanos (Merck) para síntesis organometálica se mantuvieron y destilaron sobre aleación de Na/K. Diclorodimetilsilano (Merck) y ácido metacrílico (Acros) se destilaron antes de su uso.

2.a) 6-tert-Butil-4-(3,5-di-tert-butilfenil)-5-metoxi-2-metilindan-1-ona

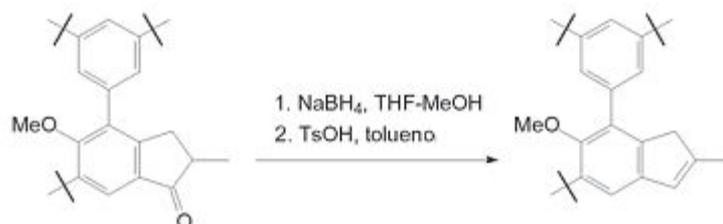


Una mezcla de 30,7 g (98,6 mmol) de 2-metil-4-bromo-5-metoxi-6-*tert*-butilindanona, 30,6 g (128 mmol) de ácido 3,5-di-*tert*-butilfenilborónico, 29,7 g (280 mmol) de Na₂CO₃, 1,35 g (5,92 mmol; 6 % en moles) de Pd(OAc)₂, 3,15 g (11,8 mmol; 12 % en moles) de PPh₃, 130 ml de agua, y 380 ml de 1,2-dimetoxietano se calentó a reflujo durante 12 h. Entonces, la mezcla de reacción se inactivó con agua, los disolventes se evaporaron. El residuo se disolvió en 500 ml de diclorometano, y esta solución se lavó con 500 ml de agua. La capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo además con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na₂SO₄, después se evaporó a sequedad. El producto en bruto se aisló del residuo usando cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 um, hexanos-diclorometano = 2:1, vol.) entonces se recristalizó a partir de n-hexano para dar 18,5 g (43 %) de un sólido de color blanco.

Anal. calc. para C₂₉H₄₀O₂: C, 82,81; H, 9,59. Encontrado: C, 83,04; H, 9,75.

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,74 (s, 1H, 7-H en indan-1-ona), 7,41 (t, J = 1,6 Hz, 1H, 4-H en C₆H₃^{*t*}Bu₂), 7,24 (d, J = 1,6 Hz, 2,6-H en C₆H₃^{*t*}Bu₂), 3,24 (s, 3H, OMe), 3,17 (dd, J = 17,3 Hz, J = 8,0 Hz, 1H, 3-H en indan-1-ona), 2,64 (m, 1H, 2-H en indan-1-ona), 2,47 (dd, J = 17,3 Hz, J = 3,7 Hz, 1H, 3-H' en indan-1-ona), 1,43 (s, 9H, 6-^{*t*}Bu en indan-1-ona), 1,36 (s, 18H, ^{*t*}Bu en C₆H₃^{*t*}Bu₂), 1,25 (d, J = 7,3 Hz, 3H, 2-Me en indan-1-ona).

2.b) 2-metil-5-tert-Butil-6-metoxi-7-(3,5-di-tert-butilfenil)-1H-indeno

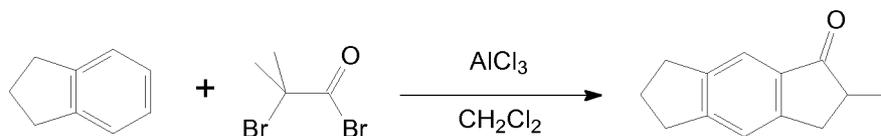


A una solución de 16,3 g (38,8 mmol) de 2-metil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-6-*tert*-butil-indan-1-ona en 200 ml de THF enfriada a 5 °C se añadieron 1,47 g (38,9 mmol) de NaBH₄. Además de eso, se añadieron 80 ml de metanol gota a gota a esta mezcla mediante agitación vigorosa durante ca. 7 h a 5 °C. La mezcla resultante se evaporó a sequedad, y el residuo se trató con 300 ml de diclorometano y 300 ml de HCl 2 M. La capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo además con 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar un aceite incoloro. A una solución de este aceite en 250 ml de tolueno se añadieron 0,1 g de TsOH, esta mezcla se calentó a reflujo con cabeza Dean-Stark durante 15 min y entonces se enfrió a temperatura ambiente usando baño de agua. La solución resultante se lavó con Na₂CO₃ acuoso al 10 %. La capa orgánica se separó, la capa acuosa se extrajo con 2 x 50 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K₂CO₃ y entonces se pasó a través de una capa corta de gel de sílice 60 (40-63 μm). La capa de gel de sílice se lavó adicionalmente con 100 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar 15,7 g (99 %) de un producto cristalino blanco que además se usó sin purificación adicional.

Anal. calc. para C₂₉H₄₀O: C, 86,08; H, 9,96. Encontrado: C, 86,26; H, 10,21.

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,36 (t, J = 1,8 Hz, 1H, 4H en C₆H₃^tBu₂), 7,33 (d, J = 1,8 Hz, 2H, 2,6-H en C₆H₃^tBu₂), 7,21 (s, 1H, 4-H en indenilo), 6,44 (m, 1H, 3-H en indenilo), 3,17 (s, 3H, OMe), 3,14 (s, 2H, 1-H en indenilo), 2,06 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 1,44 (s, 9H, 5-^tBu en indenilo), 1,35 (s, 18H, ^tBu en C₆H₃^tBu₂). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 150,4, 145,2 (dos resonancias), 141,7, 140,9, 140,6, 137,3, 132,5, 126,9, 124,0, 120,1, 116,9, 60,2, 43,0, 35,2, 34,9, 31,5, 31,0, 16,7.

2.c) 2-Metil-3,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1(2H)-ona

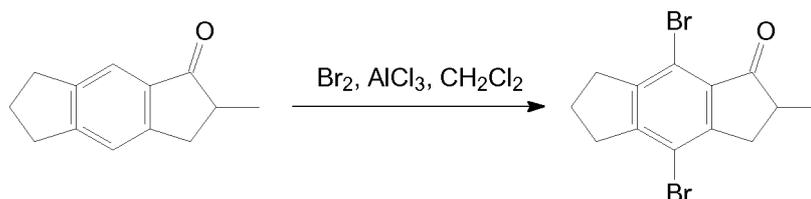


242 g (1,05 mol) de bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo se añadieron gota a gota durante 15 min a una suspensión de 333 g (2,5 mol) de AlCl₃ en 900 ml de diclorometano enfriado a -30 °C. La mezcla resultante se agitó durante 15 min, y entonces se añadieron 118 g (1,0 mol) de indano a la misma temperatura. El baño de refrigeración entonces se retiró, y la solución se agitó durante una noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió en 2 kg de hielo picado, la fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo con 3 x 500 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con K₂CO₃ acuoso, se secó sobre K₂CO₃, se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μm). El eluato se evaporó a sequedad para dar un aceite de color amarillo. Este aceite se destiló a vacío para dar 145 g (78 %) de un aceite ligeramente amarillento, p.e. 120-140 °C/5 mm de Hg. La 2-metil-3,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1(2H)-ona obtenida así contaminada con ca. 15 % del isómero angular, es decir, 2-metil-1,6,7,8-tetrahidro-as-indacen-3(2H)-ona, se usó simplificación adicional.

Anal. calc. para C₁₃H₁₄O: C, 83,83; H, 7,58. Encontrado: C, 83,74; H, 7,39.

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,54 (s, 1H, 8-H), 7,24 (s, 1H, 4-H), 3,30 (dd, J = 16,6 Hz, J = 7,3 Hz, 1H, 3-CHH'), 2,84-3,00 (m, 4H, 5-CH₂ y 7-CH₂), 2,63-2,74 (m, 1H, 2-H), 2,63 (dd, J = 16,6 Hz, J = 3,6 Hz, 1H, 3-CHH'), 2,10 (tt, 2H, 6-CH₂), 1,28 (d, J = 7,4 Hz, 3H, 2-Me). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 208,84, 152,87, 152,50, 144,05, 135,06, 121,94, 119,10, 42,36, 34,65, 33,01, 31,95, 25,70, 16,40.

2.d) 4,8-Dibromo-2-metil-3,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1(2H)-ona



Una solución de 141,7 g (760,8 mmol) de 2-metil-3,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1(2H)-ona (como se preparó anteriormente, que contenía ca. 15 % del isómero angular) en 430 ml de diclorometano se añadió gota a gota durante 0,5 h a una suspensión de 260 g (1,95 mol, 2,56 equiv.) de AlCl₃ en 700 ml de diclorometano a -10 °C. La

mezcla de reacción se agitó durante 10 min a esta temperatura, y entonces se añadieron 1,3 g de polvo de hierro. Además de eso, 250 g (1,56 mol, 2,06 equiv.) de bromo se añadieron gota a gota durante 1 h. La mezcla resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se vertió sobre 2000 cm³ de hielo picado. La capa orgánica se separó; la capa acuosa se extrajo con 3 x 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con K₂CO₃ acuoso, se secó sobre K₂CO₃, se pasó a través de un lecho corto de gel de sílice 60 (40-63 μm), y después se evaporó a sequedad. El producto en bruto (aprox. 264 g) se recristalizó en 3000 ml de n-hexano caliente para producir el producto del título de ca. 95 % de pureza. Este material se recristalizó adicionalmente a partir de 2400 ml de n-hexano caliente. Este procedimiento proporcionó 117 g de 4,8-dibromo-2-metil-3,5,6,7-tetrahidro-s-indaceno-1(2H)-ona. Las aguas madre se evaporaron a sequedad, y una porción más del producto del título se aisló del residuo por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μm). Este procedimiento proporcionó 109 g de 4,8-dibromo-2-metil-3,5,6,7-tetrahidro-s-indaceno-1(2H)-ona y 29,2 g del producto isomérico angular, es decir, 4,5-dibromo-2-metil-1,6,7,8-tetrahidro-as-indaceno-3(2H)-ona. Por lo tanto, el rendimiento total del producto del título fue 226 g (87 %).

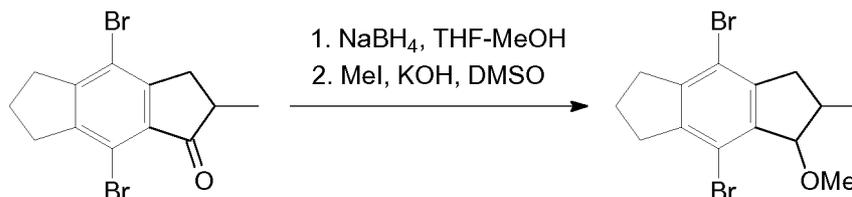
4,8-Dibromo-2-metil-3,5,6,7-tetrahidro-s-indaceno-1(2H)-ona.
Anal. calc. para C₁₃H₁₂Br₂O: C, 45,38; H, 3,52. Encontrado: C, 45,64; H, 3,60.

¹H RMN (CDCl₃): δ 3,23 (dd, *J* = 17,6 Hz, *J* = 8,0 Hz, 1H, 3-CHH'), 3,04-3,12 (m, 4H, 5-CH₂ y 7-CH₂), 2,76 (m, 1H, 2-H), 2,54 (dd, *J* = 17,6 Hz, *J* = 3,7 Hz, 1H, 3-CHH'), 2,18 (quint., 2H, 6-CH₂), 1,32 (d, *J* = 7,2 Hz, 3H, 2-Me). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 205,53, 154,61, 152,68, 147,07, 133,89, 117,86, 115,50, 43,17, 35,72, 34,88, 34,69, 23,30, 16,43.

4,5-Dibromo-2-metil-1,6,7,8-tetrahidro-as-indaceno-3(2H)-ona.
Encontrado: C, 45,50; H, 3,77.

¹H RMN (CDCl₃): δ 3,14 (dd, *J* = 17,4 Hz, *J* = 8,02 Hz, 1H, 3-CHH'), 3,06 (t, *J* = 7,63 Hz, 2H, 6-CH₂), 2,97 (t a., *J* = 7,63 Hz, 2H, 8-CH₂), 2,74 (m, 1H, 2-H), 2,48 (dd, *J* = 17,4 Hz, *J* = 4,0 Hz, 1H, 3-CHH'), 2,20 (quint., *J* = 7,63 Hz, 2H, 7-CH₂), 1,31 (d, *J* = 7,43 Hz, 3H, 2-Me). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 205,13, 152,93, 150,21, 141,48, 133,91, 123,51, 119,50, 43,03, 36,86, 32,26, 31,20, 23,95, 16,48.

2.e) 4,8-Dibromo-1-metoxi-2-metil-1,2,3,5,6,7-hexahidro-s-indaceno

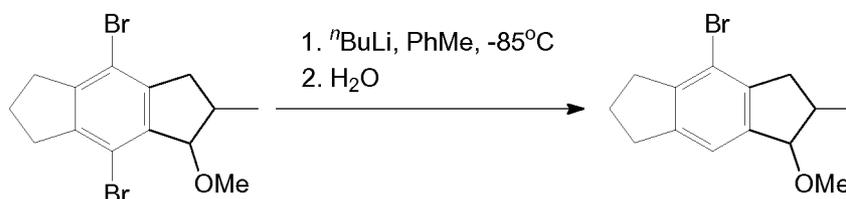


250 ml de metanol se añadieron gota a gota mediante agitación vigorosa durante 5 h a una mezcla de 117 g (340 mmol) de 4,8-dibromo-2-metil-3,5,6,7-tetrahidro-s-indaceno-1(2H)-ona y 19,3 g (0,51 mol) de NaBH₄ en 600 ml de THF a 0-5 °C. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente y después se evaporó a sequedad. El residuo se acidificó con HCl 2 M a pH 5-6, y el 4,8-dibromo-2-metil-1,2,3,5,6,7-hexahidro-s-indaceno-1-ol formado se extrajo con 1200 ml y entonces 2 x 200 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre Na₂SO₄ y se evaporó a sequedad. El sólido blanco obtenido se disolvió en 800 ml de DMSO. Se añadieron 90 g (1,6 mol) de KOH y 110 g (0,775 mol) de yoduro de metilo. Esta mezcla se agitó durante 5 h a temperatura ambiente. La solución obtenida se decantó a partir de un exceso de KOH, el último se lavó adicionalmente con 3 x 350 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con 3000 ml de agua. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo con 3 x 300 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se lavó con 7 x 1500 ml de agua, se secó sobre Na₂SO₄, y después se evaporó a sequedad. Este procedimiento proporcionó 121 g (99 %) de 4,8-dibromo-1-metoxi-2-metil-1,2,3,5,6,7-hexahidro-s-indaceno como un aceite espeso incoloro cristalizado lentamente a temperatura ambiente. El material final es una mezcla de dos estereoisómeros.

Anal. calc. para C₁₄H₁₆Br₂O: C, 46,70; H, 4,48. Encontrado: C, 47,02; H, 4,69.

Isómero sin: ¹H RMN (CDCl₃): δ 4,60 (d, *J* = 5,5 Hz, 1H, 1-H), 3,51 (s, 3H, OMe), 2,87-3,08 (m, 5H, 3-CHH', 5- y 7-CH₂), 2,74 (dd, *J* = 15,9 Hz, *J* = 9,7 Hz, 1H, 3-CHH'), 2,47 (m, 1H, 2-H), 2,09 (quint., *J* = 7,4 Hz, 2H, 6-CH₂), 1,24 (d, *J* = 6,85 Hz, 3H, 2-Me). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 146,01, 144,83, 144,22, 143,06, 116,75, 116,22, 86,86, 59,05, 40,65, 39,29, 35,44, 35,38, 23,45, 13,56. Isómero anti: ¹H RMN (CDCl₃): δ 4,44 (s, 1H, 1-H), 3,43 (s, 3H, OMe), 3,31 (dd, *J* = 16,6 Hz, *J* = 7,2 Hz, 1H, 3-CHH'), 2,95-3,05 (m, 4H, 5- y 7-CH₂), 2,57 (m, 1H, 2-H), 2,46 (d, *J* = 16,6 Hz, 1H, 3-CHH'), 2,10 (quint., *J* = 7,6 Hz, 2H, 6-CH₂), 1,05 (d, *J* = 7,2 Hz, 3H, 2-Me). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 146,49, 144,67, 144,01, 140,71, 117,41, 116,70, 92,32, 56,83, 40,62, 36,89, 35,40, 35,23, 23,53, 19,81.

2.f) 4-Bromo-1-metoxi-2-metil-1,2,3,5,6,7-hexahidro-s-indaceno

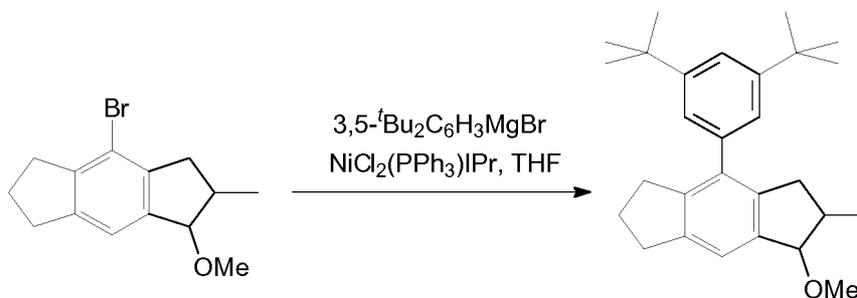


136 ml (340 mmol) de n BuLi 2,5 M en hexanos se añadió gota a gota durante un periodo de 30 min a una solución de 120,3 g (334 mmol) de 4,8-dibromo-1-metoxi-2-metil-1,2,3,5,6,7-hexahidro-s-indaceno en 650 ml de tolueno enfriado a -85 °C. La mezcla resultante se dejó calentar durante 1 h a -30 °C y se agitó a esta temperatura durante 30 min. La reacción se interrumpió con 200 ml de agua, la fase orgánica amarillenta se separó, y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 100 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se secó sobre K_2CO_3 y entonces se pasó a través de una capa corta de gel de sílice 60 (40-63 μ m). La capa de gel de sílice se lavó adicionalmente con 50 ml de diclorometano. El eluato orgánico combinado se evaporó a sequedad, y el producto en bruto se destiló a presión reducida para dar 87,2 g (92,9 %) de 4-bromo-1-metoxi-2-metil-1,2,3,5,6,7-hexahidro-s-indaceno (p.e. 147-150 °C/4 mm de Hg) en forma de un líquido incoloro que consiste en una mezcla de dos estereoisómeros en una relación de ca. 55:45.

Anal. calc. para $C_{14}H_{17}BrO$: C, 59,80; H, 6,09. Encontrado: C, 59,99; H, 6,20.

1H RMN ($CDCl_3$): δ 7,13 (s, 1H, 7-H), 7,12 (s, 1H, 7-H), 4,51 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H, 1-H), 4,39 (d, $J = 3,8$ Hz, 1H, 1-H), 3,42 (s, 3H, OMe), 3,38 (s, 3H, OMe), 3,17 (dd, $J = 16,4$ Hz, $J = 7,6$ Hz, 1H, 3-CHH'), 2,97 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H, 5- y 7-CH₂), 2,83 (m, 5H, 3-CHH', 5- y 7-CH₂), 2,55-2,69 (m, 2H, dos 2-H), 2,51 (m, 1H, 3-CHH'), 2,38 (dd, $J = 16,4$ Hz, $J = 4,8$ Hz, 1H, 3-CHH'), 2,08 (quint., $J = 7,6$ Hz, 4H, dos 6-CH₂), 1,15 (d, $J = 7,1$ Hz, 3H, 2-Me), 1,09 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H, 2-Me). RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 144,63, 144,43, 144,30, 144,00, 142,69, 142,08, 141,50, 141,17, 119,93, 119,77, 117,68, 91,90, 86,54, 56,74, 56,33, 39,32, 39,07, 38,41, 34,06, 33,74, 24,70, 19,42, 13,58.

2.g) 4-(3,5-Di-*terc*-butilfenil)-1-metoxi-2-metil-1,2,3,5,6,7-hexahidro-s-indaceno

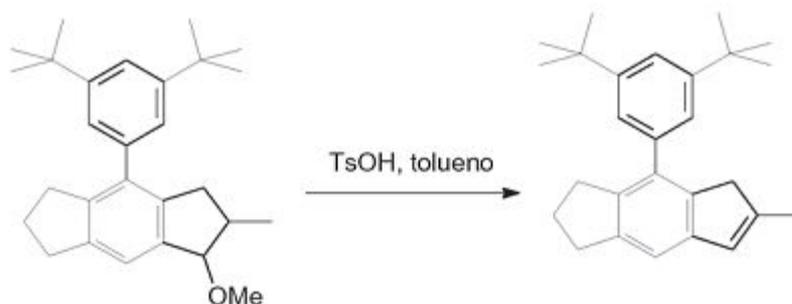


600 ml (270 mmol) de solución 0,45 M de bromuro de 3,5-di-*terc*-butilfenilmagnesio en THF se añadió en una porción a una mezcla de 3,1 g (3,97 mmol) de $NiCl_2(PPh_3)IPr$ y 56,4 g (201 mmol) de 4-bromo-1-metoxi-2-metil-1,2,3,5,6,7-hexahidro-s-indaceno. La solución resultante se calentó a reflujo durante 2 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 150 ml de agua se añadió a la mezcla de reacción la parte principal de THF se destiló en un rotavapor. Se añadieron 500 ml de diclorometano y 1000 ml de HCl 1 M al residuo. La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 150 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar un aceite rojo. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice 60 (40-63 μ m; eluyente: hexanos-diclorometano = 2:1, vol., entonces 1:1, vol.). Este procedimiento proporcionó 73,7 g (94 %) de 4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-1-metoxi-2-metil-1,2,3,5,6,7-hexahidro-s-indaceno como aceite espeso incoloro como una mezcla de dos estereoisómeros.

Anal. calc. para $C_{14}H_{17}BrO$: C, 59,80; H, 6,09. Encontrado: C, 60,10; H, 6,23.

Isómero *sin*: 1H RMN ($CDCl_3$): δ 7,34 (t, $J = 1,6$ Hz, 1H, 4-H en 3,5- tBu_2C_6H_3), 7,23 (s, 1H, 7-H en indenilo), 7,16 (d, $J = 1,6$ Hz, 2H, 2,6-H en 3,5- tBu_2C_6H_3), 4,49 (d, $J = 5,5$ Hz, 1H, 1-H en indenilo), 3,45 (s, 3H, OMe), 2,96 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H), 2,6-2,92 (m, 4H), 2,54 (sept, $J = 6,5$ Hz, 1H), 1,94-2,11 (m, 2H, 6-CH₂), 1,34 (s, 18H, 3,5- tBu_2C_6H_3), 1,09 (d, $J = 6,85$ Hz, 3H, 2-Me). RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 149,97, 142,82, 142,58, 141,62, 140,12, 138,66, 136,28, 123,46, 120,18, 120,02, 86,31, 56,76, 39,56, 37,78, 34,88, 33,12, 32,63, 31,53, 26,00, 13,69. Isómero *anti*: 1H RMN ($CDCl_3$): δ 7,34 (t, $J = 1,76$ Hz, 1H, 4-H en 3,5- tBu_2C_6H_3), 7,24 (s, 1H, 7-H en indenilo), 7,16 (d, $J = 1,76$ Hz, 2H, 2,6-H en 3,5- tBu_2C_6H_3), 4,39 (d, $J = 3,91$ Hz, 1H, 1-H en indenilo), 3,49 (s, 3H, OMe), 3,15 (dd, $J = 16$ Hz, $J = 7,5$ Hz, 1H, CHH'), 2,95 (t, $J = 7,24$ Hz, 2H, 5-CH₂), 2,72-2,91 (m, 2H, 7-CH₂), 2,41-2,53 (m, 1H, 2-H), 2,3 (dd, $J = 16$ Hz, $J = 4,8$ Hz, 1H, CHH'), 1,95-2,11 (m, 2H, 6-CH₂), 1,34 (s, 18H, 3,5- tBu_2C_6H_3), 1,11 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H, 2-Me). RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 149,99, 143,29, 142,88, 140,91, 139,33, 138,62, 136,31, 123,39, 120,18, 120,01, 91,56, 56,45, 40,06, 37,89, 34,87, 33,09, 32,58, 31,52, 26,02, 19,31

2.h) 4-(3,5-Di-*terc*-butilfenil)-6-metil-1,2,3,5-tetrahidro-s-indaceno

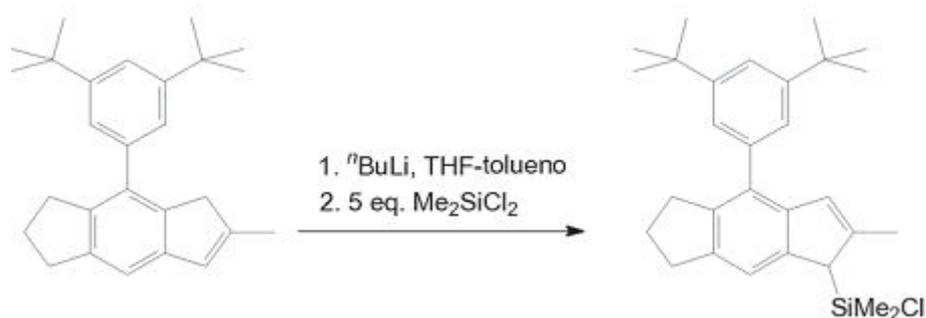


Se añadieron 1,5 g de TsOH a una solución de 73,7 g (189 mmol) de 4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-1-metoxi-2-metil-1,2,3,5,6,7-hexahidro-s-indaceno (como se preparó anteriormente) en 700 ml de tolueno, y la solución resultante se calentó a reflujo usando cabeza Dean-Stark durante 15 min. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se lavó con 200 ml de NaHCO₃ acuoso al 10 %. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo adicionalmente con 2 x 150 ml de diclorometano. El extracto orgánico combinado se evaporó a sequedad para dar una masa cristalina amarillenta que se recrystalizó en 250 ml de n-hexano caliente para dar 48,2 g de producto cristalino blanco. Las aguas madre se evaporaron a sequedad; el residuo se recrystalizó en 100 ml de n-hexano para dar una segunda cosecha (13,3 g) del producto. Por lo tanto, El rendimiento total del 4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-6-metil-1,2,3,5-tetrahydro-s-indaceno aislado en esta reacción fue 61,5 g (91 %).

Anal. calc. para C₂₇H₃₄: C, 90,44; H, 9,56. Encontrado: C, 90,67; H, 9,74.

¹H RMN (CDCl₃): δ7,45 (t, *J* = 1,76 Hz, 1H, 4-H en 3,5-^tBu₂C₆H₃), 7,33 (d, *J* = 1,76 Hz, 2H, 2,6-H en 3,5-^tBu₂C₆H₃), 7,20 (s, 1H, 8-H en indenilo), 6,56 (s, 1H, 7-H en indenilo), 3,28 (s, 2H, 5-CH₂), 3,06 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, 3-CH₂), 2,90 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, 1-CH₂), 2,17 (s, 3H, 6-CH₂), 2,13 (quint., *J* = 7,2 Hz, 2H, 2-CH₂), 1,44 (s, 18H, 3,5-Bu₂C₆H₃). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ150,17, 145,58, 144,91, 143,02, 139,85, 139,15, 138,01, 135,26, 127,07, 123,19, 120,24, 114,82, 42,23, 34,92, 33,29, 32,27, 31,56, 25,96, 16,80.

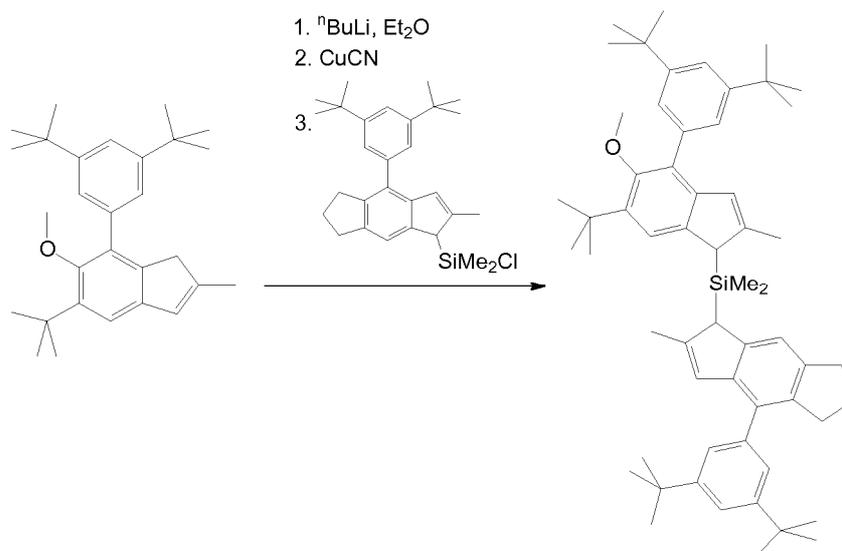
2.i) Cloro[4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2-metil-1,5,6,7-tetrahydro-s-indaceno-1-il]-dimetilsilano



Se añadieron 10,0 ml (25,0 mmol) de ⁿBuLi 2,5 M en hexanos a temperatura ambiente a una solución de 8,96 g (25,0 mmol) de 4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-6-metil-1,2,3,5-tetrahydro-s-indaceno en una mezcla de 200 ml de tolueno y 7,5 ml de THF. Esta mezcla se agitó durante 2 h a 60 °C. La solución naranja amarillenta resultante con mucho precipitado amarillo se enfrió a -60 °C, y se añadieron 16,1 g (125 mmol, 5 equiv.) de diclorodimetilsilano en una porción. La solución resultante se agitó durante una noche a temperatura ambiente y entonces se filtró a través de una frita sinterizada (G3). El precipitado se lavó adicionalmente con 2 x 30 ml de tolueno. El filtrado combinado se evaporó a sequedad para dar cloro[4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2-metil-1,5,6,7-tetrahydro-s-indaceno-1-il]dimetilsilano como un vidrio amarillento que se usó sin purificación adicional.

¹H RMN (CDCl₃): δ7,39 (t, *J* = 1,76 Hz, 1H, 4-H en 3,5-^tBu₂C₆H₃), 7,32 (s, 1H, 8-H en indenilo), 7,25 (d, *J* = 1,76 Hz, 2H, 2,6-H en 3,5-^tBu₂C₆H₃), 6,60 (s, 1H, 3-H en indenilo), 3,59 (s, 1H, 1-H en indenilo), 2,94-3,08 (m, 2H, 7-CH₂), 2,83-2,99 (m, 2H, 5-CH₂), 2,33 (s, 3H, 2-Me en indenilo), 2,07 (quint., *J* = 7,24 Hz, 2H, 6-CH₂), 1,39 (s, 18H, 3,5-Bu₂C₆H₃), 0,47 (s, 3H, SiMeMe'), 0,21 (s, 3H, SiMeMe'). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ150,02, 144,41, 142,13, 141,54, 139,92 (dos resonancias), 138,78, 131,41, 127,01, 123,94, 120,14, 118,64, 49,78, 34,89, 33,32, 32,51, 31,57, 26,04, 17,72, 1,26, -0,53.

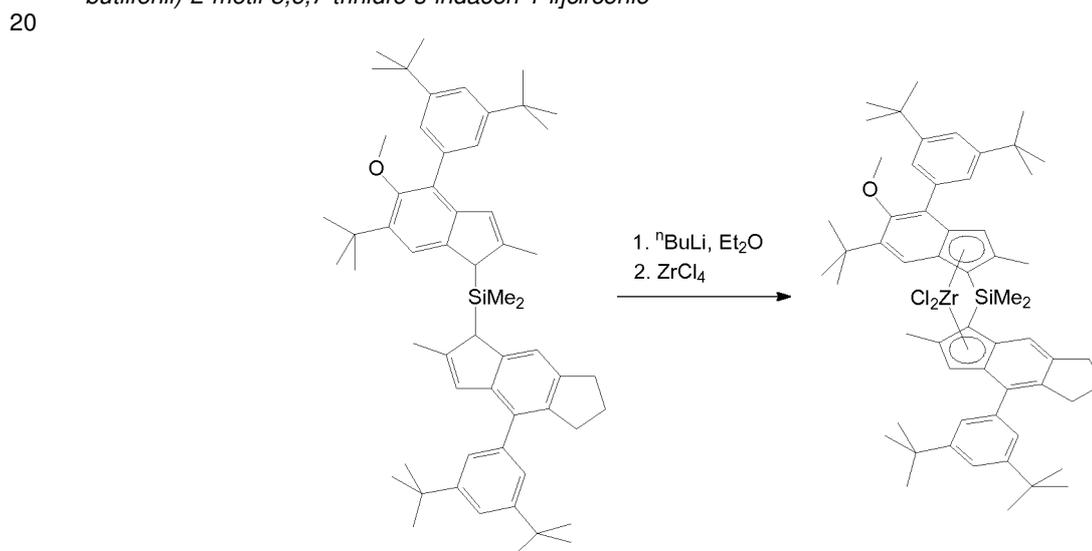
2.j) [6-*tert*-Butil-4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1H-inden-1-il][4-(3,5-di-*tert*-butilfenil)-2-metil-1,5,6,7-tetrahydro-s-indaceno-1-il]dimetilsilano



Se añadieron 10,0 ml (25 mmol) de $n\text{BuLi}$ 2,5 M en hexanos en una porción a una solución de 10,1 g (25 mmol) de 5-*terc*-butil-7-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-6-metoxi-2-metil-1*H*-indeno en 200 ml de éter a $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente, entonces la suspensión amarilla resultante se enfrió a $-50\text{ }^\circ\text{C}$, y se añadieron 250 mg de CuCN . La mezcla obtenida se agitó durante 30 min a $-25\text{ }^\circ\text{C}$, entonces una solución de cloro[4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-il]dimetilsilano (como se preparó anteriormente, 25 mmol) en 200 ml de éter se añadió en una porción. La mezcla formada se agitó durante una noche a temperatura ambiente, entonces se filtró a través de una capa de gel de sílice 60 (40-63 μm) que se lavó adicionalmente con 2 x 50 ml de diclorometano. El filtrado combinado se evaporó a sequedad, y el residuo se secó a temperatura elevada. Este procedimiento proporcionó 19,8 g (97 %) de un vidrio amarillento de [6-*terc*-butil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il][4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-il]dimetilsilano (>90 % la pureza en la evidencia de espectroscopía RMN, una mezcla de los estereoisómeros ca. 1:1) que se usó adicionalmente sin purificación adicional.

^1H RMN (CDCl_3): δ 7,51 (s), 7,33-7,42 (m), 7,22-7,31 (m), 6,60 (s), 6,53 (s), 3,74 (s), 3,70 (s), 3,68 (s), 3,21 (s), 3,19 (s), 2,83-3,03 (m), 2,22 (s), 2,19 (s), 1,99-2,11 (m), 1,45 (s), 1,43 (s), 1,36 (s), -0,16 (s), -0,17 (s), -0,21 (s).

2.k) Dicloruro de dimetilsilanodii[η^5 -6-*terc*-butil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-2-metilinden-1-il]-[η^5 -4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-5,6,7-trihidro-s-indacen-1-il]circonio



Se añadieron 19,3 ml (48,3 mmol) de $n\text{BuLi}$ 2,5 M en hexanos en una porción a una solución de 19,8 g (24,1 mmol) de [6-*terc*-butil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-2-metil-1*H*-inden-1-il][4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-1,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1-il]dimetilsilano (como se preparó anteriormente) en 300 ml de éter a $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Esta mezcla se agitó durante una noche a temperatura ambiente. La solución transparente-naranja resultante se enfrió a $-50\text{ }^\circ\text{C}$, y entonces se añadieron 5,63 g (24,2 mmol) de ZrCl_4 . Esta mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. La suspensión naranja resultante se evaporó a sequedad. El residuo se disolvió en 250 ml de tolueno caliente, y la suspensión caliente resultante se filtró a través de una fritta sinterizada (G4). En la evidencia de la espectroscopía

RMN con el filtrado obtenido incluía una mezcla ca. 1 a 1 de *anti*- y sincirconocenos. Este filtrado se concentró a ca. 90 ml. El sólido cristalino anaranjado pálido precipitó de esta solución durante una noche a temperatura ambiente se retiró por filtración, se lavó con 2 x 20 ml de tolueno, entonces 2 x 20 ml de n-hexano, y se secó a vacío. Este procedimiento proporcionó 4,23 g de una mezcla ca. 83 a 17 mezcla de *anti*- y sin-circonocenos como monosolvatos de tolueno. Las aguas madre se evaporaron adicionalmente hasta ca. 60 ml. El sólido rojizo precipitado de esta solución durante 3 h a temperatura ambiente se retiró por filtración se secó a vacío. Este procedimiento proporcionó 2,48 g de sin-circonoceno como monosolvato de tolueno. Las aguas madre se evaporaron hasta ca. 45 ml. El sólido rojizo precipitado de esta solución durante 1 h se retiró por filtración y se secó a vacío. Este procedimiento proporcionó 3,52 g de una mezcla ca. 93 a 7 mezcla de *sin*- y *anti*-circonocenos como monosolvatos de tolueno. De nuevo, Las aguas madres evaporaron hasta ca. 35 ml. El sólido naranja pálido precipitado de esta solución durante una noche a temperatura ambiente se retiró por filtración seco a vacío. Este procedimiento proporcionó 4,72 g de *anti*-circonoceno como monosolvato de tolueno. Por lo tanto, el rendimiento total de *anti*- y sin-circonocenos (como monosolvatos de tolueno) aislados en esta síntesis fue 14,95 g (58 %).

15 Isómero *anti*.

Anal. calc. para $C_{58}H_{76}Cl_2OSiZr \times C_7H_8$: C, 72,85, H, 7,90. Encontrado. C, 73,04, H, 8,08.

RMN 1H (CD_2Cl_2 -20 °C): δ 7,70 (s a, 1H), 7,60 (s, 1H), 7,50 (s, 1H), 7,43 (s, 1H), 7,35-7,39 (m, 2H), 7,33 (t, $J = 1,84$ Hz, 1H), 7,26 (s, 1H), 6,75 (s, 1H), 6,59 (s, 1H), 3,30 (s, 3H), 3,09-3,17 (m, 1H), 2,91-3,00 (m, 2H), 2,78-2,85 (m, 1H), 2,18 (s, 3H), 2,16 (s, 3H), 2,03-2,12 (m, 1H), 1,90-2,00 (m, 1H), 1,39 (s, 9H), 1,31-1,37 (m, 27H), 1,30 (s, 3H), 1,28 (s, 3H), 1,28 (s, 9H). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 -20 °C): δ 159,78, 150,82, 150,67, 150,06, 149,53, 144,49, 143,69, 142,90, 137,35, 135,70, 135,03, 133,54, 133,48, 132,88, 132,56, 127,36, 126,94, 124,67, 124,41, 124,03, 123,22, 122,90, 121,62, 121,02, 120,61, 120,55, 120,10, 117,81, 81,58, 81,01, 62,42, 35,68, 35,10, 34,98, 34,82, 33,12, 32,37, 31,48, 31,38, 30,29, 26,58, 18,38, 2,62, 2,54¹. Las resonancias atribuidas al tolueno se retiraron de esta descripción de los espectros de RMN.

Isómero *Sin*.

Encontrado: C, 73,15; H, 8,13.

RMN 1H (CD_2Cl_2 -20 °C): δ 7,82 (s a, 1H), 7,71 (s, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,41 (s, 1H), 7,35 (t, $J = 1,84$ Hz, 1H), 7,33 (t, $J = 1,84$ Hz, 1H), 7,29 (s, 1H), 7,24 (s a, 1H), 6,74 (s, 1H), 6,53 (s, 1H), 3,11 (s, 3H), 3,04-3,10 (m, 1H), 2,76-2,91 (m, 3H), 2,39 (s, 3H), 2,37 (s, 3H), 1,99-2,06 (m, 1H), 1,63-1,75 (m, 1H), 1,44 (s, 3H), 1,38 (s a, 9H), 1,34 (s, 9H), 1,33 (s, 9H), 1,32 (s, 9H), 1,31 (s a, 9H), 1,21 (s, 9H). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 -20 °C): δ 158,77, 150,64, 150,10, 149,61, 143,44, 142,74, 141,74, 136,87, 136,30, 135,68, 135,29, 135,17, 134,33, 131,59, 126,50, 124,38, 124,08, 124,03, 123,65, 123,36, 121,55, 121,04, 120,90, 120,84, 120,15, 118,34, 82,86, 82,72, 62,12, 35,44, 35,12, 34,97, 34,79, 33,17, 32,48, 31,45, 31,42, 30,13, 26,77, 18,63, 18,55, 2,87, 2,68². Las resonancias atribuidas al tolueno se retiraron de esta descripción de los espectros de RMN.

¹Las resonancias de algunos carbonos en la región alifática coincidieron.

²Las resonancias algunos carbonos coincidieron.

3. Complejo 3-Zr: dimetilsililenbis-(2-*i*-butil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-5,6,7-trihidro-*s*-indacen-1-il)diclorocirconio racémico (C3-Zr) se preparó como se describe en la solicitud de patente WO2012/001051A1, catalizador 1.

45 b) Sistema catalítico

Ejemplo Comparativo 1

El complejo Rac 1-Zr se usó para preparar el sistema catalítico comparativo CCS-1

C1-Zr se preparó siguiendo el procedimiento descrito en WO 2013/007650 A1 para el catalizador E2, ajustando las cantidades de metaloceno y MAO para conseguir las relaciones Al/Zr indicadas en la tabla 1. El complejo se prepolimerizó fuera de línea con propileno, siguiendo el procedimiento descrito en WO 2013/007650 A1 para el catalizador E2P.

Grado de relación molar Al/Zr de 3,3 g/g de pre-polimerización fuera de línea in catalizador 431 mol/mol
Contenido de complejo de metaloceno del catalizador prepolimerizado fuera de línea 0,696 % en peso

Ejemplo Inventivo 1 (*no dentro del alcance de las reivindicaciones*):

60 El complejo Rac 1-Zr se usó para preparar el sistema catalítico inventivo ICS-1

Etapas 1.

65 En el interior de una caja con guantes, 87,90 mg de Rac C1-Zr, preparado como se ha descrito anteriormente se mezcló con 4 ml de Chemtura MAO al 30 % en peso en un frasco con separación y la solución se agitó durante 60 minutos y entonces se añadieron 105,2 mg de tritil tetraquis(pentafluorofenil)borato. La mezcla se dejó reaccionar

durante una noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes. Entonces, En otro frasco con separación, 54 µl de FluorN 474 seco y desgasificado se mezclaron con 2 ml de Chemtura MAO al 30 % en peso. Las soluciones dejaron en agitación durante una noche.

5 Al día siguiente, 4 ml de la solución de MAO-metaloceno-borato y 1 ml de la solución de tensioactivo-MAO se añadieron sucesivamente en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenían 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (200 equivalentes). Inmediatamente se formó una emulsión roja (estabilidad de la emulsión media = 19 segundos) y se agitó durante 15 minutos a -10 °C/600rpm. Entonces la emulsión se transfirió a través de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C y se agitó a 600 rpm hasta completar la transferencia. Entonces la velocidad se redujo a 300 rpm. Trascorridos 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. Se dejó depositar el catalizador en la parte superior del PFC y trascurridos 35 minutos se sometió el disolvente a sifonado. El catalizador rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,86 g de un polvo de flujo libre rojo (Al-% en peso = 31,2 y Zr-% en peso = 0,49).

15 *Procedimiento de prepolimerización fuera de línea*

El experimento de pre-polimerización fuera de línea se realizó en un reactor de presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y agitador superior. El perfluoro-1.3-dimetilciclohexano (15 cm³) seco y desgasificado y 0,6855 g del catalizador producido en la etapa 1, a pre-polimerizar, se cargaron en el reactor dentro de la caja de guantes y el reactor se cerró herméticamente. Luego se sacó el reactor de la caja de guantes y se colocó dentro de un baño refrigerado con agua que se mantuvo a 25 °C. El agitador superior y las líneas de alimentación se conectaron y la velocidad de agitación se ajustó a 450 rpm. El experimento se inició abriendo la alimentación de propileno en el reactor. La presión total en el reactor se elevó aproximadamente 0,5 MPa (5 bares) y se mantuvo constante mediante alimentación de propileno a través del controlador de flujo másico hasta alcanzar el grado objetivo de polimerización (DP < 4.0). La reacción se detuvo al volatilizar los componentes volátiles. Dentro de la caja de guantes, el reactor se abrió y el contenido se vertió en un recipiente de vidrio. El perfluoro-1.3-dimetilciclohexano se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante para producir 3,42 g del catalizador ICS-1 prepolimerizado.

30 Ejemplo Inventivo 2 (*no dentro del alcance de las reivindicaciones*):

El complejo Rac 1-Zr se usó para preparar el sistema catalítico inventivo ICS-2

35 En el interior de una caja con guantes, 88,03 mg del complejo 1-Zr se mezclaron con 5 ml de MAO en un frasco con separación y la solución se agitó durante 60 minutos y entonces se añadieron 105,15 mg de tritilBF₂₀. La mezcla se dejó reaccionar durante una noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes. (Método de preparación según la etapa 1 descrita anteriormente, no etapa de prepolimerización)

40 Ejemplo Inventivo 3:

El complejo Rac 2-Zr se usó para preparar el sistema catalítico inventivo ICS-3

45 En el interior de una caja con guantes, 111,65 mg del complejo 2-Zr se mezclaron con 5 ml de MAO en un frasco con separación y la solución se agitó durante 60 minutos y entonces se añadieron 105,15 mg de tritilBF₂₀. La mezcla se dejó reaccionar durante una noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes. (Método de preparación según la etapa 1 descrita anteriormente, no etapa de prepolimerización)

50 Ejemplo Inventivo 4:

El complejo Rac 3-Zr se usó para preparar el sistema catalítico inventivo ICS-4

55 En el interior de una caja con guantes, 103,21 mg del complejo 3-Zr se mezclaron con 5 ml de MAO en un frasco con separación y la solución se agitó durante 60 minutos y entonces se añadieron 105,15 mg de tritilBF₂₀. La mezcla se dejó reaccionar durante una noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes. (Método de preparación según la etapa 1 descrita anteriormente, no etapa de prepolimerización)

Ejemplo Inventivo 5 (*no dentro del alcance de las reivindicaciones*):

60 El complejo Rac 3-Zr se usó para preparar el sistema catalítico inventivo ICS-5

65 En el interior de una caja con guantes, 68,80 mg del complejo 3-Zr se mezclaron con 4 ml de MAO en un frasco con separación y la solución se agitó durante 60 minutos. La mezcla se dejó reaccionar durante una noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes. (Método de preparación según la etapa 1 descrita anteriormente, con etapa de prepolimerización)

Tabla 1: Composición del sistema catalítico

cat.	Metaloceno	DofP ¹	Al/Zr ²	B/Zr ³
		[g/g]	[mol/mol]	[mol/mol]
CE-1	C1-Zr	3,3	431	0,0
IE-1#	C1-Zr	4,0	215	1,0
IE-2#	C1-Zr	n.a	200	1,0
IE-3	C2-Zr	n.a	200	1,0
IE-4	C3-Zr	n.a	200	1,0
IE-5#	C3-Zr	3,9	300	0,0

¹ Grado de pre-polimerización fuera de línea

² Relación molar Al/Zr en catalizador

³ Relación molar B/Zr en catalizador

No dentro del alcance de las reivindicaciones.

n.a no aplicable

Polimerización

Para probar la idoneidad de los sistemas catalíticos según la presente invención se realizaron dos tipos de polimerizaciones.

En los Ejemplos IE-1, las reacciones de polimerización de IE-5 y CE-1 se realizaron en un reactor de presión de 480 ml a 110 °C.

En los Ejemplos IE-2, las reacciones de polimerización de IE-3 e IE-4 se realizaron en reactores de polimerización paralelos (PPR) (proporcionados por Symyx) (volumen del reactor 10 ml) a 190 °C

Procedimiento de polimerización IE-1, IE-5 y CE-1:

Los sistemas catalíticos ICS-1 e ICS-5 se usaron y como Ejemplo Comparativo se usó el sistema catalítico CCS-1 (todos preparados como se describió anteriormente)

Las polimerizaciones de la solución de etileno/1-octeno se realizaron según el siguiente procedimiento en heptano a 110 °C sin H₂.

Primero se alimentó 1-octeno en el reactor mediante una bomba Waters HPLC en las cantidades deseadas, entonces 200 ml de heptano por medio de una jeringa de 10 ml. La velocidad de agitación se ajustó a 150 rpm. Se alimentaron 50 µmol de trietilaluminio (TEA) (como neutralizador) como una solución de 0,5 mol/l en heptano en el reactor. La temperatura del reactor se ajustó a 110 °C. El reactor se alimentó con etileno hasta la presión requerida (P = 2,0 MPa) y la cantidad de catalizador deseada se inyectó a la temperatura de polimerización. La presión se mantuvo constante, alimentando etileno y después de 20 min de tiempo de polimerización el catalizador se neutralizó mediante adición de aire y ventilando los reactores. Las muestras estabilizaron con 2500 ppm de Irganox B225 (disuelto en acetona).

Tabla 2: Resultados para copolimerización de solución de etileno/1-octeno (no dentro del alcance de las reivindicaciones)

Ejemplo	IE-1	IE-5	CE-1
Sistema catalítico usado	ICS-1*	ICS-5*	CCS-1*
Cantidad de Cat [mg]	3,5	20	20,0
1-octeno usado [g]	19	12	12
Rendimiento [g]	0,75	2,0	0,50
Productividad en 20 min [kg/g MC]	17,0	10,2	3,6
Etileno/1-octeno en líq. Fase [p/p]	0,44	0,76	0,76
Incorporación de 1-Octene [% en peso RMN]	14,4	27,7	n.m.
MWD	3,5	n.m.	n.m.

*prepolimerizado

n.m. no medido

Como se puede observar claramente a partir de esta tabla la productividad del sistema catalítico mejora si se usa el cocatalizador de borato adicional o si se usan los complejos especiales, en donde ambos de R⁵ y R⁶ así como R^{5'} y R^{6'} forman un anillo de 5 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo y R² y R^{2'} no

son un grupo alquilo C₁. Los últimos muestran incorporación de comonomero extremadamente elevada también sin el cocatalizador del boro adicional.

Procedimiento de polimerización de PPR y caracterizaciones para IE-2, IE-3 y IE-4

5

Procedimiento de preparación pre-catalizador (sistema ternario MC/MAO/tritilBF₂₀):

Dentro de una caja de guantes, la cantidad deseada de metaloceno se mezcló con 5 ml de solución MAO en un frasco con separación y la solución se agitó durante 60 minutos y entonces se añadieron 105,15 mg de tritilBF₂₀. La mezcla se dejó reaccionar durante una noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes. Todos los catalizadores se prepararon según la siguiente receta (Tabla 3).

10

Tabla 3: Preparación de pre-catalizador de los metalocenos seleccionados.

Ejemplo	IE-2#	IE-3	IE-4
C1-Zr [mg]	88,03		
C2-Zr [mg]		111,65	
C3-Zr [mg]			103,21
MAO [mg]	1320	1320	1320
TritilBF ₂₀ [mg]	105,15	105,15	105,15
Al/Zr	200	200	200
B/Zr	1,0	1,0	1,0

15 MAO se usó como solución al 30 % en tolueno
No dentro del alcance de las reivindicaciones.

Procedimiento de polimerización para PPR:

20 Los catalizadores seleccionados se identificaron a 190 °C, con el disolvente de polimerización decano, a una relación MAO/Zr (200), una relación B/Zr (1.0) y relaciones de 1-octeno/etileno de 1 p/p (C₈/C₂ = 1,0 p/p).

Las soluciones de reserva de los metalocenos y co-catalizadores (MAO y borato) se prepararon para usar para cada conjunto de reacciones.

25

Los recipientes se cargaron dentro de la caja de guantes utilizando un robot de manipulación de líquidos de 3-ejes. Un vial de vidrio pesada previamente con a las de agitación se cerró herméticamente y se purgó con nitrógeno. Un volumen de aproximadamente 4 ml del disolvente correspondiente (decano) se cargó en cada reactor PPR. Entonces, se añadió la cantidad adecuada de trietil aluminio (TEA) como neutralizador, junto con el volumen preciso de octeno como co-monómero a temperatura ambiente. La presión de etileno se ajustó a 1,0 Mpa para comprobar cualquier pérdida. Entonces, La temperatura y la presión habían aumentado al valor ajustado (T = 190 °C y 2,4 MPa) y una vez alcanzado el estado estacionario, el volumen correspondiente de catalizador pre-activado como una suspensión en tolueno se inyectó del reactor para empezar la polimerización con agitación mecánica. La realización se interrumpió con CO₂ después de alcanzar la cantidad ajustada de absorción de etileno (20 min como tiempo de realización máxima). Los viales de vidrio se secaron mediante centrifugadora de vacío y se pesaron.

30

35

Tabla 4: Condiciones de los experimentos PPR para co-polimerización de solución de etileno/1-octeno

	ICS-2#	ICS-3	ICS-4
Sistema catalítico [μl]	51,8	35,7	38,7
1-octeno usado [g]	0,45	0,45	0,45
Decano [g]	3,14	3,16	3,16
Neutralizador TEAL [μmol]	15,0	15,0	15,0

No dentro del alcance de las reivindicaciones.

40

Tabla 5: Resultados de los experimentos PPR para co-polimerización de solución de etileno/1-octeno

Ejemplo	MC	Complejo Cantidad [mg]	Tiempo de inactivación [min]	Productividad [gPE/mgCat]	T _m [°C]	T _c [°C]	Incorporación de 1-octeno [% en peso RMN]
IE-2#	Complejo 1-Zr	0,08	9,1	4,6	n.m.	n.m.	24,2
IE-3	Complejo 2-Zr	0,07	16,5	6,4	94	93	18,3
IE-4	Complejo 3-Zr	0,07	7,8	5,5	96	81	22,0

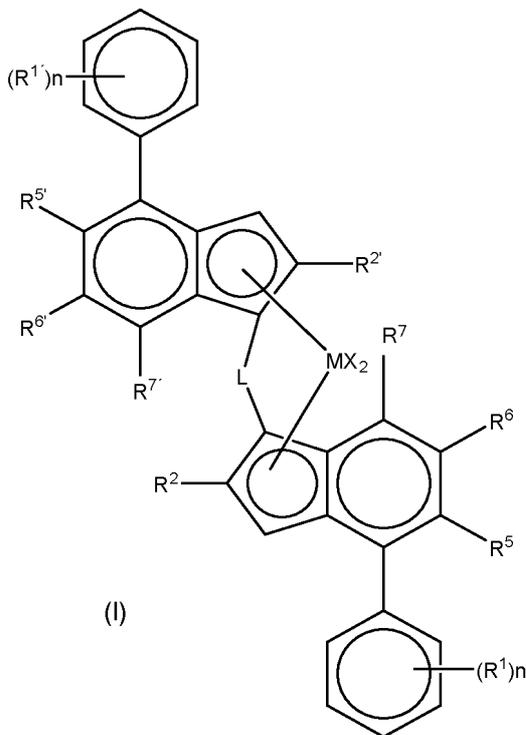
n. m. no medido

No dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un copolímero de etileno que comprende polymerizar etileno y un comonómero de alfa-olefina C₄₋₁₀ en un proceso en solución a alta temperatura a una temperatura superior a 100 °C en presencia de un sistema catalítico que comprende

(i) un complejo de metalloceno de fórmula (I)



en donde

M es Zr

X es cloro o un radical metilo,

L es un puente de fórmula -SiR⁸₂-, en donde cada R⁸ es independientemente un hidrocarbilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ o alquilarilo C₇-C₂₀

n es 0, 1 o 2

R¹ y R^{1'} son los mismos o pueden ser diferentes y pueden ser un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado,

R² y R^{2'} son los mismos o son diferentes y son un grupo CH₂-R⁹, con R⁹ siendo H o grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado

R⁵ y R⁶ tomados juntos forman un anillo de 4-7 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo; o

R⁵ es un grupo OR, en donde R es un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, y

R⁶ es un grupo C(R¹⁰)₃, con R¹⁰ siendo el mismo o diferente y R¹⁰ puede ser H o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado;

y R^{5'} y R^{6'} tomados juntos forman un anillo de 4-7 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo,

con la condición de que si R⁵ y R⁶ así como R^{5'} y R^{6'} tomados juntos forman un anillo de 5 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo entonces R² y R^{2'} no son un grupo alquilo C₁; y

R⁷ y R^{7'} son los mismos o son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado

(ii) un cocatalizador de aluminoxano y

(iii) un cocatalizador que contiene boro.

2. Proceso según la reivindicación 1, en donde en la fórmula (I)

M es Zr,

X es cloro o un radical metilo,

L es un puente de fórmula -SiR⁸₂-, en donde ambos R⁸ son el mismo grupo hidrocarbilo C₁-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀,

R¹ y R^{1'} son los mismos y son un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, n es 0, 1 o 2, con la condición de que n no sea 0 para al menos uno de los grupos fenilo,

R² y R^{2'} son los mismos y son un grupo CH₂-R⁹, con R⁹ siendo H o grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado;

R⁵ y R⁶ tomados juntos forman un anillo de 5-6 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto

indenilo; o

R⁵ es un grupo OR, en donde R es un grupo alquilo C₁-C₄, y

R⁶ es un grupo C(R¹⁰)₃, con R¹⁰ siendo el mismo o diferente y R¹⁰ puede ser un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado; y

5 R⁵ y R⁶ tomados juntos forman un anillo de 5-6 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo,

con la condición de que si R⁵ y R⁶ así como R^{5'} y R^{6'} tomados juntos forman un anillo de 5 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo entonces R² y R^{2'} no son un grupo alquilo C₁;

y

10 R⁷ y R^{7'} son los mismos o son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado.

3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde en la fórmula (I)

M es Zr,

X es cloro o un radical metilo,

15 L es un puente de fórmula -SiR⁸₂-, en donde ambos R⁸ son el mismo grupo hidrocarbilo C₁-C₄ o arilo C₆,

R¹ y R^{1'} son los mismos y son un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, n es 1 o 2,

R² y R^{2'} son los mismos y son un grupo CH₂-R⁹, con R⁹ siendo H o grupo alquilo C₁-C₃

R^{5'} y R^{6'} forman juntos un anillo de 5-6 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo,

20 y los restos restantes de R⁵ y R⁶ son para R⁵ un grupo OR, en donde R es un grupo alquilo C₁-C₄ y para R⁶ un grupo C(R¹⁰)₃, con R¹⁰ siendo el mismo y R¹⁰ puede ser un grupo alquilo C₁-C₂

R⁷ y R^{7'} son los mismos y son H.

4. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde en la fórmula (I)

25 M es Zr,

X es cloro o un radical metilo,

L es un puente de fórmula -SiR⁸₂-, en donde ambos R⁸ son el mismo grupo hidrocarbilo C₁-C₄ o arilo C₆,

R¹ y R^{1'} son los mismos y son un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, n es 1 o 2,

R² y R^{2'} son los mismos y son un grupo CH₂-R⁹, con R⁹ siendo grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado

30 R⁵ y R⁶ y R^{5'} y R^{6'} forman juntos un anillo de 5-6 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo

R⁷ y R^{7'} son los mismos y son H.

5. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde el metaloceno de fórmula (I) se selecciona entre

35 dicloruro de dimetilsilanodiilbis[2-*iso*-butil-4-(4-*terc*-butilfenil)-5,6,7-trihidro-s-indacen-1-il]circonio racémico o dimetilo, dicloruro de dimetilsilanodiil[η^5 -6-*terc*-butil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-5-metoxi-2-metilinden-1-il][η^5 -4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-2-metil-5,6,7-trihidro-s-indacen-1-il] circonio racémico o dimetilo,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis[2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-5,6,7-trihidro-s-indacen-1-il] circonio o dimetilo

40 dicloruro de dimetilsilanodiilbis[2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-5,6,7-trihidro-s-indacen-1-il]circonio o dimetilo,

en su configuración sin o anti.

6. Complejo de metaloceno de fórmula (I), en donde

M es Zr,

45 X es Cl o grupo metilo,

L es un puente de fórmula -SiR⁸₂-, en donde ambos R⁸ son el mismo grupo hidrocarbilo C₁-C₄ o arilo C₆,

R¹ y R^{1'} son los mismos y son un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado,

n es 1 o 2,

R² y R^{2'} son los mismos y son un grupo CH₂-R⁹, con R⁹ siendo H o un grupo alquilo C₁-C₃,

50 R^{5'} y R^{6'} forman juntos un anillo de 5-6 miembros sin sustituir condensado con el anillo de benceno del resto indenilo, y los restos restantes de R⁵ y R⁶ son para R⁵ un grupo OR, en donde R es un grupo alquilo C₁-C₄ y para

R⁶ un grupo C(R¹⁰)₃, con R¹⁰ siendo el mismo y R¹⁰ puede ser un grupo alquilo C₁-C₂,

R⁷ y R^{7'} son los mismos y son H.

55 7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el sistema catalítico es obtenible con un proceso en el que

(a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, dicho sistema de emulsión líquido/líquido comprendiendo una solución de los componentes catalíticos (i) a (iii) dispersos en un disolvente para formar gotitas dispersas; y

(b) se forman partículas sólidas por medio de solidificación de dichas gotas dispersadas.

60

8. Proceso según la reivindicación 7, en donde las partículas sólidas se prepolimerizan en una etapa (c).

9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, 7 y 8, en donde el sistema catalítico es un sistema catalítico no soportado obtenible por contacto del metaloceno de fórmula (I) en forma de un sólido o como una solución con el cocatalizador(es) previamente disuelto en un disolvente aromático, o que se puede obtener mediante adición secuencial de los componentes catalíticos al medio de polimerización.

65

10. Proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-5 y 7-9 en donde dicho cocatalizador de aluminoxano es MAO.
- 5 11. Proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-5 y 7-10 en donde dicho cocatalizador que contiene boro comprende un anión de fórmula:
- (Z)₄B⁻ (III)
- 10 en donde Z es un derivado de fenilo opcionalmente sustituido, siendo dicho sustituyente un grupo halo-alquilo C₁₋₆ o halo, preferentemente
- trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, o
- 15 N,N-dimetilaniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato.
12. Uso en polimerización de olefina de un sistema catalítico como se define en las reivindicaciones 1 a 11, en un proceso en solución a alta temperatura a una temperatura superior a 100 °C para polimerizar etileno un comonomero de alfa-olefina C₄₋₁₀ para producir polietileno con
- 20 a) un contenido de comonomero (medido con RMN) hasta 40 % en peso, preferentemente entre 5 y 40 % en peso,
b) una densidad (medida según ISO 1183-187) en el intervalo de 0,850 g/cm³ a 0,945 g/cm³, preferentemente en el intervalo de 0,850 g/cm³ a 0,945 g/cm³,
c) un valor Pm/Mn (medido con GPC) de los polímeros de la invención es inferior a 5, preferentemente en el intervalo de 2,0 a 4,5, y
- 25 d) un punto de fusión (medido con DSC según ISO 11357-3:1999) inferior a 130 °C, preferentemente inferior a 120 °C.
13. Uso según la reivindicación 12, en donde el comonomero es buteno, hexeno u octeno.
- 30 14. Proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-5 y 7-11, en donde la polimerización se realiza
- a) a una temperatura de polimerización de al menos 110 °C,
b) una presión en el intervalo de 1 a 10 MPa (10 a 100 bares) y
- 35 c) en un disolvente hidrocarburo líquido seleccionado entre el grupo de hidrocarburos C₅₋₁₂, que puede estar sin sustituir o sustituido con grupo alquilo C₁₋₄.