



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 349**

51 Int. Cl.:
C08F 4/02 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **02793039 .5**
86 Fecha de presentación : **17.12.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1456248**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

54 Título: **Catalizador sólido que comprende sílica pirogénica para la polimerización de olefinas.**

30 Prioridad: **20.12.2001 DE 101 63 154**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

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

72 Inventor/es: **Fraaije, Volker;**
Oberhoff, Markus;
Paczkowski, Nicola;
Gregorius, Heike;
Kratzer, Roland;
Bidell, Wolfgang y
Wulff-Döring, Joachim

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

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador sólido que comprende sílica pirogénica para la polimerización de olefinas.

La presente invención relaciona a un catalizador sólido que comprende

A) Partículas de soporte que contienen un diámetro promedio de partícula d_{50} desde 5 hasta 200 μm y un área superficial específica desde 30 hasta 1000 m^2/g y obtenible mediante aglomeración de partículas primarias de una sílica pirogénica que tiene un diámetro promedio de partícula d_{50} desde 1 a 50 nm, y

B) Al menos un compuesto metálico de transición orgánico.

Además, la invención relaciona a un sistema catalizador que comprende el sólido catalizador, para el uso del sólido catalizador para la polimerización y copolimerización de olefinas y para un proceso para la preparación de poliolefinas mediante polimerización o copolimerización de olefinas en la presencia de un catalizador sólido.

Los compuestos metálicos orgánicos de transición tal como los complejos de metalloceno son de gran interés como catalizadores para la polimerización de olefinas puesto que hacen posible sintetizar poliolefinas que no pueden ser obtenidas usando catalizadores convencionales de Ziegler-Natta. Por ejemplo, tales catalizadores de sitio simple conducen a polímeros que tienen una distribución de masa molar limitada e incorporación uniforme de comonomero(s). Para estos ser poder ser usados exitosamente en procesos de polimerización llevados a cabo en la fase gaseosa o en suspensión, es esto ventajoso para los metallocenos ser usados en la forma de un sólido, i.e. para ellos ser aplicados a un soporte sólido. Además, los catalizadores soportados deberán tener también una alta productividad.

Las sílicas gel son frecuentemente usadas como materiales de soporte sólido para catalizadores para polimerización de olefinas en donde las partículas que tienen un tamaño y estructura haciéndolas apropiadas como soporte para polimerización de olefinas pueden ser producidas de estos materiales. Sin embargo, el uso de sílicas gel como material de soporte se ha encontrado es desventajoso en algunas aplicaciones. En la producción de productos tipo películas, puede ocurrir la formación de motas causadas por las partículas de sílica gel remanentes en el polímero. La producción de productos de fibra también es problemática. En este caso, una filtración del fundido es usualmente realizada prior al hilado. Si los polímeros contienen cantidades excesivamente grandes de residuos de catalizador particulados, puede ocurrir una sobre presión en la placa tamiz. Esto conlleva a un proceso de ingeniería que se dificulta considerablemente tal como una reducción en el tiempo para que puedan ser operados. Los residuos de catalizador particulado pueden ser medidos analíticamente mediante un examen al microscopio óptico de los fundidos de la fracción mas pequeña del tamiz de un polímero tamizado, en el que la contaminación esta presente en una cantidad visible.

Sin embargo, las sílicas gel son solo un subgrupo de los materiales designados como sílicas. Este termino colectivo se refiere en general a compuestos de la fórmula $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que son todos amorfos a los rayos X. Estos pueden ser obtenidos por varios métodos de preparación, y los productos sílicas gel, sílicas precipitadas y sílicas pirogénicas difieren en su estructura fina y morfología. Las sílicas gel son obtenidas, por ejemplo, por gelacion de soles de sílica acuosa, que son mezclas de vidrio acuoso y ácido sulfúrico. Moliendo y, si es apropiado, la aglomeración renovada de las partículas primarias en el proceso de formación de partículas tal como la atomización (secado por aspersión) dan las partículas finales. Las sílicas precipitadas son preparadas de soluciones de silicato metálico alcalino mediante precipitación con ácidos minerales. Este procedimiento forma partículas primarias coloidales que se aglomeran en cuanto progresa la reacción y finalmente crecen juntos para formar agregados. El termino sílicas pirogénicas se refiere a las sílicas divididas finamente que son producidas de la fase gaseosa a altas temperaturas.

Las sílicas pirogénicas, también, se pueden usar como materiales de soporte para los catalizadores de polimerización de olefinas.

EP-A 567 952 describe no solo el uso de sílicas gel sino también el uso de sílicas pirogénicas para la producción de catalizadores de polimerización soportada que comprenden el producto de reacción de un compuesto de organoaluminio soportado y un metalloceno.

WO 01/46273 describe catalizadores que son apropiados para uso en procesos en solución en los que los compuestos catalizadores son activados mediante aniones coordinados débilmente o no coordinados unidos al soporte. Los materiales soporte usados aquí incluyen sílicas pirogénicas.

En lo procesos modernos de polimerización en que son usados catalizadores heterogéneos, la elección correcta del tamaño y distribución de partícula de los catalizadores sólidos es critica para el éxito económico y técnico. Es necesario para los polvos de polímero que tengan una distribución de tamaño de partícula estrecha, una densidad aparente alta y un bajo contenido de partículas de soporte sin fragmentar con capacidad para ser obtenidas mediante los catalizadores. Las sílicas pirogénicas son generalmente muy finamente divididas o están en la forma de aglomerados sueltos tal que los polvos de polímero obtenidos en la polimerización frecuentemente tienen una pobre morfología, en particular con el polvo de polímero que es muy fino, y los polvos de polímero son difíciles de manejar.

EP-A 668 295 describe un proceso para preparar composiciones de catalizador en la que una sílica pirogénica particulada primero es mezclada con un cocatalizador que es capaz de activar un catalizador metaloceno y un metaloceno en un solvente es entonces adicionado. La mezcla resultante es subsecuentemente secada por aspersión. Sin embargo, esto requiere que la atomización sea realizada absolutamente bajo condiciones inertes usando sustancias sensibles extremamente y solo viene al caso cuando simplemente no es posible reemplazar los materiales de soporte en el proceso existente para la producción de catalizadores de polimerización de olefinas soportadas.

Es objeto de la presente invención proveer un catalizador sólido que tenga nada o pocos problemas de residuos de catalizador particulado en el polímero, que puedan ser usados a una alta actividad de catalización en los procesos de polimerización y por medio de un trabajo simple de los polímeros después de la polimerización.

Nosotros hemos hallado que este objetivo es logrado mediante un catalizador sólido para polimerización de olefinas, que comprende

- A) partículas de soporte que tienen un diámetro promedio de partícula d_{50} de 5 a 200 μm y un área superficial específica de 30 a 1000 m^2/g y obtenible mediante aglomeración de partículas primarias de una sílica pirogénica que tiene un diámetro promedio d_{50} de 1 a 50 nm, y
- B) Al menos un compuesto metálico de transición orgánico.

Además, un sistema catalizador que comprende un catalizador sólido, el uso de un catalizador sólido para la polimerización o copolimerización de olefinas y un proceso para la preparación de poliolefinas por polimerización o copolimerización de olefinas en la presencia del catalizador sólido ha sido hallado.

Los catalizadores sólidos de la presente invención son apropiados para la polimerización de olefinas y especialmente para la polimerización de α -olefinas, i.e. hidrocarburos que tienen enlaces terminales dobles. Los monómeros apropiados también incluyen compuestos insaturados olefínicos funcionalizados tales como derivados de amida o éster del ácido acrílico o metacrílico, por ejemplo acrilatos, metacrilatos o acilonitrilo. Preferencia es dada a compuestos olefínicos no polares, incluyendo α -olefinas aril sustituidas. Particularmente las α -olefinas preferidas son C_2 - C_{12} -1-alquenos lineales o ramificados, en particular C_2 - C_{10} -1-alquenos lineales tal como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno o C_2 - C_{10} -1-alquenos ramificados tal como 4-metil-1-penteno, dienos conjugados o no conjugados tal como 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, o 1,7-octadieno o compuestos vinilaromáticos tal como estireno o estireno sustituido. También pueden ser polimerizadas las mezclas de varias α -olefinas.

Otras olefinas apropiadas incluyen aquellas en las que el doble enlace es parte de una estructura cíclica que puede comprender uno o más sistemas de anillos. Ejemplos son ciclopenteno, norboreno, tetraciclodeceno y metilnorboreno y dienos tales como 5-etilideno-2-norboreno, norbornadieno o etilnorbornadieno.

Mezclas de 2 o más olefinas se pueden también polimerizar.

En particular, los catalizadores sólidos de la presente invención se pueden usar para la polimerización o copolimerización de etileno o propileno. Como comonomeros en la polimerización del etileno, dando preferencia al uso de olefinas C_3 - C_8 , en particular 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y/o 1-octeno. Los comonomeros preferidos en la polimerización del propileno son etileno y/o buteno.

Los catalizadores sólidos de la presente invención comprenden partículas soporte que son obtenibles mediante aglomeración de partículas primarias de una sílica pirogénica. El método de preparación mas importante de sílicas pirogénicas es la hidrólisis de llama en la que, usualmente, el tetracloruro de silicio es descompuesto en una llama de hidrógeno/oxígeno. Las sílicas pirogénicas están comercialmente disponibles y son comercializadas, por ejemplo, por Degussa AG mediante la marca comercial Aerosil® o por Cabot Corp. Bajo el nombre comercial CAB-O-SIL®.

Las partículas primarias formadas en la preparación de sílicas pirogénicas son usualmente muy finas. Las partículas primarias apropiadas para los propósitos de la presente invención tienen un diámetro promedio de partículas d_{50} de 1 a 50 nm, preferiblemente de 2 a 40 nm y en particular de 5 a 30 nm. La aglomeración de las partículas primarias de las partículas soporte presentes en el catalizador sólido. La aglomeración es llevada a cabo preferiblemente mediante atomización de una suspensión de partículas primarias.

Las partículas soporte usadas de acuerdo a la presente invención son preferiblemente producidas mediante atomización, por ejemplo desde 50 a 700°C, una suspensión de sílica pirogénica en agua u otro medio de suspensión apropiado con o sin adición de auxiliares de atomización. Otros métodos acostumbrados de formado, e.g. extrusión, pueden también ser empleados.

Las partículas soporte usadas de acuerdo a la presente invención son en la forma de polvo finamente dividido que tiene un diámetro promedio de partícula d_{50} de 5 a 200 μm , preferiblemente de 10 a 50 μm , particularmente preferible de 15 a 100 μm y en particular de 20 a 70 μm . El área superficial específica es de 30 a 1000 m^2/g , preferiblemente de 50 a 500 m^2/g y en particular de 100 a 400 m^2/g .

Las sílicas pirogénicas aglomeradas y particuladas usualmente tienen un volumen de poro de 0.1 a 10 cm³/g, preferiblemente de 0.2 a 4 cm³/g. La estructura del poro de las sílicas pirogénicas es preferiblemente hecho predominantemente de mesoporos y macroporos que tienen diámetros mayores o iguales a 5 nm, con poros más pequeños que 5 nm para el 5% del volumen total de poro.

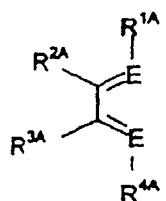
El material soporte usado de acuerdo a la presente invención puede ser adicionalmente tratado con calor y/o químicamente tratado usando desecantes usuales tal como alquil metales, clorosilanos o SiCl₄. Los métodos apropiados de tratamiento son descritos, por ejemplo en WO 00/31090.

El material soporte además puede comprender, como constituyentes secundarios, cualesquiera de los auxiliares usados en atomización o residuos de ellos que permanecen después del tratamiento térmico y también componentes que resultan de cualquier tratamiento químico.

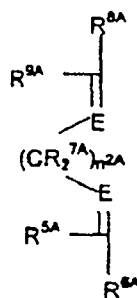
Como compuesto metálico de transición orgánico B), es un posible principio para usar todos los metales de transición de los grupos 3 a 12 de la Tabla Periódica y los lantánidos que contienen grupos orgánicos y preferiblemente de catalizadores activos en la polimerización de olefinas después de la reacción con los componentes C) y/o D) o D'). Estos usualmente son compuestos en los que al menos un ligando monodentado o polidentado es unido vía un enlace sigma o pi al átomo central. Los posibles ligandos incluyen radicales que contienen ciclopentadienilos y también aquellos que tienen radicales libres de ciclopentadienilos.

Chem. Rev. 2000, Vol. 100, No. 4, describe muchos compuestos B) que son apropiados para la polimerización de olefinas. Además, los complejos ciclopentadienilo multinucleares son también apropiados para la polimerización de olefinas.

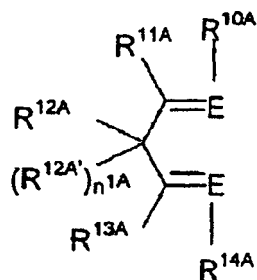
Compuestos apropiados B) son, por ejemplo, complejos de metales de transición con al menos un ligando de la fórmula F-1 a F-V,



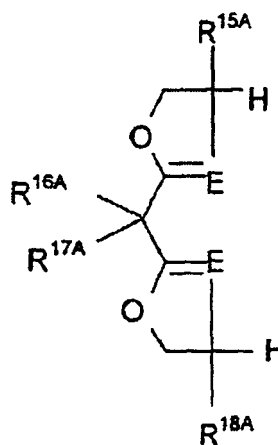
F-I



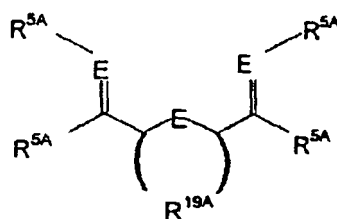
F-II



F-III



F-IV



F-V

En donde el metal de transición es seleccionado entre los elementos Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt y elementos de las tierras raras. Preferencia es dada a los compuestos que contienen níquel, cobalto o paladio como metal central.

E es un elemento del grupo 15 de la Tabla periódica de los Elementos, preferiblemente N o P, particularmente preferible N. Los 2 o 3 átomos E en la molécula pueden ser idénticos o diferentes.

Los radicales R^{1A} a R^{19A} , que pueden ser idénticos o diferentes con un sistema ligando F-I a F-V, son los siguientes grupos:

R^{1A} y R^{4A} Son, independientemente el uno del otro, radicales hidrocarburo o radicales hidrocarburo sustituidos, preferiblemente radicales hidrocarburo en los que el átomo de carbono adyacente al elemento E esta unido al menos a 2 átomos de carbono,

R^{2A} y R^{3A} Son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, radicales hidrocarburo o radicales hidrocarburo sustituidos, en donde R^{2A} y R^{3A} pueden también formar juntos un sistema anillo en el que uno o mas heteroátomos pueden estar también presentes,

R^{6A} y R^{8A} Son, independientemente el uno del otro, radicales hidrocarburo o radicales hidrocarburo sustituidos,

R^{5A} y R^{9A} Son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, radicales hidrocarburo o radicales hidrocarburo sustituidos, en donde R^{6A} y R^{5A} o R^{8A} y R^{9A} pueden también formar juntos un sistema anillo,

R^{7A} Son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, radicales hidrocarburo o radicales hidrocarburo sustituidos, en donde R^{7A} puede formar un sistema anillo,

R^{10A} y R^{14A} Son, independientemente el uno del otro, radicales hidrocarburo o radicales hidrocarburo sustituidos,

R^{11A} , R^{12A} , $R^{12A'}$ y R^{13A} Son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, radicales hidrocarburo o radicales hidrocarburo sustituidos, en donde 2 o mas radicales vecinos o geminales R^{11A} , R^{2A} , $R^{12A'}$ y R^{13A} pueden formar también juntos un sistema anillo,

R^{15A} y R^{18A} Son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, radicales hidrocarburo o radicales hidrocarburo sustituidos,

R^{16A} y R^{17A} Son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, radicales hidrocarburo o radicales hidrocarburo sustituidos,

R^{19A} Es un radical orgánico que forma un sistema anillo de 5- a 7- miembros sustituidos o sin sustituir, en particular insaturados o aromáticos, en particular junto con un sistema E piridina,

n^{1A} Es 0 o 1, en donde F-III esta negativamente cargado cuando n^{1A} es 0, y

n^{2A} Es un entero de 1 a 4, preferiblemente 2 o 3.

Complejos metálicos de transición particularmente útiles con ligandos de las fórmulas F-I a F-V son, por ejemplo, complejos de los metales de transición De, Co, Ni, Pd o Pt con ligandos de la fórmula F-I. Preferencia particular se da a los complejos diimina de Ni o Pd, e.g.:

di(2,6-di-i-propilfenil)-2,3-dimetildiasobutadienpaladio dicloruro

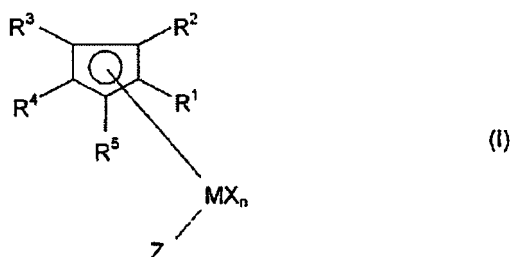
di(di-i-propilfenil)-2,3-dimetildiasobutadienníquel dicloruro

di(2,6-di-i-propilfenil)dimetildiasobutadiendimetilpaladio
 di(2,6-di-i-propilfenil)-2,3-dimetildiasobutadiendimetilniquel
 5 di(2,6-dimetilfenil)-2,3-dimetildiasobutadienpaladio dicloruro
 di(2,6-dimetilfenil)-2,3-dimetildiasobutadienniquel dicloruro
 di(2,6-dimetilfenil)-2,3-dimetildiasobutadiendimetilpaladio
 10 di(2,6-dimetilfenil)-2,3-dimetildiasobutadiendimetilniquel
 di(2-metilfenil)-2,3-dimetildiasobutadienpaladio dicloruro
 di(2-metilfenil)-2,3-dimetildiasobutadienniquel dicloruro
 15 di(2-metilfenil)-2,3-dimetildiasobutadiendimetilpaladio
 di(2-metilfenil)-2,3-dimetildiasobutadiendimetilniquel
 20 difenil-2,3-dimetildiasobutadienpaladio dicloruro
 difenil-2,3-dimetildiasobutadienniquel dicloruro
 difenil-2,3-dimetildiasobutadiendimetilpaladio
 25 difenil-2,3-dimetildiasobutadiendimetilniquel
 di(2,6-dimetilfenil)asanaftenpaladio dicloruro
 30 di(2,6-dimetilfenil)asanaftenniquel dicloruro
 di(2,6-dimetilfenil)asanaftendimetilpaladio
 di(2,6-dimetilfenil)asanaftendimetilniquel
 35 1,1'-bipiridilpaladio dicloruro
 1,1'-bipiridilniquel dicloruro
 40 1,1'-bipiridildimetilpaladio
 1,1'-bipiridildimetilniquel

Compuestos F-V particularmente útiles son aquellos que son descritos en J. Am. Chem. Soc. 120, p. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849. Complejos preferidos que contienen ligandos F-V son complejos 2,6-bis(imino)piridil de los metales de transición Fe, Co, Ni, Pd o Pt, en particular Fe.

Como compuesto metálico de transición orgánico B), es también posible usar complejos iminofenoxido, en donde los ligandos son preparados, por ejemplo, de salicilaldehidos sustituidos y sin sustituir y de aminas primarias, en particular arilaminas sustituidas y sin sustituir. Los complejos de metales de transición con ligandos pi que contienen uno o mas heteroátomos en el sistema pi, por ejemplo el ligando barotobenceno, el anión pirrol o el anión fosfolil, pueden también ser usados como compuestos metálicos de transición orgánicos B).

Los compuestos B) metálicos de transición orgánicos particularmente bien apropiados son aquellos que contienen al menos un ligando tipo ciclopentadienilo, que se refieren generalmente a complejos metalocenos. Complejos metaloceno particularmente apropiados son aquellos de fórmula (I)



ES 2 287 349 T3

En donde los sustituyentes e índices tienen los siguientes significados:

M	Es titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno o tungsteno, o un elemento del grupo 3 de la Tabla Periódica y de los lantánidos,
X	Es fluor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, C ₁ -C ₁₀ -alquil, C ₂ -C ₁₀ -alquenil, C ₆ -C ₁₅ -aril, alquilaril que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte aril, =OR ⁶ o -NR ⁶ R ⁷ , o dos radicales X forman un ligando dieno sustituido o sin sustituir, en particular un ligando 1,3-dieno, y
n	Es 1, 2 o 3, en donde n tiene un valor dependiendo de la valencia de M que es tal que el complejo metalloceno de la fórmula (I) está sin carga,

En donde

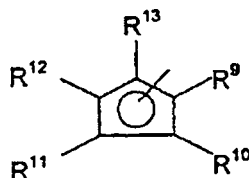
R⁶ y R⁷ Son C₁-C₁₀-alquil, C₆-C₁₅-aril, alquilaril, arilalquil, fluoroalquil o fluoroaril cada uno con de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquil y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical aril, y

Los radicales X son idénticos o diferentes y pueden estar juntos el uno del otro,

R¹ a R⁵ Son hidrógeno, C₁-C₂₂-alquil, cicloalquil o ciclo-alquenil de 5- a 7-miembros que pueden a la vez portar grupos C₁-C₁₀-alquil como sustituyentes, C₂-C₂₂-alquenil, C₆-C₂₂-aril, alquilaril o arilalquil, en donde 2 radicales adyacentes pueden también formar un grupo cíclico saturado o insaturado que tiene de 4 a 44 átomos de carbono, o Si(R⁸)₃ en donde

R⁸ Son idénticos o diferentes y son C₁-C₁₀-alquil, C₃-C₁₀-cicloalquil, C₆-C₁₅-aril, C₁-C₄-alcoxi o C₆-C₁₀-ariloxi y

Z Es como está definido para X o es

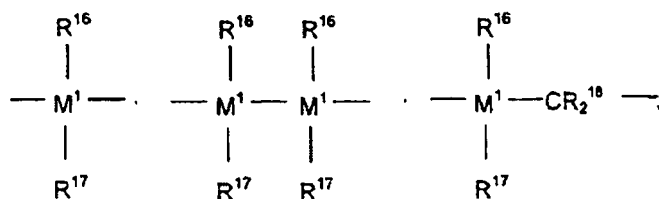


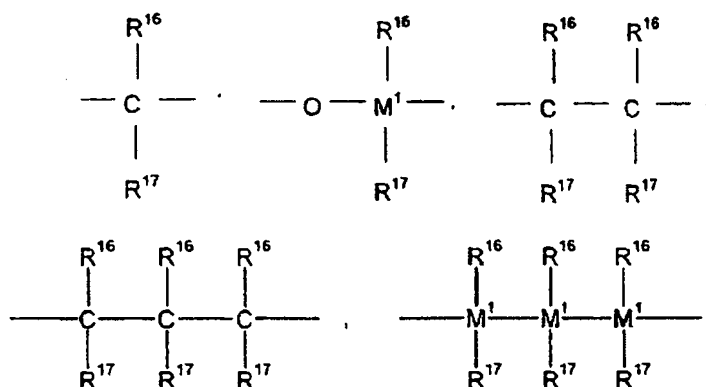
En donde los radicales

R⁹ a R¹³ Son hidrógeno, C₁-C₂₂-alquil, cicloalquenil o cicloalquil de 5 a 7 miembros que pueden a la vez portar grupos C₁-C₁₀-alquil como sustituyentes, C₂-C₂₂-alquenil, C₆-C₂₂-aril, alquilaril o arilalquil, en donde dos radicales adyacentes pueden también formar un grupo cíclico saturado o insaturado que tiene de 4 a 44 átomos, o Si(R¹⁴)₃ en donde

R¹⁴ Son idénticos o diferentes y son C₁-C₁₀-alquil, C₃-C₁₀-cicloalquil, C₆-C₁₅-aril, C₁-C₄-alcoxi o C₆-C₁₀-ariloxi,

O los radicales R⁴ y Z forman un grupo -R¹⁵-A-, en donde R¹⁵ es





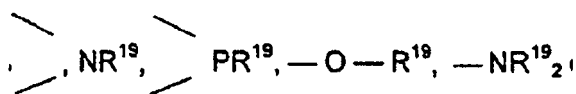
$=\text{BR}^{16}, =\text{BNR}^{16}\text{R}^{17}, =\text{AlR}^{16}, -\text{Ge}-, -\text{Sn}-, -\text{O}-, -\text{S}-, =\text{SO}, =\text{SO}_2=\text{NR}^{16}, =\text{CO}, =\text{PR}^{16} \text{ or } =\text{P(O)}\text{R}^{16},$

En donde

$\text{R}^{16}, \text{R}^{17}$ y R^{18} son idénticos o diferentes y son un átomo de hidrógeno, u átomo de halógeno, un grupo trimetilsilil, un grupo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquil, un grupo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -fluoroalquil, un grupo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -fluoroaril, un grupo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -aril, un grupo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alcoxi, un grupo $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ -alkilariloxi, un grupo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -alquenil, un grupo $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -arilalquil, un grupo $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ -arilalquenil o un grupo $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -alquilaril o dos radicales adyacentes juntos con los átomos que los conectan forman un anillo saturado o insaturado que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, y

M^1 Es sílice, germanio o estaño,

A Es $-\text{O}-, -\text{S}-,$



O-PR^{19}_2 , en donde

R^{19}

Son, independientemente el uno del otro, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquil, $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ -aril, $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -cicloalquil, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -alquilaril o $\text{Si}(\text{R}^{20})_3$,

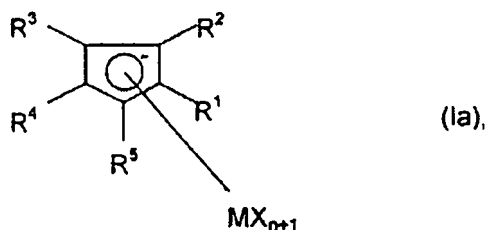
R^{20}

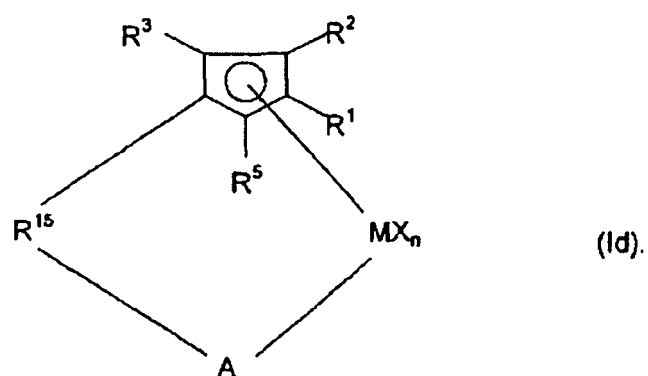
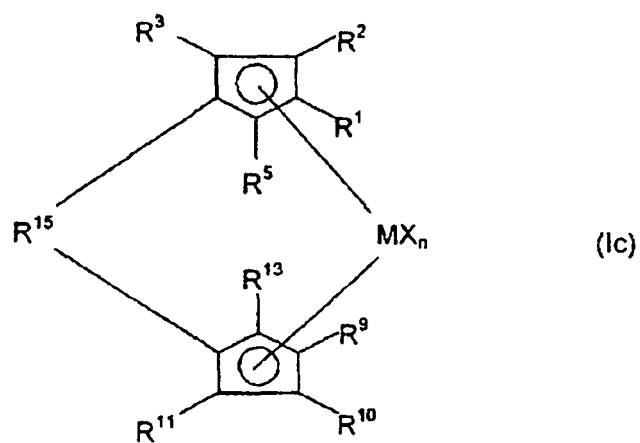
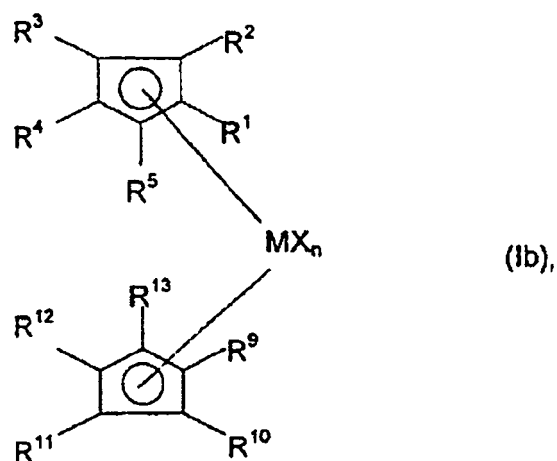
Es hidrógeno, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquil, $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ -aril, que puede a su vez portar en grupos $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alqui l o $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -cicloalquil

O los radicales R^4 y R^{12} juntos forman un grupo $-\text{R}^{15}-$.

Los radicales X en la fórmula (I) son preferiblemente idénticos y son preferiblemente flúor, cloro, bromo, $\text{C}_1\text{-C}_7$ -alquil o arilalquil, en particular cloro, metil o bencil.

Entre los complejos metalloceno de la fórmula (I), la preferencia esta dada a





Entre los compuestos de la fórmula (1a), particular preferencia se da a aquellos en que

M

Es titanio, circonio o hafmio

X

Es cloro, C₁-C₄-alquil, fenil, alcoxi o ariloxi

n

Es 1 o 2 y

ES 2 287 349 T3

R¹ a R⁵

Son hidrógeno o C₁-C₄-alquil.

Entre los compuestos de fórmula (Ib), se da particular preferencia a aquellos en que

M

Es titanio, circonio o hafnio

X

Es cloro, C₁-C₄-alquil, o bencil o dos radicales X forman un ligando butadieno sustituido o sin sustituir,

n

Es 2,

R¹ a R⁵

Son hidrógeno, C₁-C₄-alquil, o Si(R⁸)₃ y

R⁹ a R¹³

Son hidrógeno, C₁-C₄-alquil, o Si(R¹⁴)₃

O dos radicales R¹ a R⁵ y/o R⁹ a R¹³ juntos con el anillo C₅ forman un indenil o un sistema indenil sustituido.

Compuestos útiles particularmente de la fórmula (Ib) son aquellos en que los radicales ciclopentadienilo son idénticos.

Ejemplos de compuestos particularmente útiles son, *inter alia*:

bis(ciclopentadienil)circonio dicloruro,

bis(pentametilciclopentadienil)circonio dicloruro,

bis(metilciclopentadienil)circonio dicloruro,

bis(etilciclopentadienil)circonio dicloruro,

bis(n-butilciclopentadienil)circonio dicloruro,

bis(1-n-butil-3-metilciclopentadienil)circonio dicloruro,

bis(indenil)circonio dicloruro,

bis(tetrahidroindenil)circonio dicloruro y

bis(trimetilsililciclopentadienil)circonio dicloruro

y también los correspondientes compuestos dimetilcirconio

Entre los compuestos de la fórmula (Ic), particularmente útiles están aquellos en que

R¹ y R⁹

Son idénticos o diferentes y son hidrógeno o un grupo C₁-C₁₀-alquil,

R⁵ y R¹³

Son idénticos o diferentes y son hidrógeno, o un grupo metil, etil, isopropil o ter-butil,

R³ y R¹¹

Son C₁-C₄-alquil y

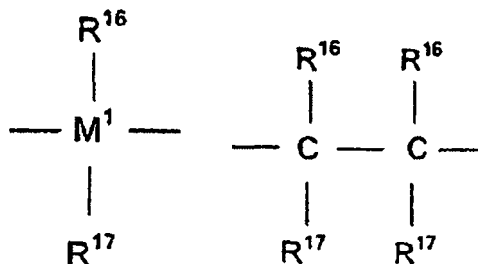
R² y R¹⁰

Son hidrógeno

O

2 radicales adyacentes R^2 y R^3 o R^{10} y R^{11} juntos forman un grupo cíclico saturado o insaturado que tiene de 4 a 44 átomos de carbono,

R^{15} es



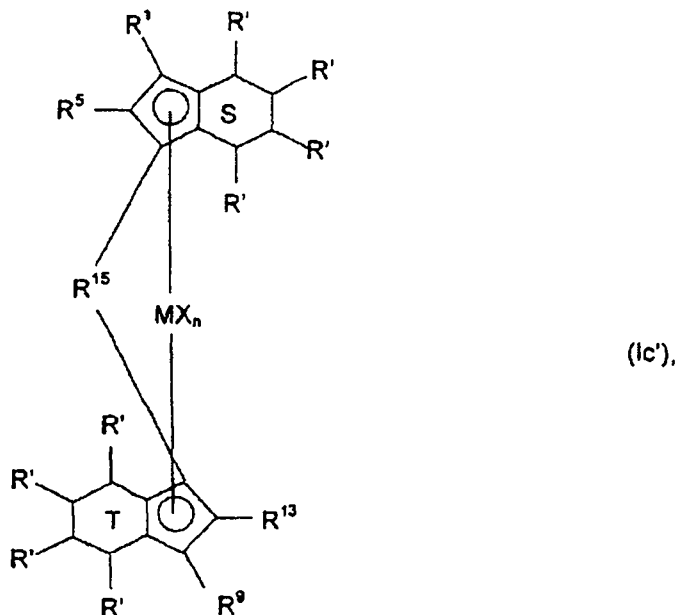
O

$O = BR^{16}$ o $=BNR^{16}R^{17}$,

M es titanio, circonio o háfnio y

X son idénticos o diferentes y son cloro, C_1 - C_4 -alquil, bencil, fenil o C_7 - C_{15} -alquilariloxi.

Compuestos muy particularmente útiles de la fórmula (Ic) son aquellos de la fórmula (Ic')



En donde

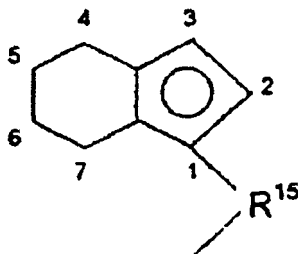
Los radicales R' son idénticos o diferentes y son hidrógeno, C_1 - C_{10} -alquil o C_3 - C_{10} -cicloalquil, preferiblemente metil, etil, isopropil o ciclohexil, C_6 - C_{20} -aril, preferiblemente fenil, naftil, o mesitil, C_7 - C_{40} -arilalquil, C_7 - C_{40} -alquilaril, preferiblemente 4-ter-butilfenil o 3,5-di-ter-butilfenil, o C_8 - C_{40} -arilalquenil,

R^5 y R^{13} son idénticos o diferentes y son hidrógeno, C_1 - C_6 -alquil, preferiblemente metil, etil, isopropil, n-propil, n-butil, n-hexil o ter-butil,

Y los anillos S y T son idénticos o diferentes, saturados, insaturados o parcialmente saturados.

ES 2 287 349 T3

Los ligandos indenil o tetrahidroindenil de los metalocenos de la fórmula (Ic') son preferiblemente sustituidos en la posición 2, posiciones 2,4, posiciones 4,7, posiciones 2,4,7, posiciones 2,6, posiciones 2,4,6, posiciones 2,5,6, posiciones 2,4,5,6 o posiciones 2,4,5,6,7, particularmente en las posiciones 2,4 en donde la siguiente nomenclatura aplica al sitio de sustitución:



Como complejos (Ic'), la preferencia esta dada a usar complejos bisindenil puenteados en la forma racémica o seudoracémica, en donde la forma seudoracémica se refiere a complejos en la que los dos ligandos indenil están en el arreglo racémico relativo a otro cuando todos los otros sustituyentes del complejo están desarreglados.

Ejemplos de complejos (Ic) y (Ic') son, *inter alia*:

dimetilsilanedilbis(ciclopentadienil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(indenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(tetrahidroindenil)circonio dicloruro,
 etilenbis(ciclopentadienil)circonio dicloruro,
 etilenbis(indenil)circonio dicloruro,
 etilenbis(tetrahidroindenil)circonio dicloruro,
 tetrametiletilen-9-fluorenilciclopentadienilcirconio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(3-tert-butil-5-metilciclopentadienil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(3-tert-butil-5-etilciclopentadienil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-metilindenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-isopropilindenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-tert-butilindenil)circonio dicloruro,
 dietilsilanedilbis(2-metilindenil)circonio dibromide,
 dimetilsilanedilbis(3-metil-5-metilciclopentadienil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(3-etil-5-isopropilciclopentadienil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-etilindenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-metil-4,5-bencidenil)circonio dicloruro
 dimetilsilanedilbis(2-etil-4,5-bencidenil)circonio dicloruro
 metilfenilsilanedilbis(2-metil-4,5-bencidenil)circonio dicloruro,
 metilfenilsilanedilbis(2-etil-4,5-bencidenil)circonio dicloruro,
 difenilsilanedilbis(2-metil-4,5-bencidenil)circonio dicloruro,
 difenilsilanedilbis(2-etil-4,5-bencidenil)circonio dicloruro,

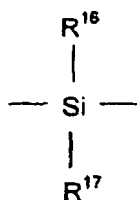
ES 2 287 349 T3

difenilsilanedilbis(2-metilindenil)hafnium dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-metil-4-fenilindenil)circonio dicloruro,
 5 dimetilsilanedilbis(2-etil-4-fenilindenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-metil-4-(1-naftil)indenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-etil-4-(1-naftil)indenil)circonio dicloruro,
 10 dimetilsilanedilbis(2-propil-4-(1-naftil)indenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-i-butil-4-(1-naftil)indenil)circonio dicloruro,
 15 dimetilsilanedilbis(2-propil-4-(9-fenantril)indenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-metil-4-isopropilindenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2,7-dimetil-4-isopropilindenil)circonio dicloruro,
 20 dimetilsilanedilbis(2-metil-4,6-diisopropilindenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-metil-4-[p-trifluorometilfenil]indenil)circonio dicloruro,
 25 dimetilsilanedilbis(2-metil-4-[3',5'-dimetilfenil]indenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-metil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio dicloruro,
 dietilsifanediilbis(2-metil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio dicloruro,
 30 dimetilsilanedilbis(2-etil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio dicloruro,
 dimetilsifanediilbis(2-propil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio dicloruro,
 35 dimetilsilanedilbis(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-n-butil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedilbis(2-hexil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio dicloruro,
 40 dimetilsilanedil(2-isopropil-4-fenilindenil)-(2-metil-4-fenilindenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedil(2-isopropil-4-(1-naftil)indenil)-(2-metil-4-(1-naftil)indenil)circonio dicloruro,
 45 dimetilsilanedil(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)-(2-metil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio dicloruro,
 dimetilsilanedil(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)-(2-etil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio dicloruro,
 50 dimetilsilanedil(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)-(2-metil-4-[3',5'-bis-tert-butilfenil]indenil)circonio di-
 cloruro
 dimetilsilanedil(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)-(2-metil-4-[1'-naftil]indenil)circonio dicloruro
 y etilen(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)-(2-metil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio dicloruro
 55 y también los correspondientes compuestos de dimetilcirconio, monocloromono(alquilariloxi)circonio y di(alqui-
 lariloxi)circonio.
 En el caso de los compuestos de la fórmula (id), son particularmente útiles aquellos que
 60 M
 Es titanio o circonio, en particular titanio, y
 65 X
 Es cloro, C₁-C₄-alquil o fenil o 2 radicales X forman un ligando butadiendo sustituido o sin sustituir

R¹⁵

es

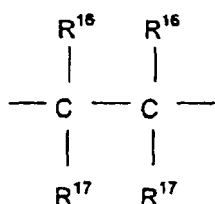
5



10

15

O



20

25

A

30

Es -O-, -S- o



35

40

R¹ a R³ y R⁵ son hidrógeno, C₁-C₁₀-alquil, preferiblemente metil, C₃-C₁₀-cicloalquil, C₆-C₁₅-aril o Si(R⁸)₃ o dos radicales adyacentes forman un grupo cíclico que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, siendo dada preferencia particular a todos los R¹ a R³ y R⁵ siendo metil.

Otro grupo de compuestos de la fórmula (Id) que son particularmente útiles son aquellos en que

45

M

Es titanio o cromo, preferiblemente en el estado de oxidación III, y

50

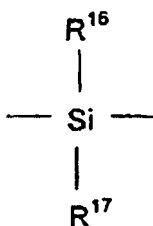
X

Es cloro, C₁-C₄-alquil o fenil o 2 radicales X forman un ligando butadieno sustituido o sin sustituir

R¹⁵

55

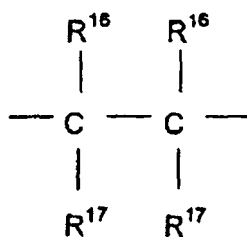
es



60

65

O



Y

A

Es -O-R¹⁹, NR¹⁹₂ o PR¹⁹₂,R¹ a R³ y R⁵

Son hidrógeno, C₁-C₁₀-alquil, C₃-C₁₀-cicloalquil, C₆-C₁₅-aril o Si(R⁸)₃ o 2 radicales adyacentes forman un grupo cíclico que tiene de 4 a 12 átomos de carbono.

La síntesis de tales complejos puede realizarse por los métodos conocidos *per se*, preferiblemente por reacción de los aniones de hidrocarburo cíclicos apropiadamente sustituidos con haluros de titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio o cromo.

Ejemplos de métodos preparativos apropiados son descritos en, por ejemplo, el Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370.

Otros compuestos B) metálicos de transición orgánico apropiados son metallocenos que contienen al menos un ligando formado por un ciclopentadienil o heterociclopentadienil y un heterociclo fusionado, en donde, en los heterociclos, al menos un átomo de carbono es reemplazado por un heteroátomo, preferiblemente por un heteroátomo del grupo 15 o 16 de la Tabla periódica y en particular por nitrógeno o azufre. Tales compuestos son descritos, por ejemplo en WO 98/22486. Ellos incluyen, en particular:

dimetilsilanedil-(2-metil-4-fenilindenil)(2,5-dimetil-N-fenil-4-asapentaleno)circonio dicloruro,

dimetilsilanedilbis(2-metil-4-fenil-4-hydroazulenil)circonio dicloruro,

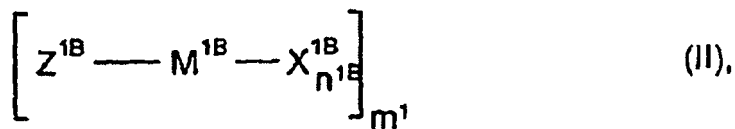
dimetilsilanedilbis(2-etil-4-fenil-4-hydroazulenil)circonio dicloruro.

Otros compuestos metálicos de transición B) que son apropiados para los propósitos de la presente invención son pentadienil monocíclico sustituido, monoindenil, monofluorenil o heterociclopentadienil complejos de cromo, molibdeno o tungsteno, en donde al menos uno de los sustituyentes en el anillo de ciclopentadienil porta una función donadora rígida que no es unida exclusivamente vía los átomos de carbono o silíce hibridizados sp³-. El enlace mas directo a la función donante contiene al menos un átomo de carbono hibridizado sp- o sp²-, preferiblemente de uno a tres átomos de carbono hibridizados sp²-. El enlace directo preferiblemente contiene un enlace doble insaturado, comprende un aromático o junto con las formas donantes un sistema heterocíclico parcialmente insaturado o aromático.

En estos compuestos metálicos de transición, el anillo ciclopentadienilo puede también ser un ligando heterociclopentadienilo, i.e. al menos un átomo de carbono puede también ser reemplazado por un heteroátomo de un grupo de 15 a 16. En este caso, un átomo de carbono en el anillo C₅ es reemplazado preferiblemente por fósforo. En particular, el anillo ciclopentadienilo es sustituido por otros grupos alquilo que pueden también formar un anillo de 5 a 6 miembros, e.g. tetrahydroindenil, indenil, bencindenil o fluorenil.

Los posibles donantes son grupos funcionales sin carga que contienen un elemento del grupo 15 o 16 de la Tabla Periódica, eg. Amina, imina, carboxamida, éster carboxílico, cetona (oxo), eter, tiocetona, fosfina, fosfita, oxido de fosfina, grupos sulfonil o sulfonamida, o sistemas de anillos heterocíclicos o heteroaromáticos parcialmente insaturados.

La preferencia esta dada para usar complejos monociclopentadienil, monoindenil, monoflourenil o heterociclopentadienil de la fórmula (II)



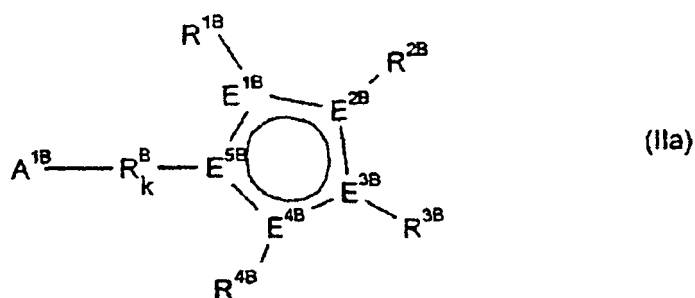
En donde las variables tienen los siguientes significados:

M^{1B}

Es cromo, molibdeno o tungsteno

Z^{1B}

Tiene la fórmula IIa



En donde las variables tienen los siguientes significados

$E^{1B}-E^{5B}$

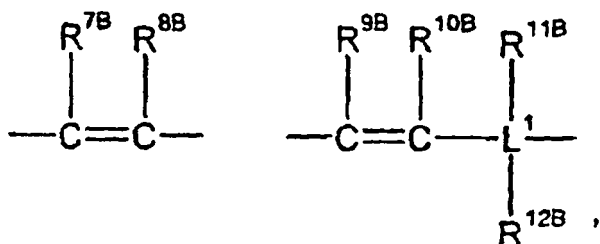
Son carbono o, para no mas que un átomo de $E^{1B}-E^{5B}$, fósforo o nitrógeno,

A^{1B}

Es $NR^{5B}R^{6B}$, $PR^{5B}R^{6B}$, OR^{5B} , SR^{5B} o un sistema de anillo heterocíclico o heteroaromático sustituido o sin sustituir o fusionado,

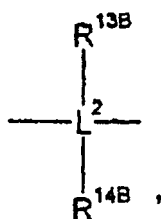
R^B

Es uno de los siguientes grupos:



ES 2 287 349 T3

Y, si A^{1B} es un sistema de anillo heterocíclico o heteroaromático sustituido o sin sustituir o fusionado, puede también ser



En donde

L^1, L^2

Son silicio o carbono,

k

Es 1, cuando A^{1B} es un sistema de anillo heterocíclico o heteroaromático sustituido o sin sustituir o fusionado, puede también ser 0,

X^{1B}

Son, independientemente el uno del otro, flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, C_1 - C_{10} -alquil, C_2 - C_{10} -alquenil, C_6 - C_{20} -aril, alquilaril que tiene 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y 6 a 20 átomos de carbono en la parte aril, $NR^{15B}R^{16B}$, OR^{15B} , SR^{15B} , SO_3R^{15B} , $OC(O)R^{15B}$, CN, SCN, β -dicetonato, CO, BF_4^- , PF_6^- , o un anión a granel no coordinado,

$R^{1B}-R^{16B}$

Son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, C_1 - C_{20} -alquil, C_2 - C_{20} -alquenil, C_6 - C_{20} -aril, alquilaril que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y 6 a 20 átomos de carbono en la parte aril, SiR^{17B}_3 , en donde los radicales orgánicos $R^{1B}-R^{16B}$ puede ser también sustituido por halógenos y 2 radicales geminales o vecinales $R^{1B}-R^{16B}$ pueden también estar unidos para formar un anillo de 5 o 6 miembros,

R^{17B}

Son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, C_1 - C_{20} -alquil, C_2 - C_{20} -alquenil, C_6 - C_{20} -aril, alquilaril que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y 6 a 20 átomos de carbono en la parte aril, y 2 radicales geminales R^{17B} pueden estar también unidos para formar un anillo de 5 o 6 miembros,

n^{1B}

Es 1, 2 o 3 y

m^{1B}

Es 1, 2 o 3

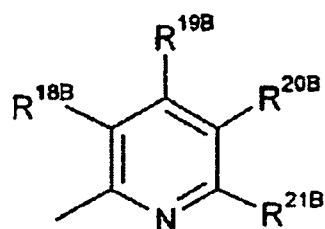
En particular, el metal de transición M^{1B} es cromo.

Z^{1B} es un sistema ciclopentadienil sustituido en el que el radical $-R^B_k-A^{1B}$ porta un función donante de enlace rígida. El anillo ciclopentadienil esta enlazado al metal de transición vía un enlace η^5 . El donante puede ser coordinado o no coordinado. El donante es preferiblemente coordinado intramolecularmente al centro metálico.

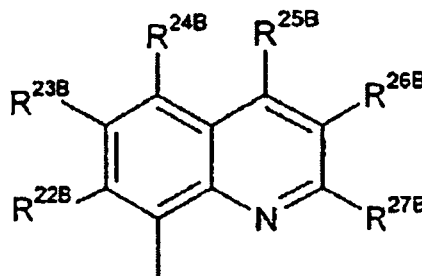
E^{1B} a E^{5B} son preferiblemente 4 átomos de carbono y un átomo de fósforo o solo átomos de carbono; muy particular preferencia es dado a todos los E^{1B} a E^{5B} siendo carbono.

A^{1B} puede, por ejemplo, junto con el puente R^B forman una amina, eter, tioeter o fosfina. Sin embargo, A^{1B} también puede ser un sistema de anillo aromático heterocíclico, sustituido o fusionado, aparte de los carbonos del anillo, los heteroátomos del grupo que consisten en oxígeno, azufre, nitrógeno y fósforo. Ejemplos de grupos heteroaril de anillos de 5 miembros, que pueden contener, aparte de los átomos de carbono, de 1 a 4 átomos de nitrógeno y/o

un átomo de azufre u oxígeno en el anillo, son 2-furil, 2-tienil, 2-pirrolil, 3-isoxazolil, 5-isoxazolil, 3-isotiazolil, 5-isotiazolil, 1-pirazolil, 3-pirazolil, 5-pirazolil, 2-oxazolil, 4-oxazolil, 5-oxazolil, 2-tiazolil, 4-tiazolil, 5-tiazolil, 2-imidazolil, 4-imidazolil, 5-imidazolil, 1,2,4-oxadiazol-3-il, 1,2,4-oxadiazol-5-il, 1,3,4-oxadiazol-2-il or 1,2,4-triazol-3-il. Ejemplos de grupos heteroarilos de 6 miembros, que pueden contener de 1 a 4 átomos de nitrógeno y/o un átomo de fósforo, son 2-piridinil, 2-fosfabenzolil 3-piridazinil, 2-pirimidinil, 4-pirimidinil, 2-pirazinil, 1,3,5-triazin-2-il y 1,2,4-triazin-3-il, 1,2,4-triazin-5-il or 1,2,4-triazin-6-il. Los grupos heteroarilos con anillos de 5 y 6 miembros pueden también ser sustituidos por C₁-C₁₀-alquil, C₆-C₁₀-aril, alquilaril que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y 6-10 átomos de carbono en la parte aril, trialkilsilil o halógenos tal como flúor, cloro o bromo o ser fusionados con uno o más aromáticos o heteroaromáticos. Ejemplos de grupos heteroarilos de 5 miembros benzo-fusionados son 2-indolil, 7-indolil, 2-cumaronil, 7-cumaronil, 2-tionafthenil, 7-tionafthenil, 3-indazolil, 7-indazolil, 2-benzimidazolil or 7-benzimidazolil. Ejemplos de grupos heteroarilos de 6 miembros benzo-fusionados son 2-quinolil, 8-quinolil, 3-cinnolil, 8-cinnolil, 1-ftalazil, 2-quinazolil, 4-quinazolil, 8-quinazolil, 5-quinoxalil, 4-acridil, 1-fenantridil or 1-fenazil. La nomenclatura y numeración de los heterociclos ha sido tomada de L. Fieser and M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 3rd revised edition, Verlag Chemie, Weinheim 1957. En una modalidad preferida, A^{1B} es un sistema de anillo heteroaromático sustituido, sin sustituir o fusionado o NR^{5B}R^{6B}. Aquí, la preferencia esta dada a sistemas simples que son fácilmente disponibles y baratos y son seleccionados del siguiente grupo:



2-piridil



8-quinolil

Posibles sustituyentes R^{18B} a R^{27B} son los mismos radicales como están descritos para R^{1B}-R^{16B} y halógenos tales como flúor, cloro o bromo, en donde dos radicales vecinales R^{18B} a R^{27B} pueden estar unidos para formar un anillo de 5 a 6 miembros y los radicales pueden también ser sustituidos por halógenos tal como flúor, cloro o bromo. Radicales preferidos R^{18B} a R^{27B} son hidrógeno, metil, etil, n-propil, n-butil, ter-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, vinil, alil, bencil, fenil, naftil, bifenil y antranil, y también flúor, cloro y bromo. Posibles sustituyentes organosilicio son, en particular, grupos trialkilsilil que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquil, especialmente grupos trimetilsilil. A^{1B} es muy preferible particularmente un sustituido o sin sustituir, e.g. alkilsustituido, enlace quinolil, en particular, vía la posición 8, e.g. 8-quinolil, 8-(2-metilquinolil), 8-(2,3,4-trimetilquinolil), 8-(2,3,4,5,6,7-hexametilquinolil). Esto es muy simple para preparar y al mismo tiempo da muy buenas actividades.

El puente rígido R^B entre el anillo ciclopentadienil y el grupo funcional A^{1B} es un diradical orgánico que comprende unidades de carbón y/o sílice y que tienen una longitud de cadena de 1 a 3. R^B puede estar unido a A^{1B} vía L¹ o vía CR⁹. debido a la facilidad con que ellos pueden ser preparados, preferencia es dada a la combinación de R^B = CH=CH o 1,2-fenileno con A^{1B} = NR^{5B}R^{6B} y la combinación de R^B = CH₂, C(CH₃)₂ o Si(CH₃)₂ con A^{1B} = 8-quinolil sustituido o sin sustituir o 2-piridil sustituido o sin sustituir. Sistemas sin un puente R^B en el que k es 0 también particularmente fáciles de obtener. En este caso A^{1B} preferiblemente es quinolil sustituido o no sustituido, en particular 8-quinolil.

El numero n^{1B} de los ligandos X^{1B} dependen del estado de oxidación del metal de transición M^{1B}. El numero n^{1B} entonces puede no ser dado en términos generales. El estado de oxidación de los metales de transición M^{1B} en complejos activos catalíticamente es usualmente conocida por una persona hábil en el arte. Cromo, molibdeno y tungsteno están muy probablemente presentes en el estado de oxidación +3. Sin embargo, es también posible usar complejos cuyo estado de oxidación no corresponda al del catalizador activo. Tales complejos pueden ser entonces reducidos apropiadamente u oxidados por medio de activadores apropiados. Preferencia es dada al uso de complejos de cromo en el estado de oxidación +3.

El complejo metálico de transición de la fórmula II puede ser un compuesto monómero, dímero o trímero, i.e. m¹ es 1, 2 o 3. Es posible, por ejemplo, para uno o mas ligandos X puentear 2 centros metálicos M^{1B}.

Ejemplos de complejos preferidos son

1-(8-quinolil)-2-metil-4-metilciclopentadienilcromo(III) dicloruro,

ES 2 287 349 T3

1-(8-quinolil)-3-isopropil-5-metilciclopentadienilcromo(III) dicloruro,

1-(8-quinolil)-3-tert-butil-5-metilciclopentadienilcromo(III) dicloruro,

1-(8-quinolil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilcromo(III) dicloruro,

1-(8-quinolil)tetrahidroindenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-quinolil)indenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-quinolil)-2-metilindenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-quinolil)-2-isopropilindenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-quinolil)-2-etilindenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-quinolil)-2-tert-butilindenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-quinolil)bencidenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-quinolil)-2-metilbencidenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-(2-metilquinolil))-2-metil-4-metilciclopentadienilcromo(III) dicloruro,

1-(8-(2-metilquinolil))-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilcromo(III) dicloruro,

1-(8-(2-metilquinolil))tetrahidroindenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-(2-metilquinolil))indenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-(2-metilquinolil))-2-metilindenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-(2-metilquinolil))-2-isopropilindenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-(2-metilquinolil))-2-etilindenilcromo(III) dicloruro,

1-(8-(2-metilquinolil))-2-tert-butilindenilcromo(III) dicloruro,

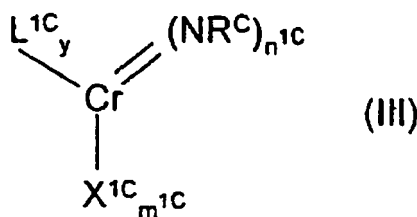
1-(8-(2-metilquinolil))bencidenilcromo(III) dicloruro o

1-(8-(2-metilquinolil))-2-metilbencidenilcromo(III) dicloruro.

La preparación de ligandos ciclopentadienilos funcionales ha sido conocida por largo tiempo. Varias rutas sintéticas a estos complejos ligandos son descritas, por ejemplo, por M. Enders *et. al.* in Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 or P. Jutzi and U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185.

Los complejos metálicos, en particular los complejos de cromo, pueden ser obtenidos en una manera simple mediante la reacción de las correspondientes sales metálicas, eg. Cloruros metálicos, con el anión ligando (e.g. usando métodos análogos a aquellos de los ejemplos en DE-A 197 10615).

Otros compuestos metálicos de transición B) que son apropiados para los propósitos de la presente invención son los compuestos de imidocromo de la fórmula (III),



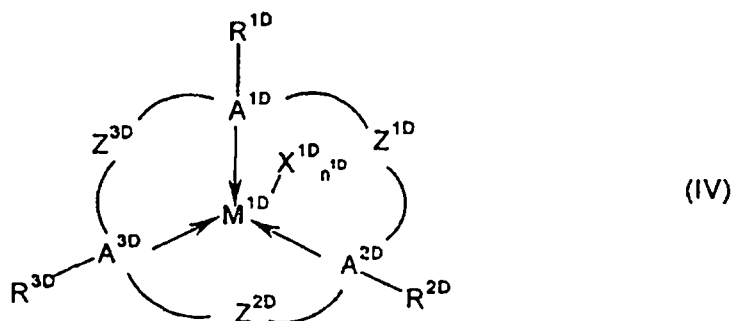
En donde las variables tienen los siguientes significados:

R^C	Es $R^{1C}=NR^{2C}$, $R^{1C}=O$, $R^{1C}=O(OR^{2C})$, $R^{1C}=S$, $(R^{1C})_2P=O$ (OR^{1C}) $_2P=O$, SO_2R^{1C} , $R^{1C}R^{2C}=N$, $NR^{1C}R^{2C}$ o $BR^{1C}R^{2C}$, C_1 - C_{20} -alquil, C_1 - C_{20} -cicloalquil, C_2 - C_{20} -alquenil, C_6 - C_{20} -aril, alquilaril que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y 6 a 20 átomos de carbono en la parte aril, o hidrógeno si este está unido a un átomo de carbono, en donde los radicales orgánicos R^{1C} y R^{2C} pueden también portar sustituyentes inertes.
X^{1C}	Son, independientemente el uno del otro, fluor, cloro, bromo, iodo, $NR^{3C}R^{4C}$, $NP(R^{3C})_3$, OR^{3C} , $OSi(R^{3C})_3$, SO_3R^{3C} , $OC(O)R^{3C}$, β -dicetonato, BF_4^- , PF_6^- o un anión no coordinado o coordinado débilmente abultado
R^{1C} , R^{4C}	Son, independientemente el uno del otro, C_1 - C_{20} -alquil, C_2 - C_{20} -alquenil, C_6 - C_{20} -aril, alquilaril que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y 6 a 20 átomos de carbono en la parte aril, o hidrógeno si este está unido a un átomo de carbono, en donde los radicales orgánicos R^{1C} y R^{2C} pueden también portar sustituyentes inertes,
n^{1C}	Es 1 o 2
m^{1C}	Es 1, 2 o 3, en donde m^{1C} tiene un valor dependiendo de la valencia de Cr tal que el complejo metalloceno de la fórmula (II) no está cargado,
L^{1C}	Es un donante sin carga y
y	Es de 0 a 3

Tales compuestos y su preparación están descritos, por ejemplo, en WO 01/09148.

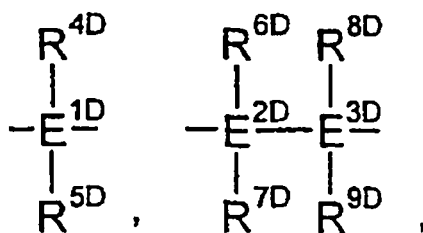
Otros compuestos metálicos de transición orgánicos B) son complejos de metales de transición con un ligando macro cíclico tridentado.

En particular, los compuestos de la fórmula (IV)



En donde las variables tienen los siguientes significados:

M^{1D}	Es un metal de transición de los grupos 3-12 de la Tabla Periódica,
Z^{1D} - Z^{3D}	Es un diradical seleccionado del siguiente grupo



En donde

E^{1D} - E^{3D}	Son silicio o carbono
A^{1D} - A^{3D}	Son nitrógeno o fosforo,
R^{1D} - R^{9D}	Son hidrógeno, C_1 - C_{20} -alquil, cicloalquil de 5 a 7 miembros que puede a su vez portar un grupo C_6 - C_{10} -aril, alquilaril que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y 6 a 20 átomos de carbono en la parte aril, SiR^{10D}_3 , en donde los radicales orgánicos R^{1D} - R^{9D} pueden también ser sustituidos por halógeno(s) y otros grupos funcionales que preferiblemente portan elementos de los grupos 15 y/o 16 de la Tabla Periódica de los elementos y 2 radicales R^{1D} - R^{9D} geminal o vecinal pueden también estar unidos para formar un anillo de 5 o 6 miembros,
X^{1D}	Son, independientemente el uno del otro, fluor, cloro, bromo, iodo, hidrógeno, C_1 - C_{10} -alquil, C_2 - C_{10} -alquenil, C_6 - C_{20} -aril, alquilaril que tiene 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y 6 a 20 átomos de carbono en la parte aril, NR^{10D}_2 , OR^{10D} , SR^{10D} , SO_3R^{10D} , $OC(O)R^{10D}$, CN , SCN , $=O$, β -dicetonato, BF_4^- , PF_6^- , o un anion no coordinado a granel,
R^{10D}	Son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, C_1 - C_{20} -alquil, cicloalquil de 5 a 7 miembros que puede a su vez portar un grupo C_6 - C_{10} -aril como sustituyente, C_2 - C_{20} -alquenil, C_6 - C_{20} -aril, alquilaril que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y 6 a 20 átomos de carbono en la parte aril y 2 radicales R^{10D} pueden también estar unidos para formar un anillo de 5 o 6 miembros y
n^{1D}	Es un numero de 1 a 4 tal que el complejo metalloceno de la fórmula (IV) no esta cargado,

Son apropiados como compuestos metálicos de transición orgánicos B).

Los compuestos metálicos de transición orgánicos preferidos de la fórmula (IV) son:

[1,3,5-tri(metil)-1,3,5-triasaciclohexano]cromo tricloruro,

[1,3,5-tri(etil)-1,3,5-triasaciclohexano]cromo tricloruro,

[1,3,5-tri(octil)-1,3,5-triasaciclohexano]cromo tricloruro,

[1,3,5-tri(dodecil)-1,3,5-triasaciclohexano]cromo tricloruro y

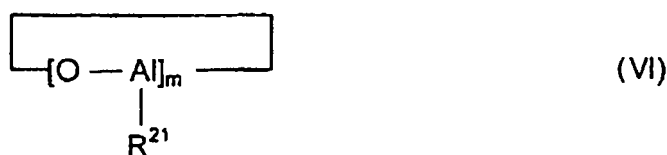
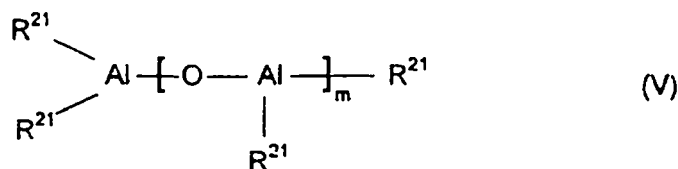
[1,3,5-tri(bencil)-1,3,5-triasaciclohexano]cromo tricloruro.

También es posible usar mezclas de varios compuestos metálicos de transición orgánicos como componente B).

En adición, el catalizador sólido preferiblemente además comprende al menos un compuesto formador de catión como componente C).

Compuestos formadores de cationes C) que son capaces de reaccionar con el compuesto metálico de transición orgánico B) para convertirlo en un compuesto catiónico son, por ejemplo, aluminóxanos, ácidos de Lewis fuertes sin carga, compuestos iónicos que tienen un catión ácido de Lewis o compuestos iónicos que tienen un ácido de Brønsted como catión. En el caso de complejos metallocenos como compuestos metálicos de transición orgánicos B), los compuestos formadores de cationes C) son frecuentemente también referidos como compuestos capaces de formar iones metallocenos.

Como aluminóxanos, es posible usar, por ejemplo, los compuestos descritos en WO 00/31090. Particularmente compuestos útiles de este tipo son de cadena abierta o compuestos aluminóxano cíclicos de la fórmula (V) o (VI)



En donde

R^{21}	Es un grupo $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquil, preferiblemente un grupo etil o metil, y m es un entero de 5 a 30, preferiblemente de 10 a 25.
-----------------	---

Estos compuestos aluminóxano oligoméricos son usualmente preparados mediante la reacción de una solución de triálquilaluminio con agua. Los compuestos aluminóxano oligoméricos obtenidos de esta manera son generalmente en la forma de mezclas de moléculas de cadena lineal y cíclicas de varias longitudes, de tal manera que m es expresado como un promedio. Los compuestos aluminóxanos pueden estar también presentes en mezcla con otros alquilmetales, preferiblemente alquilaluminios.

Además, en lugar de los compuestos aluminóxano de la fórmula (V) o (VI), es también posible usar, como componente C), aluminóxanos modificados en los que los radicales hidrocarburo o los átomos de hidrógeno han sido parcialmente reemplazados por radicales alcoxi, ariloxi, o amida.

Se ha encontrado ventajoso usar los compuestos metálicos de transición orgánicos B) y los compuestos de aluminóxano en tales cantidades que la relación atómica del aluminio de los compuestos de aluminóxano al metal de transición del compuesto metálico de transición orgánico B) este en el rango de 10:1 a 1000:1, preferiblemente de 20:1 a 500:1 y en particular en el rango de 30:1 a 400:1.

Como ácidos de Lewis sin cargar fuertes, la preferencia esta dada para compuestos de la fórmula VIII



En donde

M^2	Es un elemento del grupo 13 de la tabla periódica de los Elementos, en particular B, Al o Ga, preferiblemente B,
X^1, X^2 y X^3	Son hidrógeno, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquil, $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ -aril, alquil aril, arilalquil, haloalquil o haloaril cada uno con 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquil y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical aril o fluor, cloro, bromo o yodo, en particular halorales, preferiblemente pentafluorofenil.

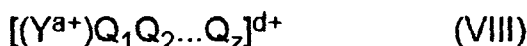
Otros ejemplos de ácidos de Lewis sin cargar fuertes son mencionados en WO 00/31090.

ES 2 287 349 T3

Particular preferencia es dada a compuestos de la fórmula (VII) en que X^1 , X^2 y X^3 son idénticas, preferiblemente tris(pentafluorofenil)borano.

Además, ácidos de Lewis sin carga fuertes apropiados como compuestos formadores de cationes C) son los productos de reacción de la reacción entre un equivalente de ácido borónico y 2 equivalentes de un trialquilaluminio o los productos de reacción de un trialquilaluminio con 2 equivalentes de un compuesto de carbono acidito, fluorado, en particular perfluorado, tal como pentafluorofenol o ácido bis(pentafluorofenil)borónico.

Compuestos iónicos apropiados que tienen cationes de ácido de Lewis son compuestos como sales del catión de la fórmula (VIII)



En donde

Y Es un elemento de los grupos 1 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos

Q_1 a Q_z Son grupos cargados negativamente simples tal como C_1 - C_{28} -alquil, C_6 - C_{15} -aril, alquilaril, arilalquil, haloalquil, haloaril, cada uno con de 6 a 20 átomos de carbono en el radical aril y de 1 a 28 átomos de carbono en el radical alquil, C_3 - C_{10} -cicloalquil que puede a su vez portar grupos C_1 - C_{10} -alquil como sustituyentes, halógeno, grupos C_1 - C_{28} -alcoxi, C_6 - C_{15} -brioxi, silil o mercantil.

a Es un entero de 1 a 6 y

z Es un entero de 0 a 5

d Corresponde a la diferencia entre a-z, pero d es mayor o igual que 1.

Particularmente cationes apropiados son los cationes carbonio, cationes oxonio y cationes sulfonio y también complejos metálicos de transición catiónicos. Particular mención se puede hacer del catión trifenilmetil, el catión plata y el catión 1,1'-dimetilferrocenio. Ellos preferiblemente tienen contraiones no coordinados, en particular compuestos de boro como son mencionados en WO 91/09882, preferiblemente tetraquis(pentafluorofenil)borato.

Las sales que tienen aniones no coordinados pueden también ser preparadas mediante la combinación de un compuesto de boro o aluminio, e.g. un alquil de aluminio, con un segundo compuesto que puede reaccionar para enlazar 2 o mas átomos de aluminio, e.g. agua, y un tercer compuesto que forma un compuesto iónico ionizante con el compuesto de boro o aluminio, e.g. trifenilclorometano. En adición un cuarto compuesto con el cual reacciona además el compuesto de boro o aluminio, e.g. pentafluorofenol, puede también ser adicionado.

Los compuestos iónicos que tienen ácidos de Brönsted como los cationes además tienen preferiblemente contraniones no coordinados. Como los ácidos de Brönsted, particular preferencia se da a la amina protonada o a los derivados de la anilina. Cationes preferidos son N,N-dimetilanilinio, N,N-dimetilciclohexilamonio y N,N-dimetilbencilamonio y también derivados de los últimos dos.

Compuestos iónicos preferidos C) son, en particular, N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilciclohexilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borato and N,N-dimetilbencilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borato.

También es posible para 2 o mas aniones borato estar unidos el uno al otro, como en el dianion $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$, o para el anión borato a ser unido vía un puente a un grupo funcional sobre la superficie soporte.

Además compuestos que forman catión apropiados C) están listados en WO 00/31090.

La cantidad de ácidos de Lewis sin carga fuertes, compuestos iónicos que tienen cationes de ácidos de Lewis o compuestos iónicos que tienen ácidos de Brönsted como cationes es preferiblemente de 0.1 a 20 equivalentes, preferiblemente de 1 a 10 equivalentes, basado en el compuesto metálico de transición orgánico B).

Además compuestos que forman catión apropiados C) son compuestos de boro-aluminio tal como di[bis(pentafluorofenilboreoxi)]metilalano. Compuestos de boro-aluminio de este tipo están descritos, por ejemplo en WO 99/06414.

También es posible usar mezclas de todos los compuestos formadores de cationes C) arriba mencionados. Las mezclas preferidas comprenden aluminóxanos, en particular metilaluminóxano, y un compuesto iónico, en particular uno en que este presente el anión tris(pentafluorofenil)borato, y/o un ácido de Lewis sin carga fuerte, en particular tris(pentafluorofenil)borano.

ES 2 287 349 T3

Ambos, el compuesto metálico de transición orgánico B) y el compuesto formador de catión C) son preferiblemente usados en un solvente. Los solventes preferidos son hidrocarburos aromáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, en particular xilenos y tolueno.

El catalizador además puede comprender, como componente adicional D), un compuesto metálico de fórmula (IX).



M^3 Es un metal alcalino, un metal alcalino terreo o un metal del grupo 13 de la Tabla Periódica, i.e. boro, aluminio, galio, indio o talio,

R^{22} Es hidrógeno, C_1 - C_{10} -alquil, C_6 - C_{15} -aril, alquil aril o arilalquil con de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte aril,

R^{23} y R^{24} Son hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{10} -alquil, C_6 - C_{15} -aril, alquil aril, arilalquil o alcoxi con de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquil y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical aril,

r Es un entero de 1 a 3 y

s y t Son enteros de 0 a 2, en donde la suma de r+s+t corresponden a la valencia de M^3 ,

En donde el componente D) no es idéntico al componente C). También es posible usar mezclas de varios compuestos metálicos de fórmula (IX).

Entre los compuestos metálicos de fórmula (IX), se da preferencia a aquellos en que

M^3 Es litio, magnesio o aluminio o

R^{23} y R^{24} Son C_1 - C_{10} -alquil.

Particularmente compuestos metálicos preferidos de fórmula (IX) son n-butillitium, n-butil-n-octilmagnesio, nbutil-n-heptilmagnesio, tri-n-hexilaluminio, triisobutilaluminio, trietilaluminio y trimetilaluminio y mezclas de ellos.

Si es usado un compuesto metálico D), este esta preferiblemente presente en el catalizador sólido en tal cantidad que la relación molar de M^3 de la fórmula (IX) al metal de transición M del compuesto metálico de transición orgánico B) es de 800:1 a 1:1, en particular de 200:1 a 2:1.

En general, el catalizador sólido es usado junto con otro compuesto metálico D') de fórmula (IX), en donde este puede ser diferente del compuesto metálico o compuestos D) usados en la preparación del catalizador sólido, como constituyente de un sistema catalizador para la polimerización o copolimerización de olefinas también es posible, particularmente cuando el catalizador sólido no contiene un componente C), para el sistema catalizador que comprende uno o mas compuestos formadores de catión en adición al catalizador sólido, con estos compuestos formadores de catión siendo idénticos a o diferentes de cualesquier compuestos formadores de catión presentes en el catalizador sólido.

En principio, los catalizadores sólidos de la presente invención son preparados mediante la fijación de al menos uno de los componentes B) o C) en el soporte mediante fisiosorción o mediante una reacción química, i.e. enlace covalente de los componentes, con grupos reactivos en la superficie soporte. El orden en el cual el componente soporte, el componente B) y cualquier componente C) son combinados puede ser elegido libremente. Los componentes B) y C) pueden ser adicionados independientemente o simultáneamente. Después de los pasos del proceso individual, el sólido puede ser lavado con solventes inertes apropiados tal como hidrocarburos alifáticos o aromáticos.

En una modalidad preferida, el compuesto metálico de transición orgánico B) es puesto en contacto con el compuesto formador de catión C) en un solvente apropiado, usualmente para dar un producto de reacción soluble, un aducto o una mezcla. La preparación obtenida de esta manera es entonces puesta en contacto con las partículas soporte A), que pueden haber sido pre-tratadas, y el solvente es removido parcialmente o completamente. El catalizador sólido es entonces obtenido preferiblemente en la forma de un polvo que fluye libre. Ejemplos de la implementación industrial del proceso de arriba son descritos en WO 96/00243, WO98/40419 o WO 00/05277. Otra modalidad preferida comprende primero la aplicación del compuesto formador de catión C) a las partículas soporte A) y posteriormente trayendo este compuesto formador de catión en contacto con el compuesto metálico de transición orgánico B).

Además, también es posible para el catalizador sólido que primero sea prepolimerizado con α -olefinas, preferiblemente C_2 - C_{10} -1-alquenos y en particular etileno o propileno, y el catalizador sólido prepolimerizado resultante entonces ser usado en la actual polimerización. La relación de masa del catalizador sólido usado en la prepolimerización al monómero polimerizado esta usualmente en el rango de 1:0.1 a 1:200.

Además, una pequeña cantidad de una olefina, preferiblemente una α -olefina, por ejemplo vinilciclohexano, estireno o fenildimetilvinilsilano, como componente de modificación, un antiestático o un compuesto inerte apropiado tal como cera o aceite pueden ser adicionados como aditivo durante o después de la preparación del sistema catalizador soportado. La relación molar de aditivos a compuestos metálicos de transición B) es usualmente de 1:1000 a 1000:1, preferiblemente 1:5 a 20:1.

La polimerización se puede realizar en una manera conocida a granel, en suspensión, en la fase gaseosa o en medio supercrítico en los reactores acostumbrados para la polimerización de olefinas. Puede hacerse por tandas o preferiblemente continuamente en una o mas etapas. Los procesos en solución, los procesos en suspensión, los procesos en fase gaseosa con agitación y los procesos de lecho fluido en fase gaseosa son posibles. Como solventes o medio de suspensión, es posible usar hidrocarburos inertes, por ejemplo isobutano, o bien de los mismos monómeros.

La polimerización puede realizarse de -60 a 300°C y presiones en el rango de 0.5 a 3000 bar. Preferencia es dada a temperaturas en el rango de 50 a 200°C, en particular de 60 a 100°C, y presiones en el rango de 5 a 100 bar, en particular de 15 a 70 bar. Los tiempos promedio de residencia usualmente de 0.5 a 5 horas, preferiblemente de 0.5 a 3 horas. También es posible usar reguladores de masa molar, por ejemplo hidrógeno, o los aditivos acostumbrados tal como antiestáticos en la polimerización.

Los catalizadores sólidos de la presente invención muestran una muy alta productividad en la polimerización de olefinas, ofrecen ventajas en el trabajo de polímeros después de la polimerización y conducen a una reducción significativa de problemas respecto a residuos de catalizadores en el polímero. Los polímeros preparados usando el sistema catalizador de la presente invención son particularmente apropiados para aplicaciones que requieren un producto de alta pureza.

Ejemplos

Los siguientes ensayos fueron realizados para caracterizar las muestras:

Determinación del área superficial específica

Por absorción de nitrógeno de acuerdo con DIN 66131

Determinación del volumen de poro

Por porosimetría de acuerdo con DIN 66133

Determinación de d_{10} , d_{50} y d_{90}

La distribución de tamaño de partículas fue medida por dispersión ligera usando un Malvern 2600 Sizer de Malvern, Great Britain. En cada caso, 100 ml del material muestra fueron usados en aire. Para los presentes propósitos, los parámetros d_{10} , d_{50} y d_{90} son los porcentajes basados en volumen del diámetro. d_{50} es al mismo tiempo la distribución de tamaño de partícula promedio.

Determinación de la pérdida por ignición

La pérdida por ignición es la pérdida de peso experimentada por una muestra que es calentada en 2 etapas, viz. Primero por 30 minutos a 200°C en una estufa de secado y luego por 1 hora a 950°C en un horno mufla.

Determinación de la proporción de constituyentes volátiles

La proporción de constituyentes volátiles fue determinada midiéndola bajo una atmósfera de gas inerte usando un analizador de humedad Mettler LJ 16 de Mettler-Toledo, Greifensee, Switzerland/secador infrarrojo Mettler LJ 16 de Mettler-Toledo, Gießen, Germany.

Determinación del incremento de presión durante la filtración del fundido

El incremento de presión durante la filtración del fundido fue determinado por extrusión del polipropileno en una extrusora de laboratorio estándar (tornillo de 3 secciones) a 265°C a través de un disco filtrante metálico con una malla soporte que tiene una apertura de malla de 5 μm a razón de 2 Kg/h. El incremento de presión fue registrado en función del tiempo por 1 hora en un rendimiento de proceso constante del polipropileno.

ES 2 287 349 T3

Determinación de la distribución del tamaño de partícula del polvo de polipropileno

La distribución del tamaño de partícula del polvo de polipropileno fue determinada por análisis de tamaño.

5 Ejemplo 1

a) *Pretratamiento del soporte*

10 Fue hecho uso de una sílica pirogénica que ha sido aglomerada a partículas secundarias por Degussa AG en un proceso de secado por atomización usando un secado por atomización auxiliar siguiendo el método descrito en DE-A-10 163 179. Las partículas primarias tienen un diámetro promedio de partícula d_{50} de 7 nm. El atomizado auxiliar fue removido mediante calcinación del material a 480°C. La distribución de tamaño de partícula buscada fue lograda por tamizado a $d_{10}/d_{50}/d_{90} = 30/52/78 \mu\text{m}$. El área superficial específica fue 380 m²/g.

15 Para acondicionar el soporte, fueron pasivados 100 g del material en una estufa de secado del laboratorio Vacutherm de Heraeus por 30 horas a 180°C bajo un vacío dinámico de una bomba de vacío de diafragma de Vacuubrand, Wertheim, Germany. La sustancia fue transferida bajo una atmósfera de nitrógeno a un vaso de secado Schlenk. La pérdida por ignición después del acondicionamiento fue 1.21% por peso.

20 b) *Producción del catalizador*

El metaloceno dimetilsilanedibis(2-metilindenil)circonio bicloruro fue liberado del mesoisomero mediante cristalización fraccional por debajo del límite de detección espectroscópica-NMR del 5%. 92.6 mg (194.3 μmol) del isomero-rac remanente fueron disueltos a temperatura ambiente en 8.6 ml (40.9 mmol de Al) de una solución de metilaluminoxano concentración de 30% por peso en tolueno (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA). La solución fue diluida con 16.1 ml de tolueno y agitada a 25°C por 1 hora estando protegida de la luz. Esta solución fue 25 adicionada poco a poco a 10.4 g de una sílica pirogénica condicionada del ejemplo 1a) mientras se agita y la mezcla fue agitada por otros 10 minutos después de que la adición estuvo completa. La mezcla fue posteriormente secada a 40°C y a 10^{-2} mbar por 4 horas. Esto dio 12.97 g de un polvo de fluido libre rosado cuya proporción de constituyentes 30 volátiles fue determinada como 2.47% por peso.

c) *Polimerización*

Un reactor de 5 Lt seco que ha sido primero purgado con nitrógeno y posteriormente con propeno fue cargado con 35 3 Lt de propeno líquido. En adición, 1.5 Lts estándar de hidrógeno fueron medidos en. 4 ml de una solución de 20% de concentración por peso de trietilaluminio en una mezcla de hidrocarburo desaromatizada de alta-ebullición de Witco entonces fueron agregados y la mezcla fue agitada a 30°C por 15 minutos. Una suspensión de 250 mg del catalizador sólido fue preparada en el ejemplo 1b) en 10 ml de una mezcla de hidrocarburo desaromatizada de alta ebullición fue posteriormente introducido dentro del reactor, los contenidos del reactor fueron calentados a la temperatura de 40 polimerización de 65°C y el sistema de polimerización fue mantenido a 65°C por una hora. La polimerización fue parada por ventilación y el polímero obtenido fue secado bajo presión reducida. Esto dio un rendimiento de 720 g de polipropileno, correspondiendo a la productividad de 2880 g de polipropileno/g de catalizador sólido.

100 g del polímero en polvo fueron fraccionados usando una tamizadora analítica Haver EML 200 digital T de 45 Haver & Boecker, Oelde, Germany. 10 mg fueron aislados bajo el tamiz 100 μm , fundidos en una placa caliente y examinados mediante un microscopio óptico. No fueron observados objetos sin fundir mayores a 5 μm de diámetro en una área de 300 μm x 1000 μm .

Ejemplo comparativo A

50

a) *Pretratamiento del soporte*

El material soporte usado fue Silopol 948, una sílica gel de Grace. La sílica gel fue calcinada a 700°C por 8 horas.

55 b) *Producción del catalizador*

El ejemplo 1b) fue repetido, pero 89.2 mg (187.1 μmol) del metaloceno disuelto en 8.3 ml de la solución 4.75 M MAO (correspondiente a 39.5 mmol de Al) y diluida con 11.7 ml de tolueno fue combinada con 10.0 g del material soporte del ejemplo comparativo A a). La proporción de constituyentes volátiles fue 1.97% por peso.

60

c) *Polimerización*

El ejemplo 1c) fue repetido, pero fueron usados 250 mg del catalizador sólido producido en el ejemplo comparativo A b). Esto dio 540 g de polipropileno, correspondiendo a una productividad de 2160 g de polipropileno/g de catalizador sólido.

65

100 g del polímero sólido fueron tamizados y examinados como en el ejemplo 1c). Fueron observadas un promedio de 20 partículas sin fundir con un diámetro en el rango de 5 a 50 μm sobre un área de 300 μm x 1000 μm .

ES 2 287 349 T3

Ejemplo 2

a) *Pretratamiento del soporte*

- 5 Se uso una sílica pirogénica que ha sido aglomerada a partículas secundarias por Degussa AG en un proceso de secado por atomización sin un secado de atomización auxiliar. Las partículas primarias tuvieron un diámetro de partícula promedio d_{50} de 7 nm. La distribución de tamaño buscada fue obtenida por tamizado a $d_{10}/d_{50}/d_{90} = 19/46/75 \mu\text{m}$. El área superficial específica fue $380 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 10 100 g del material fueron pasivados como en el ejemplo 1a). La perdida por ignición después del acondicionamiento fue de 2.72% en peso.

b) *Producción del catalizador*

- 15 El metalloceno dimetilsilanedibis(2-metil-4,5-bencindenil)circonio dicloruro fue liberado del meso isomero mediante cristalización fraccionada por debajo del limite de detección espectroscópica-NMR del 5%. Fueron disueltos 114.6 mg (198.7 μmol) del isomero-rac remanente fue disuelto a temperatura ambiente en 8.8 ml (41.9 mmol de Al) de una solución en tolueno de metilaluminoxano al 30% de concentración (Albergarle). La solución fue diluida con 12.9 ml de tolueno y agitada a 25°C por 1 hora estando protegida de la luz. Esta solución fue adicionada poco a poco a 10.6 g de sílica pirogénica del ejemplo 2a) con agitación y la mezcla fue trabajada como en el ejemplo 1b). La proporción de constituyentes volátiles fue de 1.04% en peso.
- 20

c) *Polimerización*

- 25 La polimerización del ejemplo 1c) fue repetida usando 310 mg del catalizador del ejemplo 2b). Esto dio un rendimiento de 720 g, correspondiendo a una productividad del catalizador de 2320 g de polipropileno/g de catalizador sólido.
- 30 100 g del polímero en polvo fueron tamizados y examinados como en el ejemplo 1c). No fueron observados objetos sin fundir mayores a $5 \mu\text{m}$ en una área de $300 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$.

Ejemplo comparativo B

a) *Pretratamiento del soporte*

- 35 Fue usado el material soporte del ejemplo comparativo A a).

b) *Producción del catalizador*

- 40 Fue repetido el ejemplo 2b), pero 109.8 mg (190.4 μmol) del metalloceno disuelto en 8.5 ml de la solución 4.75 M MAO (que corresponde a 40.5 mmol de Al) y diluido con 11.9 ml de tolueno fueron combinados con 10.2 g del material soporte del ejemplo comparativo A a). La proporción de constituyentes volátiles fue 1.4% en peso.

c) *Polimerización*

- 45 El ejemplo 1c) fue repetido, pero fueron usados 310 mg del catalizador sólido preparado en el ejemplo comparativo B b). Esto dio 640 g de polipropileno, correspondiendo a una productividad de 2060 g de polipropileno/g de catalizador usado.
- 50 100 g del polímero en polvo fueron tamizados y examinados como en el ejemplo 1c) Fueron observadas un promedio de 25 partículas sin fundir con un diámetro en el rango de 5 a $50 \mu\text{m}$ en un área de $300 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$.

Ejemplo 3

- 55 a) *Pretratamiento del soporte*

5000 g de una sílica pirogénica de Degussa AG secada por atomización siguiendo el método de la aplicación para patente Alemana 101 63 179.0 y que tiene un $d_{10}/d_{50}/d_{90} = 30/53/78 \mu\text{m}$, un área superficial específica de $380 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de 1.55 ml/g y un diámetro de partícula promedio de las partículas primarias d_{50} de 7 nm fue calcinado a 480°C y manejada bajo nitrógeno.

60

La perdida por ignición fue 1.3% en peso.

b) *Producción del catalizador*

- 65 4000 del material soporte del ejemplo 3a) fueron suspendidos en 32 Lt de tolueno a temperatura ambiente y 3.1 Lt (2.9 Kg) de una solución en tolueno de metilaluminoxano al 30% de concentración (Albemarle) fue lentamente adicionada. La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente por una hora y posteriormente filtrada. En

ES 2 287 349 T3

paralelo además, 93 g de rac-dimetilsilanedilbis(2-metil-4,5-bencindenil)circonio dicloruro fueron mezclados con 7.1 Lt (6.6 Kg) de solución en tolueno de metilaluminoxano del 30% de concentración en peso y 17 Lt de tolueno y agitado a temperatura ambiente por 1 hora. La solución MAO/metalloceno fue lentamente agregada a la suspensión del material soporte. El solvente fue posteriormente separado lentamente mediante filtración por un periodo de 2 horas y el sólido fue lavado 2 veces con 18 Lt cada vez de heptano. El catalizador fue finalmente suspendido en isododecano.

El material soporte fue cargado con 0.2 g de metalloceno/100 g de catalizador soportado y 14 g de MAO/100 g de catalizador soportado.

10 c) Polimerización

Fue llevada a cabo una homopolimerización continua en un reactor de fase gaseosa de 800 Lt verticalmente mezclado usando el catalizador preparado en el ejemplo 3b). El reactor contenía un lecho de polvo de polipropileno finamente dividido y fue operado a una salida constante de cerca de 100 Kg/h. La presión del reactor fue 24 bar y la temperatura del reactor fue 64°C. Fueron adicionados 300 mmol/h de triisotilaluminio como una solución 1 M en heptano. Fue obtenido un polímero en polvo con una densidad global de 480 g/Lt, un tamaño de partícula promedio de 1.2 mm y 2% en peso de partículas mayores de 2 mm en diámetro. La productividad del catalizador fue 4500 g de PP/g de catalizador sólido.

El ensayo de filtración del fundido realizado sobre el polipropileno obtenido dio un incremento de presión de 10 bar/Kg de polipropileno.

Ejemplo comparativo C

25 a) Pretratamiento del soporte

El material soporte usado fue Silopol 948, una sílica gel de Grace. La sílica gel fue secada por 8 horas a 130°C bajo presión reducida. La pérdida por ignición fue 3.0% en peso.

30 b) Producción del catalizador

El ejemplo 3b) fue repetido usando el material soporte del ejemplo comparativo C a), pero, en el primer paso de preparación, 20 Lt de tolueno fueron usados para la suspensión del material soporte y 4.2 Lt (3.9 Kg) de solución en tolueno de metilaluminoxano al 30% de concentración en peso fueron adicionados y, en el segundo paso de preparación, 138 g de rac-dimetilsilanedilbis(2-metil-4,5 bencindenil)circonio dicloruro y 7.8 Lt (7.2 Kg) de solución en tolueno de metilaluminoxano al 30% de concentración en peso fueron usadas.

El material soporte fue cargado con 0.3 g de metalloceno/100 g de catalizador soportado y 16 g de MAO/100 g de catalizador soportado.

40 c) Polimerización

El ejemplo 3c) fue repetido usando el catalizador del ejemplo comparativo C a). Esto dio un polímero en polvo con una densidad aparente de 470 g/L, un tamaño promedio de partícula de 1.4 mm y 3.2% en peso de partículas mayores de 2 mm en diámetro. La productividad del catalizador fue 5500 g de PP/g de catalizador sólido.

El ensayo de filtración del fundido realizado al polipropileno obtenido dio un incremento de presión de 160 bar/Kg de polipropileno

50 Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el aplicante es solo para conveniencia del lector. No forman parte del documento patente Europea. Aunque se ha tenido mucho cuidado en la compilación de las referencias, errores u omisiones no pueden ser excluidos y el EPO reivindica toda legalidad en este sentido.

55 Documentos de patentes citados en la descripción

EP 567952 A [0006]

60 • WO 0146273 A [0007]

• EP 668295 A [0009]

• WO 0031090 A [0022] [0072] [0077] [0086]

65 • WO 9822486 A [0048]

• DE 19710615 A [0063]

• WO 0109148 A [0065]

• WO 9109882 A [0081]

5 • WO 9906414 A [0088]

• WO 9600243 A [0097]

10 • WO 9840419 A [0097]

• WO 0005277 A [0097]

• DE 10163179 A [0104]

15 • DE 10163179 [0122]

Literatura no-patentes citadas en la descripción

20 • *Chem. Rev.*, 2000, vol. 100 (4 [0024]

• *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, vol. 120, 4049 [0029]

• *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1998, vol. 849 [0029]

25 • *Journal of Organometallic Chemistry*, 1989, vol. 369, 359-370 [0047]

• M. ENDERS. *Chem. Ber.*, 1996, vol. 129, 459-463 [0062]

30 • P. JUTZI; U. SIEMELING. *J. Orgmet. Chem.*, 1995, vol. 500, 175-185 [0062]

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

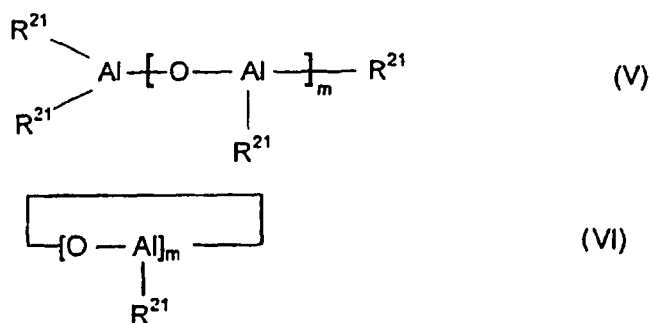
1. Un catalizador sólido para polimerización de olefina, que comprende

- A. partículas soporte que tienen un diámetro promedio de partícula d_{50} de 5 a 200 μm y un área superficial específica de 30 a 1000 m^2/g y obtenible mediante aglomeración de partículas primarias de una sílica pirogénica que tiene un diámetro de partícula promedio d_{50} de 1 a 50 nm, y
- B. Al menos un compuesto metálico de transición orgánico.

2. Un catalizador sólido como es reivindicado en la reivindicación 1 que además comprende

- C) al menos un compuesto formador de catión.

3. Un catalizador sólido como es reivindicado en la reivindicación 2, en donde el compuesto formador de catión C es un compuesto aluminoxano cíclico o de cadena abierta de fórmula (V) o (VI),



En donde

R^{21} es un grupo C_1 - C_4 -alquil y m es un entero de 5 a 30.

4. Un catalizador sólido como es reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3 que además comprenden, como componente adicional D), uno o mas compuestos metálicos de la fórmula (IX),



En donde

M^3 es un metal alcalino, un metal alcalino terreo o un metal del grupo 13 de la Tabla Periódica,

R^{22} es hidrógeno, C_1 - C_{10} -alquil, C_6 - C_{15} -aril, alquilaril o arilalquil cada uno teniendo de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte aril,

R^{23} y R^{24} son hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{10} -alquil, C_6 - C_{15} -aril, alquilaril, arilalquil o alcoxi cada uno teniendo de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquil y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical aril,

R es un entero de 1 a 3

Y

S y t son enteros de 0 a 2, en donde la suma $r+s+t$ corresponde a la valencia de M^3 .

5. Un catalizador sólido como es reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, obtenible poniendo en contacto

- A) Las partículas soporte que tienen un diámetro promedio de partículas d_{50} de 5 a 200 μm y un área superficial específica de 30 a 1000 m^2/g , y obtenible por aglomeración de partículas primarias de una sílica pirogénica que tiene un diámetro promedio de partícula d_{50} de 1 a 50 nm,
- B) El compuesto o compuestos metálico(s) de transición orgánico, y opcionalmente
- C) El compuesto o compuestos formador(es) de catión y/o

ES 2 287 349 T3

D) El compuesto o compuestos metálico(s) de la fórmula (IX).

6. Un catalizador prepolimerizado que comprende un catalizador sólido como es reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y los alquenos C_2-C_{10} -1- lineales polimerizado sobre el en una relación de masa de 1:0.1 a 1:200.

7. Un sistema catalizador que comprende un catalizador sólido como es reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y un compuesto metálico D') de fórmula (IX) definida en la reivindicación 4, con el compuesto metálico D') y los compuestos metálicos D siendo capaces de ser idénticos o diferentes.

8. El uso de un catalizador sólido como es reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la polimerización o copolimerización de olefinas.

9. Un proceso para la preparación de poliolefinas mediante polimerización o copolimerización de olefinas en la presencia de un catalizador sólido como es reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

10. Un proceso como es reivindicado en la reivindicación 9, en donde el propileno o una mezcla monómero de propileno, etileno y/o C_2-C_{12} -1-alquenos que contiene al menos 50% mol de propileno es usada como monómero(s) en la polimerización.