



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 762**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99110599 .0**
96 Fecha de presentación : **01.06.1995**
97 Número de publicación de la solicitud: **0992516**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2000**

54 Título: **Compuestos de metales de transición.**

30 Prioridad: **13.06.1994 DE 4420456**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

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

72 Inventor/es: **Aulbach, Michael;**
Bachmann, Bernd;
Küber, Frank;
Erker, Gerhard y
Temme, Bodo

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

ES 2 313 762 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

Compuestos de metales de transición.

5 La presente invención se refiere a un compuesto de metal de transición, que puede ser transformado en un compuesto de metal de transición neutro, zwitteriónico, que puede ser empleado ventajosamente para la polimerización de las olefinas. En este caso puede eliminarse el empleo de aluminóxanos, tal como el metilaluminóxano (MAO), a título de cocatalizador y, sin embargo, pueden alcanzarse elevadas actividades del catalizador.

10 En general, se reconoce el papel de los complejos catiónicos con 14 electrones de la fórmula general R_3M^+ ($M = Ti, Zr, Hf$) en la polimerización de Ziegler-Natta con metalocenos (*M. Bochmann, Nachr. Chem. Lab. Techn. 1993, 41, 1220*).

15 Mientras que el MAO tiene que ser empleado con un gran exceso, a título de cocatalizador más activo hasta el presente, la síntesis de los complejos de alquilo catiónicos de la fórmula general R_3M^+ ($M = Ti, Zr, Hf$) abre una vía para los catalizadores exentos de MAO con una actividad parcialmente comparable.

Los complejos de alquilo catiónicos pueden prepararse mediante

- 20 a) la oxidación de complejos de dialquilmetaloceno por ejemplo con $AgBPh_4$ o con $[Cp_2Fe][BPh_4]$,
 b) mediante la protólisis de los compuestos de alquilmetaloceno por ejemplo con sales de amonio débilmente ácidas del anión muy estable, no básico, constituido por el tetra(pentafluórfenil)borato (por ejemplo $[PhMe_2NH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$) o mediante
 25 c) la abstracción de un grupo alquilo en los compuestos de alquilmetaloceno con ayuda de ácidos de Lewis fuertes. En este caso, pueden emplearse sales a título de ácidos de Lewis ($Ph_3C^+BR_4^-$) o incluso ácidos de Lewis neutros fuertes tal como $B(C_6F_5)_3$.

30 En la publicación *J. Organomet. Chem. 1970, 22, 659*, se describe una reacción de tetrametiltitanio con trifenilborano o bien con tribencilborano.

35 En la publicación *J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623*, se describe la síntesis de catalizadores de polimerización de tipo metaloceno "similares a los cationes", que pueden ser obtenidos mediante abstracción de alquilo de los compuestos de alquilmetaloceno con tris(pentafluórfenil)borano. La estructura cristalina de $[1,2-(CH_3)_2C_5H_3]_2ZrCH_3]^+[CH_3B(C_6F_5)_3]^-$ muestra una estructura de tipo salino con grupos CH_3 débilmente coordinantes del anión borato sobre el centro del metal. En la publicación EP 427,697 se reivindican este principio de síntesis y un sistema catalítico correspondiente, que está constituido por una especie de metaloceno neutro (por ejemplo Cp_2ZrMe_2), por un ácido de Lewis (por ejemplo $B(C_6F_5)_3$) y por alquilos de aluminio. En la publicación EP 520,732 se reivindica un procedimiento para
 40 la obtención de sales de la fórmula general LMX^+XA^- según el principio precedentemente descrito.

En la publicación EP 558,158 se reivindican sistemas catalíticos zwitteriónicos, que se obtienen a partir de compuestos de dialquilmetaloceno y de sales de la fórmula $[R_3NH]^+[BPh_4]^-$. Mediante la reacción de una sal de este tipo con $Cp^*_2ZrMe_2$ se genera, de manera intermedia, un catión de circonocenometilo mediante protólisis con disociación
 45 de metano, cuyo catión reacciona tras activación C-H de un enlace de carbono-hidrógeno del tetrafenilborato y nueva disociación de metano para dar el zwitterión $Cp^*_2Zr^+-(m-C_6H_4)-B-Ph_3$. En este caso, el átomo de Zr está enlazado de manera covalente sobre el átomo de carbono del anillo de fenilo y está estabilizado por medio de un enlace de hidrógeno agóstico. Según este principio de reacción, se forma, tras la protólisis, una especie de dialquilmetaloceno con una sal perfluorada, $[R_3NH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ en la primera etapa así como una especie catiónica, no siendo posible
 50 ahora la reacción subsiguiente (activación C-H) para dar complejos zwitteriónicos (es decir que el átomo de metal está enlazado de manera covalente sobre el anión "antiguo"). En este caso se emplean también metalocenos Cp_2MR_2 , en los cuales los restos alquilo R están enlazados entre sí de manera cíclica, por ejemplo $Cp_2Zr(2,3-dimetil-1,3-butadieno)$. En este caso se forman, tras la protonólisis, sales de la forma $[Cp_2Zr-R-RH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$.

55 En la publicación US 5,198,401 se reivindican sistemas correspondientes, empleándose sales de dimetilanilinio con aniones perfluorados de tetrafenilborato. En este caso se emplean también metalocenos Cp_2MR_2 , en los cuales están enlazados entre sí los restos alquilo R de manera cíclica, por ejemplo $Cp_2Zr(2,3-dimetil-1,3-butadieno)$. En este caso se forman también, tras la protonólisis, sales de la forma $[Cp_2Zr-R-RH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$. En las publicaciones EP 277,003, EP 277,004, EP 495,375 y WO 91/14713 se reivindican sistemas según principios de procedimientos
 60 similares.

Los procedimientos que han sido descritos, destinados a la obtención de los sistemas catiónicos de la fórmula $[R_3M]^+[BR_4]^-$ ($M = Ti, Zr, Hf$), tienen el inconveniente de que los reactivos cationizantes ($R_3NH^+BR_4^-$) deben ser sintetizados, en parte, de manera complicada y de que requieren costes elevados. Por otra parte, se plantea el problema de que se forma una amina R_3N tras la protonólisis a partir de la sal de amonio, que puede coordinarse con el catión R_3M^+ , que es un ácido de Lewis fuerte, en los centros metálicos estéricamente impedidos (publicación US 5,198,401) y, por lo tanto, puede conducir a menores actividades de polimerización.

ES 2 313 762 T3

Los complejos zwitteriónicos, de la estructura $Cp_2Zr^+-m-C_6H_4B-Ph_3$, presentan el inconveniente de que los productos de partida son caros y su síntesis es complicada y de que presentan bajas actividades de polimerización.

Los sistemas catiónicos, de la estructura $[Cp_2MR]^+[RB(C_6F_5)_3]^-$, muestran sensibilidades muy elevadas frente a la hidrólisis como consecuencia de su carácter de tipo salino y únicamente pueden ser empleados de manera limitada a escala industrial. Las actividades, observadas con estos sistemas, son bajas como consecuencia de los problemas de estabilidad, que ya han sido citados, y de los grupos alquilo del anión borato sobre el centro metálico, que probablemente son, en parte, fuertemente coordinantes.

Existía la tarea, ahora, de encontrar un nuevo compuesto de metal de transición, que evitase los inconvenientes del estado de la técnica.

Se ha encontrado ahora que esta tarea puede ser resuelta por medio de compuestos de metales de transición especiales.

Así pues, la presente invención se refiere a un compuesto de metal de transición de la fórmula I,



en la que

M significa circonio,

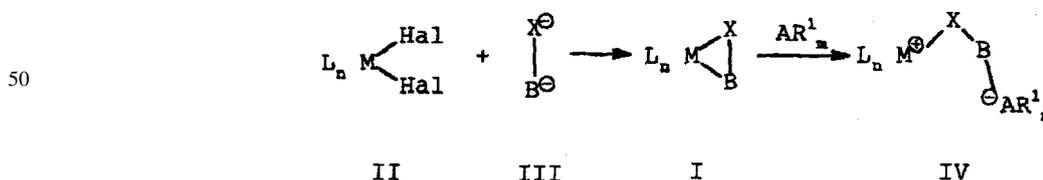
n significa 2,

L son iguales o diferentes y significan un grupo de ciclopentadienilo sustituido, pudiendo estar enlazados entre sí dos restos L a través de un puente Z, y

Z significa C^2R^3 o SiR^2R^3 , siendo R^2 y R^3 iguales o diferentes, y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, un grupo flúoralquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 hasta 14 átomos de carbono, un grupo flúorarilo con 6 hasta 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 hasta 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 hasta 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con 7 hasta 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo con 8 hasta 40 átomos de carbono y x significa un número comprendido entre cero y 18, o R^2 y R^3 forman respectivamente con los átomos, con los que están enlazados, uno o varios anillos y R^2 o/y R^3 pueden estar enlazados sobre L,

X y B forman conjuntamente una cadena alquilo (con 4 átomos de carbono), no saturada de cuatro miembros, cuyos átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos también por grupos alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono.

La obtención de los compuestos de metal de transición, de conformidad con la invención, de la fórmula I se explica por medio del esquema de reacción siguiente.



En este caso, L, n, M, X, B tienen en las fórmulas II, III y IV el mismo significado que en la fórmula I y Hal significa un átomo de halógeno tal como flúor, cloro, bromo o yodo.

Los compuestos de la fórmula II han sido descritos en la literatura (J. Okuda, Topics in Current Chemistry, Vol. 160; Springer Verlag, Berlín Heidelberg 1991, página 97). La reacción de los compuestos de la fórmula II en disolventes inertes, con compuestos dianiónicos de la fórmula III, tal como, por ejemplo, el 1,4-butanodiillitio-2-butenol, 1,4-diilmagnesio, conduce a la disociación de la sal con formación del sistema cíclico I, en el que el enlace M-X o bien el enlace M-B es un enlace covalente, pero también puede significar una coordinación del compuesto X-B sobre el átomo metálico M.

El compuesto de la fórmula I puede hacerse reaccionar con ácidos de Lewis de la fórmula general AR^1_m , en la que A significa un átomo metálico de los grupos Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, Va, Vb, VIb, VIIb, o VIIIb del Sistema Periódico de los Elementos, R^1 son iguales o diferentes y significan un resto hidrocarbonado con 1 hasta 40 átomos de carbono,

ES 2 313 762 T3

perhalogenado, y $m = 1, 2, 3, 4$ o 5 , en disolventes orgánicos, tales como, por ejemplo, el tolueno, el benceno, el cloruro de metileno, el tetracloruro de carbono y la bencina, para dar compuestos de la fórmula IV (véase el esquema anterior).

5 Los compuestos de metal de transición, de conformidad con la invención, de la fórmula IV pueden aislarse o pueden emplearse directamente para otras reacciones. Los compuestos de la fórmula IV pueden ser obtenidos también sin aislamiento de los productos intermedios ni de los productos finales, en una reacción en un solo recipiente, a partir de dihalogenuros de metaloceno, de compuestos dianiónicos y de ácidos de Lewis y pueden ser empleados directamente para la polimerización.

10 Los disolventes adecuados a este respecto son los disolventes alifáticos o aromáticos tales como el hexano o el tolueno, o los hidrocarburos halogenados tal como el cloruro de metileno o los hidrocarburos aromáticos halogenados tal como el o-diclorobenceno.

15 Otra posibilidad para la obtención de los compuestos de la fórmula IV, de conformidad con la invención, consiste en la formación de metalociclos de la fórmula I mediante reacción de cierre del anillo electrocíclica por ejemplo de complejos de bisolefina de metaloceno o de complejos de metaloceno-olefina-aldehído y a continuación reacción con AR^1_m .

20 Los compuestos de metal de transición, de conformidad con la invención, pueden ser empleados en un procedimiento para la obtención de un polímero olefínico mediante polimerización de, al menos, una olefina en presencia de un catalizador, que contenga, al menos, un compuesto de metal de transición de la fórmula IV. La polimerización puede ser una homopolimerización o una copolimerización.

25 De manera preferente se polimerizan las olefinas de la fórmula $R^a-CH=CH-R^b$, en la que R^a y R^b son iguales o diferentes y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo hidroxilo, un grupo alquilhidroxilo, un grupo aldehído, un grupo de ácido carboxílico o un grupo de éster de ácido carboxílico o significa un resto hidrocarbonado saturado o no saturado con 1 hasta 20 átomos de carbono, de manera especial con 1 hasta 10 átomos de carbono, que puede estar substituido por uno grupo alcoxi, hidroxilo, alquilhidroxilo, aldehído, de ácido carboxílico o de éster de ácido carboxílico, o R^a y R^b forman uno o varios anillos con los átomos con los que están enlazados. Ejemplos de tales olefinas son las 1-olefinas tales como el etileno, el propileno, el 1-buteno, el 1-hexeno, el 4-metil-1-penteno, el 1-octeno, el estireno, las olefinas cíclicas tales como el norborneno, el vinilnorborneno, el tetraciclododeceno, el etilidennorborneno, los dienos tales como el 1,3-butadieno o el 1,4-hexadieno, el bisciclopentadieno o el éster de metilo del ácido metacrílico. De manera especial se llevará a cabo la homopolimerización del propileno o del etileno, la copolimerización del etileno con una o varias 1-olefinas con 3 hasta 20 átomos de carbono, especialmente el propileno, y/o con uno o varios dienos con 4 hasta 20 átomos de carbono, de manera especial el 1,3-butadieno, o se lleva a cabo la copolimerización del norborneno y del etileno.

30 La polimerización se lleva a cabo, de manera preferente, a una temperatura comprendida entre -60 y 300°C , de manera especialmente preferente comprendida entre 30 y 250°C . La presión está comprendida entre $0,5$ y 2.500 bares, de manera preferente está comprendida entre 2 y 1.500 bares. La polimerización puede llevarse a cabo de manera continua o de manera discontinua, en una o en varias etapas, en solución, en suspensión, en fase gaseosa o en un medio hiperocrítico.

45 De igual modo, pueden emplearse mezclas de dos o de varios compuestos de metal de transición de la fórmula I. De este modo, pueden obtenerse poliolefinas con una distribución amplia o multimodal de los pesos moleculares.

50 Como reguladores del peso molecular y/o para aumentar la actividad, se aportará, en caso necesario, hidrógeno. La presión total del sistema de polimerización está comprendida entre $0,5$ y 2.500 bares, de manera preferente está comprendida entre 2 y 1.500 bares.

Los compuestos de la fórmula IV, de conformidad con la invención, son componentes catalíticos altamente activos para la polimerización de las olefinas.

55 Básicamente, no es necesario el empleo de cocatalizadores en la reacción de polimerización, es decir que los compuestos de la fórmula IV, de conformidad con la invención, pueden ser empleados como catalizadores para la polimerización de las olefinas sin que se requiera un cocatalizador tal como el aluminóxano.

60 Los ejemplos siguientes sirven para explicar con mayor detalle la invención.

Datos generales: la obtención y la manipulación de los compuestos organometálicos se llevó a cabo con exclusión del aire y de la humedad bajo protección de argón (técnica Schlenk). Todos los disolventes necesarios se transformaron en productos absolutos como paso previo a su utilización, mediante ebullición durante varias horas, sobre un agente de secado adecuado y subsiguiente destilación bajo argón.

65 Los compuestos se caracterizaron por medio de $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ y de espectroscopia IR.

ES 2 313 762 T3

A. Síntesis de los compuestos de la fórmula I

La obtención de los complejos de butadieno se llevó a cabo según los autores G. Erker, K. Engel, Ch. Sarter en la publicación R.B. King, J.J. Eisch, Organometallic Synthesis, Vol 3, Academic Press, New York 1986, 529:

5

Ejemplo 1

Dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzoindenil)circonio(η^4 -butadieno)

10

Se añaden 100 ml de tolueno (refrigerado previamente a -40°C) a una mezcla, enfriada a -40°C de 5,0 g (8,67 mmoles) de dicloruro de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzoindenil)circonio y 2,3 g (10,4 mmoles, 1,2 equivalentes) de (2-buten-1,4-diil)(magnesio-bistetrahidrofurano ("butadienomagnesio")). La mezcla se deja calentar lentamente hasta la temperatura ambiente bajo fuerte agitación. Al cabo de cuatro horas de agitación se separa la solución de color rojo oscuro a través de una frita del butadienomagnesio que no se ha transformado y del cloruro de magnesio, que se ha formado. El filtrado se concentra por evaporación hasta sequedad y el residuo se lava con 10 ml de pentano. Se obtienen 4,4 g (70%) de un polvo de color rojo oscuro.

15

20 Ejemplo 2

Dimetilsilandiil-bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio(η^4 -butadieno)

Se añaden 100 ml de tolueno (refrigerado previamente a -40°C) a una mezcla, enfriada a -40°C , de 5,0 g (7,95 mmoles) de cloruro de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio y 2,1 g (9,5 mmoles, 1,2 equivalentes) de (2-buten-1,4-diil)magnesio-bistetrahidrofurano ("butadienomagnesio"). La mezcla se deja calentar lentamente hasta la temperatura ambiente bajo fuerte agitación. Al cabo de cuatro horas de agitación se separa la solución, de color rojo oscuro, a través de una frita, del butadienomagnesio, que no se ha transformado, y del cloruro de magnesio, que se ha formado. El filtrado se concentra por evaporación hasta sequedad y el residuo se lava con 10 ml de pentano. Se obtienen 3,5 g (72%) de un polvo de color rojo pardo.

30

B. Síntesis de los compuestos de la fórmula IV

35 Ejemplo 3

Dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzoindenilo) $\text{ZrCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Se disuelven en 100 ml de tolueno 3,0 g (5,35 mmoles) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4,5-benzoindenil)circonio (η^4 -butadieno) y se combinan con 3,01 g (5,88 mmoles, 1,1 equivalentes) de tris(pentafluórfenil)borano. La solución de la reacción se agita a la temperatura ambiente durante 24 horas y a continuación se concentra por evaporación la suspensión, que está fuertemente coloreada de pardo oscuro, hasta la mitad del volumen. El precipitado se separa por filtración y se lava ulteriormente con 10 ml de pentano. Se obtienen 5,27 g (92%) de un polvo difícilmente soluble, coloreado de pardo rojizo.

45

Ejemplo 4

Dimetilsilandiil-bis(2-metil-4-fenilindenilo) $\text{ZrCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

50

Se disuelven en 100 ml de tolueno 3,0 g (4,90 mmoles) de dimetilsilandiil-bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio (η^4 -butadieno) y se combinan con 2,76 g (5,39 mmoles, 1,1 equivalentes) de tris(pentafluórfenil)borano. La solución de la reacción se agita durante 24 horas a la temperatura ambiente y se concentra por evaporación a continuación la suspensión, que está fuertemente coloreada de pardo oscuro, hasta la mitad del volumen. El precipitado se separa por filtración y se lava ulteriormente con 10 ml de pentano. Se obtienen 4,84 g (88%) de un polvo difícilmente soluble, que está coloreado de pardo rojizo.

55

C. Ejemplos de polimerización

60

Ejemplo 5

Se dispusieron 600 cm^3 de una solución al 85% en peso de norborneno en tolueno en un autoclave de $1,5\text{ dm}^3$, que había sido sometido previamente a un barrido meticuloso con éter. La solución se saturó con eteno mediante la introducción a presión repetida de eteno (18 bares). Se añadió al reactor, preparado de este modo, una suspensión de 2,28 mg de 4-(η^5 -ciclopentadienil)-4,7,7-trimetil-(η^5 -4,5,6,7-tetrahidroindenilo) $\text{ZrCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ en 10 ml de tolueno (en el caso de una regulación de hidrógeno puede introducirse a presión en este punto hidrógeno). se llevó a cabo la polimerización durante una hora bajo agitación, manteniéndose en 18 bares la presión del éter mediante

65

ES 2 313 762 T3

dosificación complementaria. Una vez concluido el tiempo de la reacción se descargó la mezcla de la polimerización en un recipiente y se introdujo, inmediatamente, en 5 dm³ de acetona, se agitó durante 10 minutos y, a continuación, se filtró el producto precipitado. La torta de la filtración se lavó respectivamente tres veces, de manera alternativa, con ácido clorhídrico al 10% y con acetona. A continuación se lavó hasta neutralidad con agua, el residuo se suspendió en acetona y se filtró de nuevo. El polímero, purificado de este modo, se secó durante 15 horas a 80°C en vacío (0,2 bares). Tras el secado se obtuvieron 224 g de polímero incoloro, que presentaba una temperatura de transición vítrea de 179°C, un índice de viscosidad de 52 cm³/g, una tensión al desgarre de 59 MPa y una dilatación a la rotura de 3,1%. La actividad fue de 80,5 kg de polímero/h x mmol.

10 Ejemplo 6

Se disolvieron en 10 ml de tolueno 10 mg (17,9 μmoles) de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4,5-benzo-1-indenil) circonio-(η^4 -butadieno) y se combinaron con 10 ml de una solución de 9,2 mg (18 μmoles) de B(C₆F₅)₃ en tolueno. La formación del catalizador puede reconocerse por la aparición de una turbidez o bien de un precipitado oscuro. La polimerización se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo 5, a 70°C. El monómero en exceso se separó por desgasificación y el polvo polímero se secó en vacío. Se obtuvieron 2.500 g de polvo de polipropileno isotáctico. La actividad del catalizador fue de 250 kg de PP/(g de metaloceno x h).

20 Índice de viscosidad = 240 cm³/g, punto de fusión = 148,7°C, M_w = 298.000 g/mol, M_w/M_n = 2,2, MFI_(230/2,16) = 3,2 dg/min.

25 Ejemplo 7

Se repitió la obtención de la suspensión del catalizador del ejemplo 6 con la diferencia de que se hicieron reaccionar 3 mg (4,8 μmoles) de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4-fenil-1-indenil)circonio-(η^4 -butadieno), disueltos en 10 cm³ de tolueno, con 2,5 mg (4,9 μmoles) de B(C₆F₅)₃, disueltos en 10 cm³ de tolueno. La polimerización se llevó a cabo tras la dosificación de la suspensión del catalizador en el reactor a 60°C. La polimerización dio como resultado 2.250 g de polvo de polipropileno isotáctico. La actividad del catalizador fue de 750 kg de PP/(g de metaloceno x h).

30 Índice de viscosidad = 620 cm³/g, punto de fusión = 155°C, MFI_(230/5) = 0,35 dg/min.

35 Ejemplo 8

Se repitió la obtención de la suspensión del catalizador del ejemplo 6 con la diferencia de que se hicieron reaccionar 10 mg (21 μmoles) de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-1-indenil)circonio-(η^4 -butadieno), disueltos en 10 cm³ de tolueno, con 10,7 mg (21 μmoles) de B(C₆F₅)₃, disueltos en 10 cm³ de tolueno. La polimerización dio como resultado 1.900 g de polvo de polipropileno isotáctico. La actividad del catalizador fue de 190 kg de PP/(g de metaloceno x h).

40 Índice de viscosidad = 180 cm³/g, punto de fusión = 145°C, M_w 192.000 g/mol, M_w/M_n = 2,2, MFI_(230/2,16) = 12 dg/min.

Ejemplo 9

Se repitió la obtención de la suspensión del catalizador del ejemplo 6 con la diferencia de que se hicieron reaccionar 10 mg (20,2 μmoles) de fenilmetilmetileno-fluorenilciclopentadienilcirconio-(η^4 -butadieno), disueltos en 10 cm³ de tolueno, con 10,7 mg (21 μmoles) de B(C₆F₅)₃, disueltos en 10 cm³ de tolueno. La polimerización dio como resultado 1.100 g de polvo de polipropileno sindiotáctico. La actividad del catalizador fue de 110 kg de PP/(g de metaloceno x h).

55 Índice de viscosidad = 137 cm³/g, punto de fusión = 133°C, M_w = 122.000 g/mol, M_w/M_n = 2,3.

Ejemplo 10

60 Se cargaron 1.000 ml de una solución al 85% en peso de norborneno en tolueno, en un reactor de 1.500 ml, barrido varias veces con nitrógeno y se calentaron a 70°C. La solución se saturó con etileno mediante la introducción a presión repetida de etileno (sobrepresión 16 bares). Se introdujeron en el reactor descomprimido 2 ml de una solución toluénica al 20% de trietilaluminio a contracorriente con el etileno y a continuación se agitó durante 15 minutos.

65

ES 2 313 762 T3

Preparación del catalizador

Se añadió una solución de 12,6 mg de tris(pentafluórfenil)borano (0,025 mmoles) en 1,26 ml de tolueno a la solución de 9,0 mg de (butadieno)isopropileno(1-indenil)ciclopentadienilcirconio (0,025 mmoles) en 0,9 ml de tolueno. La mezcla catalítica se sometió a una activación previa durante 25 minutos a la temperatura ambiente.

Polimerización y aislamiento

La mezcla catalítica se dispuso en la solución de la reacción, preparada de antemano, y a continuación se estableció, de la manera más rápida posible, una presión de etileno de 16 bares. La polimerización se llevó a cabo durante 2 horas a 70°C bajo agitación, aproximadamente a 750 revoluciones por minuto, manteniéndose constante la presión de etileno en 16 bares. Para finalizar la reacción el reactor se sometió, en primer lugar, a una descompresión y, a continuación, se dejó reposar la solución de la reacción en un recipiente. El polímero se precipitó en 2.500 ml de acetona y se filtró al cabo de una agitación durante 5 minutos. La torta de la filtración se lavó varias veces, de manera alternativa, con ácido clorhídrico al 10% y con acetona. A continuación, se lavó hasta neutralidad con agua y se filtró, tras adición de 1.000 ml de acetona. El polvo purificado de este modo se secó a 80°C y a una presión de 0,2 bares durante 15 horas.

Caracterización

Tras el secado se obtuvieron 30 g de polvo incoloro; esto corresponde a una actividad de 610 g de polímero/hora x mmol de metaloceno. Se midió en el polímero un índice de viscosidad de 106 cm³/g y una temperatura de transición vítrea de 135°C. Mediante el análisis térmico no pudo demostrarse ningún punto de fusión.

Ejemplo 11

Se disolvieron en 30 ml de tolueno, 30 mg (31 μmoles) de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-1-indenilo) Zr⁺CH₂CH CHCH₂B-(C₆F₅)₃. Se introdujeron, bajo agitación, 10 g de un SiO₂ en la solución del catalizador, hasta que se alcanzó una distribución homogénea. A continuación se separó por filtración el disolvente y se lavó otras dos veces con 10 ml de tolueno.

Paralelamente a lo anterior se barrió un reactor, seco, de 16 dm³ en primer lugar con nitrógeno y, a continuación, con propileno y se cargó con 10 dm³ de propileno líquido. A continuación, se introdujeron en el reactor 15 cm³ de triisobutilaluminio (20% en hidrocarburo, 12 mmoles) y la carga se agitó a 30°C durante 15 minutos. A continuación, se introdujo en el reactor la suspensión del catalizador, se calentó hasta una temperatura de polimerización de 70°C (4°C/minuto) y el sistema de polimerización se mantuvo durante 1 hora a 70°C, mediante refrigeración. La polimerización se detuvo mediante la adición de 20 ml de isopropanol. El monómero en exceso se eliminó por desgasificación y el resto del disolvente se eliminó en vacío.

La polimerización dio como resultado 2,5 kg de polvo de polipropileno isotáctico. La actividad del catalizador fue de 83 kg de PP/(g de metaloceno x h).

Índice de viscosidad = 184 cm³/g, punto de fusión = 145°C, M_w = 193.000 g/mol, M_w/M_n = 2,2. El reactor no mostró depósitos sobre las paredes ni sobre el agitador.

Ejemplo 12

Se repitió la obtención de la suspensión del catalizador del ejemplo 6, con la diferencia de que se hicieron reaccionar 10 mg (24 μmoles) de dimetilmetileno-9-flúorenilciclopentadienilcirconio-(4-butadieno), disueltos en 10 cm³ de tolueno, con 12,8 mg (25 μmoles) de B(C₆F₅)₃, disueltos en 10 cm³ de tolueno. La polimerización se llevó a cabo a 60°C, una vez que se había dosificado la suspensión del catalizador en el reactor. La polimerización dio como resultado 900 g de polvo de polipropileno sindiotáctico.

La actividad del catalizador fue de 90 kg de PP/(g de metaloceno x h).

Índice de viscosidad = 92 cm³/g, punto de fusión = 126°C, M_w = 63.000 g/mol, M_w/M_n = 2,1.

Ejemplo 13

Se repitió la obtención de la suspensión del catalizador del ejemplo 6, con la diferencia de que se hicieron reaccionar 5 mg (8 μmoles) de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4,6-di-isopropil-1-indenil)circonio-(4-butadieno), disueltos en 10 cm³ de tolueno, con 4,1 mg (8,1 μmoles) de B(C₆F₅)₃, disueltos en 10 cm³ de tolueno. La polimerización se llevó a cabo a 60°C tras la dosificación de la suspensión del catalizador en el reactor. La polimerización dio como resultado 2.100 g de polvo de polipropileno isotáctico. La actividad del catalizador fue de 420 kg de PP/(g de metaloceno x h).

ES 2 313 762 T3

Índice de viscosidad = 423 cm³/g, punto de fusión = 154°C, MFI_(230/5) = 3,1 dg/min, M_w = 588.000 g/mol, M_w/M_n = 3,5.

5 Ejemplo 14

Se repitió la obtención de la suspensión del catalizador del ejemplo 7. La polimerización se llevó a cabo a 70°C, tras la dosificación de la suspensión del catalizador en el reactor. La polimerización dio como resultado 2.800 g de polvo de polipropileno isotáctico. La actividad del catalizador fue de 933 kg de PP/(g de metaloceno x h).

10 Índice de viscosidad = 544 cm³/g, punto de fusión = 154°C, MFI_(230/5) = 1,3 dg/min, M_w = 741.000 g/mol, M_w/M_n = 2,8.

15 Ejemplo 15

Se repitió la obtención de la suspensión del catalizador del ejemplo 8, con la diferencia de que se cargaron 10 dm³ de propileno líquido y 2,5 NI de hidrógeno gaseoso en el reactor de 16 dm³. A continuación, se introdujeron en el reactor 10 cm³ de triisobutilaluminio (20% en hidrocarburo, 10 mmoles) y la carga se agitó a 30°C durante 15 minutos. A continuación, se introdujo en el reactor la suspensión del catalizador, se calentó hasta la temperatura de polimerización de 70°C (4°C/minuto) y el sistema de la polimerización se mantuvo durante 1 hora a 70°C bajo refrigeración. La polimerización dio como resultado 3.200 g de polvo de polipropileno isotáctico. La actividad del catalizador fue de 320 kg de PP/(g de metaloceno x h).

25 Índice de viscosidad = 164 cm³/g, punto de fusión = 147°C, MFI_(230/2,16) = 25 dg/min.

Ejemplo 16

30 Se repitió la obtención de la suspensión del catalizador del ejemplo 6, con la diferencia de que se hicieron reaccionar 2 mg (3,1 μmoles) de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-etil-4-fenil-1-indenil)circonio-(4-butadieno), disueltos en 5 cm³ de tolueno, con 1,7 mg (3,3 μmoles) de B(C₆F₅)₃, disueltos en 5 cm³ de tolueno. La polimerización dio como resultado 2.150 g de polvo de polipropileno isotáctico.

35 La actividad del catalizador fue de 1.075 kg de PP/(g de metaloceno x h).

Índice de viscosidad = 656 cm³/g, punto de fusión = 162°C, MFI_(230/5) = 0,8 dg/min, M_w = 957.000 g/mol, M_w/M_n = 3,0.

40 Ejemplo 17

Se repitió la obtención de la suspensión del catalizador del ejemplo 6 con la diferencia de que se hicieron reaccionar 2 mg (2,8 μmoles) de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-4-naftil-1-indenil)circonio-(4-butadieno), disueltos en 5 cm³ de tolueno, con 1,4 mg (2,8 μmoles) de B(C₆F₅)₃, disueltos en 5 cm³ de tolueno. La polimerización dio como resultado 2.500 g de polvo de polipropileno isotáctico.

La actividad del catalizador fue de 1.250 kg de PP/(g de metaloceno x h).

50 Índice de viscosidad = 777 cm³/g, punto de fusión = 163°C, MFI_(230/5) = 0,5 dg/min, M_w = 1.200.000 g/mol, M_w/M_n = 3,2.

Ejemplo 18

55 Se combinaron y se homogeneizaron 10 g de gel de sílice (Davison 948), que se habían acondicionado a 800°C, con 0,5 g de B(C₆F₅)₃, disueltos en 15 cm³ de tolueno. El disolvente se eliminó en vacío. Como resultado se obtuvo un polvo libremente fluible. Se disolvieron 200 mg de rac-dimetilsilanodiil-bis(2-metil-1-indenil)circonio-(4-butadieno) (435 μmoles) en 15 cm³ de tolueno y se introdujeron en pequeñas porciones sobre el polvo libremente fluible, agitado intensamente. El polvo adquirió un color intenso rojo oscuro. A continuación, se eliminó el tolueno en vacío. Como resultado se obtuvieron 11,3 g de catalizador soportado en forma de polvo libremente fluible. Se suspendieron 1,5 g del catalizador soportado en 10 ml de hexano y se introdujeron, a través de una esclusa, en el reactor para la polimerización. La polimerización se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo A, a 70°C. El monómero en exceso se eliminó por aspiración y el polvo del polímero se secó en vacío. Como resultado se obtuvieron 2.350 g de polvo de polipropileno isotáctico con una densidad a granel de 0,44 g/ml y con un diámetro medio de los granos de los cuerpos polímeros de 650 μm. El análisis del polímero dio como resultado un índice de viscosidad = 172 cm³/g, un punto de fusión = 145°C, M_w = 192.000 g/mol, M_w/M_n = 2,2, MFI_(230/2,16) = 13 dg/min.

ES 2 313 762 T3

Ejemplo 19

(Ejemplo comparativo)

5 Se repitió la obtención de la suspensión el catalizador del ejemplo 6. con la diferencia de que se hicieron reaccionar 5 mg (11,1 μ moles) de rac-dimetilsilaniidil-bis-1-indenilcirconio-(η^4 -butadieno), disueltos en 10 cm³ de tolueno, con 5,7 mg (11,1 μ moles) de B(C₆F₅)₃, disueltos en 10 cm³ de tolueno. La polimerización dio como resultado 2.200 g de polvo de polipropileno isotáctico.

10 La actividad del catalizador fue de 440 kg de PP/(g de metaloceno x h).

Índice de viscosidad = 52 cm³/g, punto de fusión = 140°C, M_w = 49.000 g/mol, M_w/M_n = 2,2.

15 Se hicieron reaccionar 16,6 mg (40,7 μ moles) de rac-dimetilsilaniidil-bis-1-indenilcirconiodimetilo, disueltos en 10 cm³ de tolueno, con 21 mg (41 μ moles) de B(C₆F₅)₃, disueltos en 10 cm³ de tolueno. No se observó turbidez ni formación de precipitado. La solución del catalizador se empleó para la polimerización como en el ejemplo 9. Como resultado se obtuvieron 130 g de polvo de polipropileno isotáctico.

20 La actividad del catalizador fue de 8 kg de PP/(g de metaloceno x h).

Índice de viscosidad = 67 cm³/g, punto de fusión = 139,5°C, M_w = 62.000 g/mol, M_w/M_n = 2,1.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 313 762 T3

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de metal de transición de la fórmula I

5



10

en la que

M significa circonio,

15 n significa 2,

L son iguales o diferentes y significan un grupo de ciclopentadienilo sustituido, pudiendo estar enlazados entre sí dos restos L a través de un puente Z, y

20 Z significa C^2R^3 o SiR^2R^3 , siendo R^2 y R^3 iguales o diferentes, y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, un grupo flúoralquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 hasta 14 átomos de carbono, un grupo flúorarilo con 6 hasta 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 hasta 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 hasta 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con 7 hasta 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo con 8 hasta 40 átomos de carbono y x significa un número comprendido entre cero y 18, o R^2 y R^3 forman respectivamente con los átomos, con los que están enlazados, uno o varios anillos y R^2 o/y R^3 pueden estar enlazados sobre L,

25

30 X y B forman conjuntamente una cadena alquilo no saturada de cuatro miembros, cuyos átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos también por grupos alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono.

2. Procedimiento para la obtención de un compuesto de la fórmula I

35



40 en la que

M significa circonio,

n significa 2,

45 L son iguales o diferentes y significan un grupo de ciclopentadienilo sustituido, pudiendo estar enlazados entre sí dos restos L a través de un puente Z, y

50 Z significa C^2R^3 o SiR^2R^3 , siendo R^2 y R^3 iguales o diferentes, y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, un grupo flúoralquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 hasta 14 átomos de carbono, un grupo flúorarilo con 6 hasta 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 hasta 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 hasta 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con 7 hasta 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo con 8 hasta 40 átomos de carbono y x significa un número comprendido entre cero y 18, o R^2 y R^3 forman respectivamente con los átomos, con los que están enlazados, uno o varios anillos y R^2 o/y R^3 pueden estar enlazados sobre L,

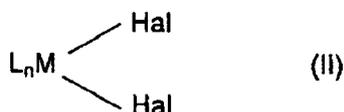
55

60 X y B forman conjuntamente una cadena alquilo no saturada de cuatro miembros, cuyos átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos también por grupos alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono,

60

en el que se hace reaccionar un compuesto de la fórmula II

65



ES 2 313 762 T3

con un compuesto de la fórmula III



10 en las que L, n, M, X, B en las fórmulas II y III tienen el mismo significado que en la fórmula I y Hal significa un átomo de halógeno.

3. Empleo de un compuesto de metal de transición de la fórmula I



20 en la que

M significa circonio,

n significa 2,

25 L son iguales o diferentes y significan un grupo de ciclopentadienilo sustituido, pudiendo estar enlazados entre sí dos restos L a través de un puente Z, y

30 Z significa C^2R^3 o SiR^2R^3 , siendo R^2 y R^3 iguales o diferentes, y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, un grupo flúoralquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi con 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilo con 6 hasta 14 átomos de carbono, un grupo flúorarilo con 6 hasta 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi con 6 hasta 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo con 7 hasta 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo con 7 hasta 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo con 8 hasta 40 átomos de carbono y x significa un número comprendido entre cero y 18, o R^2 y R^3 forman respectivamente con los átomos, con los que están enlazados, uno o varios anillos y R^2 o/y R^3 pueden estar enlazados sobre L,

35 X y B forman conjuntamente una cadena alquilo no saturada de cuatro miembros, cuyos átomos de hidrógeno pueden estar substituidos también por grupos alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono,

40 para la obtención de un catalizador para la polimerización de olefinas.

45

50

55

60

65