

# Título de la Tesis: “Preparación, caracterización y evaluación de catalizadores basados en metallocenos soportados para la polimerización de propileno”

Doctorado en Química

Autor: Belelli, Patricia Gabriela

Directores: Dr. Daniel E. Damiani - Dra. María L. Ferreira

## Resumen

Una nueva generación de catalizadores para la polimerización de  $\alpha$ -olefinas es descubierta a fines de los años 80, los catalizadores metallocénicos. El uso de estos nuevos catalizadores permite obtener polímeros uniformes con propiedades controladas. En los próximos años se espera un desarrollo industrial muy importante utilizando esta clase de catalizadores para la producción de las poliolefinas más comunes como el polietileno y polipropileno.

La simetría de los metallocenos, dada por los ligandos  $\pi$  y  $\sigma$ , junto con la estructura del cocatalizador, son los principales responsables de las características y propiedades mecánicas de los polímeros. El interés por lograr polímeros con propiedades físicas importantes, lleva al desarrollo de nuevos catalizadores metallocénicos cada vez más complejos de muy difícil síntesis y de alto costo. A esta continua búsqueda, se le suma la necesidad de disminuir las relaciones molares de [cocatalizador]:[zirconoceno], que son requeridas para obtener sistemas activos.

Una manera diferente de enfrentar estas problemáticas es mediante la adición de un aditivo a catalizadores metallocénicos sencillos. Por lo tanto, el desarrollo realizado en esta Tesis fue el estudio de la activación del metalloceno *rac*-EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> con metilaluminoxano (MAO) buscando disminuir los requerimientos de MAO y lograr modificaciones en la performance del sistema. Se evaluaron los efectos de dos aditivos sobre el sistema elegido. Los componentes estudiados fueron: AlCl<sub>3</sub> (ácido de Lewis) y Benzoato de etilo (base de Lewis).

El análisis abarcó el agregado de los aditivos en polimerizaciones de etileno y propileno con catalizadores homogéneos y heterogéneos preparados. La caracterización de los polímeros fue útil al momento de evaluar los efectos de los aditivos sobre los sitios activos. También se exploró teóricamente la formación de los sitios activos en catalizadores homogéneos y heterogéneos.

**Título de la Tesis: “Preparación, caracterización y evaluación de catalizadores basados en metallocenos soportados para la polimerización de propileno”**

**Doctorado en Química**

**Autor: Belelli, Patricia Gabriela**

**Directores: Dr. Daniel E. Damiani - Dra. María L. Ferreira**

**Abstract**

Since Kaminsky's discovery in 1980, the metallocene catalysts have become increasingly important as a potential new generation of  $\alpha$ -olefins polymerization catalysts. The polymer obtained with these catalysts has controlled properties. An industrial improvement will occur using these types of catalysts for polyolefins generation, such as polyethylene and polypropylene.

The characteristics and mechanical properties of polymers are due to the metallocene symmetry and the cocatalyst structure. The increasing importance of special property polymers is detracting from the development of more complexes new metallocenes, which are very difficult to synthesize and for which the cost is high. Besides, the molar ratios of [cocatalyst]:[zirconocene] must be decreased due to the high cost of MAO.

An alternative way to study these topics is with the additive addition, using simple metallocenes. For this reason, in the present Thesis it was studied the catalyst system formed by *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> metallocene activated with methylaluminoxane (MAO), to found the decrease of MAO amount required. The system was evaluated in presence of two different additives: AlCl<sub>3</sub> (Lewis acid) and Ethyl Benzoate (Lewis base).

The study included the addition of additives in ethylene and propylene polymerization with homogeneous and heterogeneous catalysts. The polymer characterization was needed to understand the additive effects. Also, the active sites formation was evaluated by theoretical studies.