



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 055**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02075540 .1**
96 Fecha de presentación : **11.02.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1231225**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.08.2002**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de catalizadores de metalloceno.**

30 Prioridad: **13.02.2001 US 782753**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.06.2011

73 Titular/es: **TOTAL Petrochemicals Research Feluy
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, Feluy, BE**

72 Inventor/es: **Gauthier, William J.;
López, Margarito y
Campbell, Donald G. Jr.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 055 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

Procedimiento para la preparación de catalizadores de metalloceno.

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a sistemas de catalizadores de metalloceno soportados, útiles en la polimerización de compuestos etilénicamente insaturados y, más en particular, a procedimientos para la preparación de catalizadores de metalloceno soportados.

Antecedentes de la invención

10 Numerosos sistemas de catalizador para uso en la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados están basados en metallocenos. Los metallocenos se pueden caracterizar en general como compuestos de coordinación que incorporan uno o varios grupos ciclopentadienilo (Cp) (que pueden estar sustituidos o no sustituidos) coordinados con un metal de transición a través de un enlace π . Cuando se combinan ciertos compuestos metalloceno con un activante o un cocatalizador tal como un compuesto trialkilaluminio, se forman catalizadores de polimerización muy activos. En la técnica son conocidos varios tipos de metallocenos. Como se da a conocer, por ejemplo, en la patente U.S. nº. 5.324.800, expedida a Welborn y otros, el grupo de metallocenos incluye los monocíclicos (un grupo ciclopentadienilo individual), bicíclicos (dos grupos ciclopentadienilo, como se muestra en la fórmula I), o tricíclicos (tres grupos ciclopentadienilo) coordinados con un metal de transición central. Los catalizadores de metalloceno homogéneos o no soportados son conocidos por su gran actividad catalítica, en especial en polimerizaciones de olefinas. En condiciones de polimerización en las que el polímero se forma como partículas sólidas, estos catalizadores homogéneos (solubles) forman depósitos de polímero sobre las paredes del reactor o los agitadores, depósitos que se deben eliminar frecuentemente puesto que impiden un intercambio de calor eficiente, necesario para enfriar el contenido del reactor, y que causan un desgaste excesivo de las partes móviles. Además, las partículas sólidas formadas por tales catalizadores homogéneos poseen una morfología de las partículas indeseable con densidades aparentes bajas, lo que hace que circulen difícilmente por el reactor limitando la producción, y que son difíciles de sacarlas del reactor. Con el fin de resolver estas dificultades, se han propuesto diversos compuestos metalloceno soportados. Como lo señalan Welborn y otros, entre los soportes típicos figuran materiales tales como sílice, alúmina o materiales polímeros tales como polietileno.

15 Los compuestos metalloceno, sean soportados o no soportados, se pueden caracterizar además en términos de catalizadores estereorregulares, que se emplean en la polimerización de alfaolefinas, tales como propileno, para producir polímeros estereorregulares cristalinos, de los que los más comunes son polipropileno isotáctico y polipropileno sindiotáctico. En general, los catalizadores metalloceno estereoespecíficos poseen al menos un centro quiral y la estructura quiral (usualmente basada en ciclopentadienilo) está restringida en cuanto a la conformación. Debido a la naturaleza no sostenible de los ligandos de tipo Cp, es común que al menos uno de los ligandos Cp esté adecuadamente sustituido para impartir cierto grado de estereorrigidez. Tales metallocenos estereoespecíficos pueden incluir compuestos bicíclicos no puenteados de los compuestos de coordinación bicíclicos de la fórmula general:



que se caracterizan por los metallocenos iso-específicos descritos más adelante y compuestos diciclopentadienilo de la fórmula general

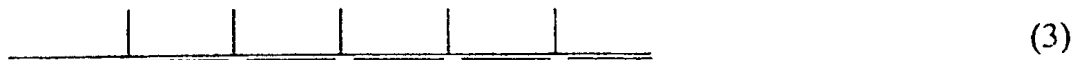


40 caracterizados por los metallocenos sindioespecíficos descritos más adelante. En las fórmulas mencionadas, Me denota un elemento metal de transición y Cp y Cp', cada uno, denotan un grupo ciclopentadienilo que puede estar sustituido o no sustituido, siendo Cp diferente de Cp'. Q es un grupo alquilo u otro grupo hidrocarbilo o halógeno (muy típicamente un grupo dador de 2 electrones) y n es un número dentro del intervalo 1-3. En tales casos, la estereorrigidez puede ser proporcionada por grupos sustituyentes que imparten impedimento entre los restos de ciclopentadienilo según se describe, por ejemplo, en la patente U.S. nº. 5.243.002 expedida a Razavi. Alternativamente, los grupos ciclopentadienilo están en una relación restringida en cuanto a conformación proporcionada por una estructura puenteada entre los anillos de metalloceno (no tenidos en cuenta en las anteriores fórmulas (1) y (2)). A veces es ventajoso utilizar compuestos metalloceno en los que los dos restos ciclopentadienilo (iguales o diferentes) están unidos covalentemente por un grupo puente tal como un grupo dimetilsilileno. El grupo puente restringe la rotación de los dos restos de ciclopentadienilo y en muchos casos mejora el comportamiento del catalizador. Con frecuencia, los metallocenos que contienen tal grupo puente se denominan estereorrigidos.

Si bien los metallocenos puenteados incorporan normalmente dos grupos ciclopentadienilo (o grupos ciclopentadienilo sustituido), también son conocidos en la técnica metallocenos puenteados que incorporan un grupo ciclopentadienilo individual que está puenteado a un grupo aromático de heteroátomo (estando ambos coordinados con un metal de transición). Por ejemplo, la patente U.S. n.º. 5.026.798, expedida a Canich, da a conocer estructuras de ligando ciclopentadienilo-anilino u otro heteroátomo, puenteadas por dimetilsililo, estando proporcionada la coordinación con el metal de transición por el átomo de nitrógeno del grupo anilino así como el grupo ciclopentadienilo. Entre otros grupos puente comunes figuran CR_1R_2 , $CR_1R_2CR_2CR_3$, SiR_1R_2 y $SiR_1R_2SiR_1R_2$, en los que los sustituyentes R_1 se pueden seleccionar independientemente entre H o un radical hidrocarbilo C_1-C_{20} . También pueden contener los grupos alternativos nitrógeno, fósforo, boro o aluminio.

Como se ha señalado anteriormente, los catalizadores de metalloceno iso-específicos y sindio-específicos son útiles en la polimerización estereoespecífica de monómeros. Las relaciones estructurales estereoespecíficas de la sindiotacticidad y la isotacticidad pueden estar implicadas en la formación de polímeros estereorregulares de varios monómeros. La propagación estereoespecífica se puede aplicar en la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados tales como alfa olefinas C_{3-20} que pueden ser lineales, ramificadas o cíclicas, 1-dienos tales como 1,3-butadieno, compuestos de vinilo sustituido tales como compuestos de vinilo aromático, por ejemplo estireno o cloruro de vinilo, éteres de vinilo tales como alquil vinil éter, por ejemplo isobutil vinil éter, o incluso aril vinil éteres. La propagación estereoespecífica de polímeros probablemente es lo más significativo en la producción de polipropileno de estructura isotáctica o sindiotáctica.

La estructura de polipropileno isotáctico se puede describir como una estructura que tiene grupos metilo unidos a los átomos de carbono terciario de unidades monómeras sucesivas que están en el mismo lado de un plano hipotético a lo largo de la cadena principal del polímero, por ejemplo todos los grupos metilo están por encima o por debajo del plano. Usando la fórmula de proyección de Fischer, la secuencia estereoquímica del polipropileno isotáctico se puede describir como sigue:



En la fórmula 3, cada segmento vertical indica un grupo metilo en el mismo lado del esqueleto del polímero. En el caso del polipropileno isotáctico, la mayoría de las unidades de propileno insertadas posee la misma configuración relativa en relación a su unidad de propileno colindante. Otra manera de describir la estructura es mediante el uso de RMN. La nomenclatura de RMN de Boyes para una secuencia isotáctica es como se ha indicado antes ...mmmm..., representando cada "m" una pareja "meso" en la que hay un plano de espejo de simetría entre dos unidades de monómero adyacentes, o pares sucesivos de grupos metilo en el mismo lado del plano de la cadena principal del polímero. Como es sabido en la técnica, cualquier desviación o inversión en la estructura de la cadena rebaja el grado de isotacticidad y consiguientemente la cristalinidad del polímero.

A diferencia de la estructura isotáctica, los polímeros de propileno sindiotácticos son aquellos en los que los grupos metilo unidos a los átomos de carbono terciarios de sucesivas unidades monómeras de la cadena están en lados alternados del plano del polímero. En el caso de polipropileno sindiotáctico, la mayoría de las unidades de propileno insertadas tienen una configuración relativa opuesta a la de la unidad monómera colindante. El polipropileno sindiotáctico, al usar la fórmula de proyección de Fisher, se puede indicar como parejas racémicas con la secuencia ...rrr... expuesta como sigue:



La nomenclatura RMN de Bovey para una secuencia sindiotáctica como la presentada, es ...rrrr..., representando cada "r" una pareja racémica en la que sucesivos pares de grupos metilo están en los lados opuestos del plano de la cadena de polímero. Análogamente, cualquier desviación o inversión en la estructura de la cadena rebaja el grado de isotacticidad y consiguientemente la cristalinidad del polímero.

Los segmentos verticales del ejemplo precedente indican grupos metilo en el caso de polipropileno sindiotáctico o isotáctico. Otros grupos terminales, por ejemplo etilo, en el caso de polibuteno, cloruro, en el caso de poli(cloruro de vinilo), o grupos fenilo en el caso de poliestireno, etc., se pueden describir análogamente de esta manera, como isotácticos o como sindiotácticos.

También se pueden obtener resinas de polipropileno en las que las unidades de propileno están insertadas en una configuración más o menos al azar. Tales materiales se denominan atácticos y como tales carecen de signos de cristalinidad según se determinan por los procedimientos usuales de difracción de rayos X, calor de fusión o calorimetría diferencial de barrido, o densidad. Tales polímeros atácticos también tienden a ser más solubles en un disolvente hidrocarburo que los polímeros que tienen alguna cristalinidad. Los polímeros sindiotácticos con un nivel suficientemente alto de sindiotacticidad y los polímeros isotácticos con un nivel suficientemente alto de isotacticidad son semicristalinos. Análogamente, estos se puede establecer por cualquier método conocido por los expertos en la técnica, tales como DFR, CDB o medida de la densidad. Es común obtener los polímeros como mezcla de polímero altamente estereorregular y polímero atáctico. En tales casos, con frecuencia es útil realizar un ensayo de solubilidad, tal como el de la fracción en masa soluble en xileno o heptano a ebullición, para establecer la cantidad de polímero atáctico presente. En la mayoría de los casos, los polímeros atácticos son más solubles que los similares estereorregulares y por tanto la fracción en masa soluble en hidrocarburos proporciona una indicación indirecta de la cantidad de polímero atáctico presente. Si bien se conocen otras estructuras de polímeros estereorregulares o cuasistereorregulares, tales como hemiisotácticas o de estereoisobloque, las configuraciones principales de polímeros estereorregulares de interés son polímeros predominantemente isotácticos y predominantemente sindiotácticos.

En las patentes U.S. nº. 4.794.096 y nº. 4.975.403 se exponen catalizadores que producen polioefinas isotácticas. Estas patentes dan a conocer catalizadores quirales, estereorrígidos que polimerizan olefinas formando polímeros y que son especialmente útiles en la polimerización de polipropileno muy isotáctico. Como se expone en la patente antes mencionada U.S. nº. 4.794.096, la estereorrigidez en un ligando de metaloceno se imparte mediante un puente estructural que se extiende entre los grupos ciclopentadienilo. Se exponen específicamente en esta patente metalocenos estereorregulares de hafnio que se pueden caracterizar por la siguiente fórmula:



En la fórmula (5), $(C_5(R')_4)_2HfQ_p$ es un grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, R' es independientemente hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono, y R'' es un puente estructural que se extiende entre los anillos de ciclopentadienilo. Q es halógeno o un radical de hidrocarburo, tal como alquilo, arilo, alquenilo, alquilarilo, o arilalquilo, que tiene 1-10 átomos de carbono, y p es 2.

En la patente U.S. nº. 4.892.851, expedida a Ewen y otros, y en la patente U.S. nº. 5.807.800, expedida a Shamsoum y otros, se dan a conocer catalizadores que producen polipropileno sindiotáctico u otras polioefinas sindiotácticas, y procedimientos para la preparación de tales catalizadores. Estos catalizadores son también catalizadores de metaloceno estereorrígidos puenteados, pero, en este caso, los catalizadores tienen un puente estructural que se extiende entre grupos ciclopentadienilo químicamente disimilares y se pueden caracterizar por la fórmula:



En la fórmula (6), Cp representa un anillo de ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, y R y R' representan radicales hidrocarbilo que tienen 1-20 átomos de carbono. R'' es un puente estructural entre los anillos que imparte estereorrigidez al catalizador. Me representa un metal de transición y Q es un radical hidrocarbilo o halógeno. R'_m se selecciona de manera que (CpR'_m) sea un anillo de ciclopentadienilo sustituido estéricamente diferente de (CpR_n) . En la fórmula (6) n varía de 0 a 4 (0 designa que no hay grupos hidrocarbilo, esto es, no hay más sustitución que el sustituyente puente en el anillo de ciclopentadienilo), m varía de 1 a 4 y k es 0-3. Los anillos de ciclopentadienilo estéricamente diferentes producen un polímero predominantemente sindiotáctico más bien que un polímero isotáctico.

Al igual que sus contrapartes isoespecíficas, los metalocenos sindioespecíficos se usan en combinación con cocatalizadores. Una clase particularmente útil de cocatalizadores está basada en compuestos organoaluminio que pueden estar en forma de un alumoxano, tal como metilalumoxano o un compuesto alquilalumoxano modificado. El alumoxano (también conocido como aluminoxano) es un oxicompuento de aluminio oligómero o polímero que contiene cadenas de átomos alternados de aluminio y oxígeno, por lo que el aluminio presenta un sustituyente, preferiblemente un grupo alquilo. La estructura exacta del aluminoxano no es conocida, pero se cree generalmente que se puede representar por la siguiente fórmula general $-(Al(R)-O-)_m$ para un alumoxano cíclico y $R_2A-O-(Al(R)-O)_m-AlR_2$ para un compuesto lineal, en las que R , independientemente para cada caso en que se presenta, es un hidrocarbilo C_{1-10} , preferiblemente alquilo, o haluro, y m es un número entero que varía de 1 a aproximadamente 50, preferiblemente como mínimo 4. Los alumoxanos típicamente son productos de reacción de agua y un alquilaluminio, que además de un grupo alquilo pueden contener grupos haluro o alcóxido. La reacción de diferentes compuestos alquilaluminio, tales como por ejemplo trimetilaluminio y triisobutilaluminio, con agua, da los alumoxanos denominados modificados o mixtos. Los alumoxanos preferidos son metilalumoxano y metilalumoxano modificado

con cantidades minoritarias de otros grupos alquilo inferior tales como isobutilo. Generalmente, los alumoxanos contienen de cantidades minoritarias a cantidades sustanciales de compuesto(s) alquilaluminio de partida. Entre otros cocatalizadores figuran trietilaluminio, tal como trietilaluminio (TEA1) o isobutilaluminio (TIBAL), o mezclas de ellos. En la patente U.S. nº. 4.892.851 se consideran especialmente metilalumoxano y trietilaluminio (TEA1).

5 Los ligandos de metaloceno puenteado que tienen un grupo de ciclopentadienilo disimilar pueden resultar de las reacción de 6,6-dimetilfulveno con un ciclopentadienilo sustituido tal como fluoreno o un derivado de fluoreno sustituido, produciéndose un ligando caracterizado por una estructura puente de isopropilideno. Preferiblemente, el ligando se caracteriza por tener simetría bilateral tal como la indicada por la estructura de isopropilideno(ciclopentadienilfluorenilo), mostrada en la fórmula 9 de la antes mencionada patente nº. 5.807.800.
10 Como se describe en la patente expedida a Shamsoum y otros U.S. nº. 5.807.800, la simetría bilateral de la estructura del ligando está indicada por la orientación equilibrada en torno a la línea interrumpida que representa un plano de simetría que se extiende generalmente a través de la estructura puente y el átomo del metal de transición.

Como se da a conocer en la patente U.S. nº. 5.324.800 antes mencionada, expedida a Welborn, se pueden preparar catalizadores soportados por conversión de un metaloceno soluble en un catalizador heterogéneo depositando el metaloceno sobre un soporte de catalizador adecuado. Se dan a conocer otros catalizadores soportados en las patentes U.S. nº. 4.701, 432 y nº. 4.808.561, expedidas ambas a Welborn y otros, patente U.S. nº. 5.308.811, expedida a Suga y otros, patente U.S. nº. 5.444.134, expedida a Matsumoto, patente U.S. nº. 5.719.241, expedida a Razavi, y patente U.S. nº. 5.807.800, expedida a Shamsoum y otros.

20 Como se describe en la patente U.S. nº. 4.701.432, expedida a Welborn, el soporte puede ser cualquier soporte tal como talco, un óxido inorgánico, o un soporte de material resinoso, tal como una poliolefina. Entre los óxidos inorgánicos específicos figuran sílice y alúmina, usados solos o en combinación con otros óxidos inorgánicos tales como magnesia, óxido de titanio, zirconia, y similares. También se incorporan en el componente de catalizador soportado compuestos no metalocénicos de metales de transición, tales como tetracloruro de titanio. Los óxidos inorgánicos usados como soporte se caracterizan por tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de 30 a 600 micrómetros, preferiblemente de 30 a 100 micrómetros, una superficie específica de 50 a 1000 metros cuadrados por gramo, preferiblemente de 100 a 400 m²/g, un volumen de poro de 0,5 a 3,5 cm³/g, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 2 cm³/g. Generalmente, el tamaño de partícula, la superficie específica, el volumen de poro y el índice de hidroxilos superficiales se dice que no son críticos para el procedimiento de Welborn. Se da a a conocer específicamente en la patente de Welborn un catalizador en el que el dicloruro de bis(ciclopentadienilo)zirconio (metaloceno no puenteado) está soportado por una sílice de alta superficie específica deshidratada en nitrógeno seco a 600°C y caracterizada como Davison 952. La patente nº. 4.808.561 de Welborn da a conocer un catalizador heterogéneo que está formado por reacción de un metaloceno y un alumoxano en combinación con el material soporte. El soporte de la patente nº. 4.808.561 de Welborn se describe como similar al soporte de la patente nº. 4.701.432 de Welborn. En las patentes U.S. nºs. 5.308.811, expedida a Suga y otros, y 5.444.134, expedida a Matsumoto, se dan a conocer otros sistemas de catalizador que implican catalizadores de metaloceno soportados. En ambas patentes, los soportes se caracterizan como diferentes óxidos inorgánicos o materiales de tipo arcilla de alta superficie específica. En la patente expedida a Suga y otros, los materiales soporte se caracterizan como minerales de arcilla, compuestos laminares de intercambio iónico, tierras de diatomeas, silicatos o zeolitas. Como se explica en la patente de Suga, los materiales soporte de alta superficie específica deben tener volúmenes de poro que tienen radios de como mínimo 20 angstroms. Se describen específicamente y se prefieren en la patente de Suga arcillas y minerales de arcilla tales como montmorillonita. Los componentes del catalizador de Suga se preparan mezclando el material soporte, el metaloceno y un compuesto organoaluminio tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, varios cloruros de alquilaluminio, alcóxidos o hidruros, o un alumoxano tal como metilalumoxano, etilalumoxano, o similares. Los tres componentes se pueden mezclar entre sí en cualquier orden, o se pueden poner en contacto simultáneamente. La patente expedida a Matsumoto da a conocer análogamente un catalizador soportado en el que el soporte puede ser de vehículos óxidos inorgánicos tales como SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂, TiO₂, Fe₂O₃, B₂O₂, CaO, ZnO, BaO, ThO₂ y mezclas de los mismos, tales como sílice, alúmina, zeolita, ferrita y fibras de vidrio. Entre otros vehículos figuran MgCl₂, Mg(O-Et)₂ y polímeros tales como poliestireno, polietileno, polipropileno, poliestireno sustituido y poliácrlato, almidones y carbón. El vehículo tiene una superficie específica de 1-1000 m²/g, preferiblemente de 50-500 m²/G, un volumen de poro de 0,1-5 cm³/g, preferiblemente de 0,3-3 cm³/g y un tamaño de partícula de 20-100 micrómetros.
45

De los diversos óxidos inorgánicos usados como soporte, la sílice se da a conocer ampliamente en una forma u otra como material soporte para catalizadores de metaloceno. La patente antes mencionada U.S. nº. 5.719.241, expedida a Razavi, si bien describe una amplia gama de óxidos inorgánicos y materiales resinosos como soporte, identifica como soporte preferido una sílice que tiene una superficie específica de entre aproximadamente 200 y 600 m²/g y un volumen de poro de entre 0,5 y 3 m²/g. Se describe específicamente un soporte identificado como Grace '952 que tiene una superficie específica de 322 m²/g. En la preparación de los metalocenos soportados según describe en la patente de Razavi, se seca la sílice en vacío durante 3 horas para eliminar agua y luego se pone en suspensión en
55

tolueno, en el que reacciona con el metilalumoxano durante 3 horas a la temperatura de reflujo. Se lava la sílice tres veces con tolueno para eliminar el alumoxano sin reaccionar y luego se añade una solución de dos metalocenos y la mezcla se agita durante 1 hora. Se descarta el líquido sobrenadante y se lava con tolueno el soporte sólido que contiene el metaloceno, luego se seca en vacío. La sílice, caracterizada como Davison D-948 o Davison D-952, tiene el aspecto de un soporte de metaloceno convencional. Por ejemplo, la patente U.S. n.º. 5.466.649, expedida a Jejelowo, da a conocer el uso de la sílice Davison-D-948 como soporte para varios metalocenos no puenteados usados junto con cocatalizadores soportados. La patente U.S. n.º. 5.498.581, expedida a Welch y otros, da a conocer sílice para uso como soporte para metalocenos tanto puenteados como no puenteados en los que la sílice se trata con monóxido de carbono, agua y grupos hidroxilo. Se considera específicamente la sílice Davison D-948 que tiene un tamaño medio de partícula de 50 micrómetros. Otros soportes basados en sílice se dan a conocer en las patentes U.S. n.º. 5.281.679, expedida a Jejelowo, n.º. 5.238.892, expedida a Chang, y n.º. 5.399.636, expedida a Alt. Las patentes expedidas a Chang y a Jejelowo dan a conocer el uso de una sílice soportada identificada como Davison D-948, que se caracteriza como gel de sílice amorfa que contiene aproximadamente 9,7% en peso de agua. Como se describe en las patentes de Chang y de Jejelowa, el alumoxano se forma directamente sobre la superficie de gel de sílice por reacción directa de un alquilaluminio con gel de sílice que se deshidrata de manera que asegura la conversión de la cantidad del alquilaluminio en un alumoxano que tiene un alto grado de oligomerización. El gel impregnado con agua se caracteriza por tener una superficie específica en el intervalo de 10 a 700 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,5-3 cm³/g y un contenido de agua absorbida de aproximadamente 10-50% en peso en el caso de la patente de Jejelowa y de aproximadamente 6-20% en el caso de la patente de Chang. El tamaño medio de partícula de la sílice se describe que es de 0,3-100 micrómetros para la patente de Chang y de aproximadamente 10-100 micrómetros para la patente de Jejelowa. Después de haberse formado el componente de gel de sílice del alumoxano, se puede añadir el metaloceno a la suspensión húmeda.

En la solicitud de patente europea n.º. 96111719.9 (documento EPO 819706A1), expedida a Shamshoum y otros, se dan a conocer otros sistemas de catalizador soportado. En ellos, un soporte sólido tal como los descritos antes se somete a un pretratamiento con un alumoxano, tal como metilalumoxano y seguidamente se añade un metaloceno sindioespecífico sobre la sílice tratada con MAO. El metaloceno soportado se usa junto con un cocatalizador organoaluminio, tal como un haluro de monoalquil- o dialquilaluminio, como los discutidos antes, incluidos trialquilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio (TIBAL). En el catalizador soportado descrito en el documento EPO819706, el soporte de la sílice es una sílice de alta superficie específica, de un tamaño de poro pequeño, que primeramente se seca, se pone en suspensión en un disolvente no polar y luego se pone en contacto con un metilalumoxano en un disolvente. El metaloceno se disolvió luego en un disolvente no polar, en particular en el mismo usado como disolvente del alumoxano. El metaloceno sólido soportado sobre la sílice tratada con alumoxano se recupera luego del disolvente, se seca y luego se incorpora en el líquido vehículo como aceite mineral. La solicitud EPA de Shamshoum describe una etapa de prepolimerización que se puede usar para disminuir el tiempo de envejecimiento del catalizador en el trialquilaluminio u otro cocatalizador de aluminio.

Se dan a conocer otros sistemas de catalizador más que incorporan catalizadores de metaloceno puenteados en la patente U.S. n.º. 5.968.864, expedida a Shamshoum y otros. En ésta, se mejora la eficiencia del catalizador por un procedimiento de preparación en el que un soporte tal como sílice se trata con alumoxano en un disolvente no polar tal como tolueno y se pone en contacto con una solución de un metaloceno a una temperatura reducida, preferiblemente en el intervalo de 0°C a -20°C. El sólido resultante se lava luego con hexano y se seca durante la noche a temperatura ambiente.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se ha proporcionado un procedimiento para la preparación de un catalizador de metaloceno soportado en el que el metaloceno y los componentes del cocatalizador se pueden acomodar al soporte para que resulte un sistema de catalizador soportado que se puede aislar y almacenar en una suspensión de aceite mineral a usar en la producción de polímeros estereorregulares mientras que se aminoran o eliminan problemas asociados con el ensuciamiento del reactor y finos de polímero no deseados. El catalizador soportado resultante proporciona una buena actividad que se puede mantener cuando el procedimiento se usa para producir un catalizador soportado iso-específico o sindioespecífico.

Al realizar la invención, se ha proporcionado un material soporte de catalizador en partículas en el que sobre las partículas de soporte se incorpora un cocatalizador de alumoxano. El material soporte se pone en contacto con una dispersión de un catalizador de metaloceno en un disolvente hidrocarburo aromático. La dispersión de metaloceno en el disolvente y el soporte que contiene alumoxano se mezclan a una temperatura de aproximadamente 10°C durante un tiempo suficiente para que el metaloceno quede reactivamente soportado sobre el material soporte-alumoxano. Tras el tiempo de mezcla, que típicamente puede variar de unos pocos minutos a varias horas, el catalizador soportado se recupera del disolvente aromático, luego se lava opcionalmente con un hidrocarburo aromático y luego secuencialmente con un disolvente hidrocarburo parafínico con el fin de eliminar del catalizador

soportado cantidades sustanciales del disolvente aromático. Estos procesos de lavado se realizan a baja temperatura, a aproximadamente 10°C o menos. Seguidamente, el catalizador lavado se dispersa en un aceite mineral viscoso que tiene una viscosidad que es sustancialmente mayor que la viscosidad del disolvente hidrocarburo parafínico. Típicamente, el aceite mineral tiene una viscosidad a 40°C de como mínimo 65 centistokes, medida por ASTM D445. Esta se puede contrastar con la viscosidad del disolvente hidrocarburo parafínico que usualmente no es mayor que 2, preferiblemente no mayor que 1 mPa.s en condiciones de temperatura reducida. No es necesario trabajar en etapas para secar el catalizador lavado y típicamente el catalizador lavado contendrá en el momento de la dispersión una cantidad residual sustancial del disolvente hidrocarburo parafínico y algo de disolvente hidrocarburo aromático. Preferiblemente, después de haber recuperado el catalizador soportado del disolvente aromático y antes del lavado con el disolvente parafínico, se realiza otra etapa de lavado con un disolvente aromático para eliminar metaloceno no soportado del catalizador soportado.

En otro aspecto de la invención, se ha proporcionado un soporte de catalizador en partículas que preferiblemente es sílice en partículas de un tamaño de partícula en el intervalo de 10-100 micrómetros y, preferiblemente, sílice que tiene una configuración esferoidal con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10-60 micrómetros y, más preferiblemente, de 10-15 micrómetros. Típicamente, la sílice se secará a temperatura elevada durante un cierto tiempo para deshidratar moderadamente la sílice. A menudo es suficiente un tratamiento suave tal como a 100-160°C, aunque se pueden emplear temperaturas más altas. El material soporte en partículas se pone luego en contacto con un cocatalizador alumoxano en un líquido aromático vehículo. La mezcla de soporte, líquido vehículo, y el cocatalizador alumoxano se calienta a una temperatura elevada durante un período de tiempo para fijar el alumoxano sobre el soporte en partículas. Por ejemplo, la mezcla se puede calentar en condiciones de reflujo de aproximadamente 100°C o más durante un período de tiempo en el intervalo de 1 a varias horas. La mezcla se enfría luego y el soporte que contiene alumoxano se separa del líquido vehículo. El material soporte que contiene alumoxano se lava luego con un disolvente hidrocarburo aromático con el fin de eliminar el exceso de alumoxano no soportado o libre (o residuos de alquilaluminio) de manera que sustancialmente la totalidad del alumoxano se fije al soporte. Luego el material soporte que contiene alumoxano se enfría luego a una temperatura reducida, aproximadamente 10°C o menos, y se añade una dispersión de metaloceno en un disolvente aromático, mezclando como se ha descrito antes a una temperatura de 10°C o menos para que el metaloceno quede reactivamente soportado sobre el material soporte que contiene alumoxano. El catalizador soportado se recupera luego, se lava con un disolvente hidrocarburo parafínico de baja viscosidad a una temperatura reducida, de aproximadamente 10°C o menos según se ha descrito antes y luego se dispersa en un aceite mineral viscoso. Alternativamente, el catalizador se lava con aceite mineral y no se usa un disolvente hidrocarburo parafínico. Los catalizadores poliolefinicos preparados de esta manera tienen unas cualidades de comportamiento superiores, tales como una actividad más alta.

Descripción detallada de la invención

La presente invención implica procedimientos para la preparación de metalocenos soportados que generalmente se realizan en condiciones de baja temperatura para el depósito de catalizadores de metaloceno sobre el soporte que contiene alumoxano y en el que el metaloceno soportado, una vez que se ha obtenido, se dispersa directamente en un vehículo aceite mineral. Tales catalizadores soportados son adecuados para uso en la polimerización de etileno, propileno y olefinas superiores, incluida la homopolimerización de tales olefinas o su copolimerización, como en la preparación de copolímeros etileno/propileno. En el procedimiento, a diferencia del procedimiento de la técnica anterior, tal como se da a conocer en las patentes expedidas a Welborn antes mencionadas, en las que el metaloceno y el alumoxano generalmente se añaden en condiciones de temperatura ambiente, e independientemente del orden de adición empleado, las partículas del catalizador final se secan durante períodos de tiempo prolongados con el fin de eliminar materiales volátiles. Análogamente, en procedimientos tales como los descritos en la patente 5.719.241, expedida a Razavi, antes mencionada, en los que el alumoxano se añade primeramente y se mezcla con el soporte a temperatura de reflujo, el catalizador soportado final se seca en vacío. A diferencia con el procedimiento de la técnica anterior, la presente invención procede una vez que el alumoxano se ha fijado sobre el soporte para que se realice la reacción del soporte de metaloceno en condiciones de baja temperatura, típicamente en el intervalo de aproximadamente -20°C a 10°C, a lo que sigue el lavado del catalizador con hidrocarburos y directamente la dispersión del catalizador lavado en un aceite mineral viscoso sin que intervenga una etapa de secado. Los lavados y la dispersión del catalizador en el aceite mineral se realizan en condiciones de temperatura inferior a la ambiente.

El catalizador soportado producido de acuerdo con la presente invención proporciona varias características importantes. La carga de metaloceno y la carga de alumoxano sobre el material soporte se pueden controlar a niveles deseados. Esto es particularmente significativo en el caso de ciertos soportes de sílice preferidos para uso en la presente invención cuando se desea controlar las relaciones alumoxano/sílice a niveles que pueden variar dependiendo de la naturaleza del componente metaloceno. Particularmente en el caso de metalocenos estereoespecíficos, la relación alumoxano/sílice se controla para lograr las relaciones deseadas para que el

catalizador final tenga unas características eficaces en términos de activación del metaloceno, finos del polímero, ensuciamiento durante el proceso de polimerización e imperfecciones denominadas a veces "ojos de pez" en productos producidos acabados del polímero de olefina. Además, para metalocenos y materiales de soporte que no son los metalocenos estereoespecíficos y soportes de sílice preferidos, la invención proporciona un procedimiento en el que la carga del metaloceno sobre un soporte que contiene alumoxano se puede realizar a temperaturas relativamente bajas y por dispersión directa del catalizador soportado en una dispersión de aceite mineral viscoso sin que intervenga una etapa de secado como comúnmente se practica en las técnicas anteriores. Los sistemas de catalizador resultantes generalmente tienen actividades superiores con una caída muy pequeña de la actividad, esto es, "una vida hasta caducidad" larga durante el almacenamiento antes del uso, especialmente cuando catalizador se almacene en frío.

Los catalizadores se someten además a una intensificación de su actividad por envejecimiento con un compuesto alquilaluminio, tal como triisobutilaluminio (TIBAL), de acuerdo con un procedimiento de envejecimiento dado a conocer en la solicitud de patente U.S. nº. serial 09/086.080, presentado el 28 de mayo de 1998 por Edgar Shamshoum y otros, titulado "Process for the Syndiotactic Propagation of Olefins". En resumen, la intensificación del catalizador se puede realizar envejeciendo el metaloceno soportado en un compuesto organoaluminio, específicamente TIBAL, en un aceite mineral durante la noche (aprox. 12 horas), o durante otros períodos, por ejemplo durante uno o dos días, de acuerdo con el procedimiento siguiente. Un procedimiento específico de envejecimiento implica poner en contacto partes iguales del metaloceno soportado y partes iguales de TIBAL en una suspensión en aceite mineral y dejarlos en reposo a temperatura ambiente, 25°C, durante la noche (aprox. 12 horas) antes de la polimerización. Se puede preparar un típico lote madre del catalizador sindioespecífico o el catalizador iso-específico a partir de una suspensión de 180 mg del metaloceno soportado (el metaloceno y el soporte), 8,3 mg de aceite mineral y 180 mg de TIBAL a una concentración de 25% en peso en hexano. Después del proceso de envejecimiento durante la noche, para cada polimerización de propileno se usa una alícuota de 1,0 ml de la suspensión madre. Para una más amplia descripción del procedimiento de envejecimiento, se remite a la antes mencionada solicitud de patente U.S. nº. serial 09/086.080, cuyo contenido se incorpora aquí en su totalidad por referencia.

Como se ha señalado anteriormente, la presente invención proporciona un procedimiento para cargar un precursor de catalizador de metaloceno sobre un material soporte que contiene alumoxano con una posterior dispersión en un vehículo líquido de aceite mineral, así como un procedimiento preferido para cargar alumoxano sobre un material soporte que es particularmente aplicable a ciertos soportes de sílice. Sin embargo, en la invención, si bien se prefiere especialmente para el uso el empleo de soportes de sílice, también se pueden usar otros materiales soporte, como se ha dado a conocer, por ejemplo, en la antes mencionada patente U.S. nº. 5.719.241, expedida a Razavi, entre los que figuran poliolefinas tales como polietileno o polipropileno, poliestirenos y óxidos inorgánicos que no son sílice, tales como alúmina, magnesia, óxido de titanio u otros óxidos inorgánicos. También se pueden usar como material soporte talco, como se ha dado a conocer en la patente de Razavi, y arcilla y minerales arcillosos, como se ha dado a conocer en la antes mencionada patente expedida a Suga; se pueden usar en la presente invención zeolita y fibras de vidrio así como otros óxidos inorgánicos tales como Fe_2O_3 , B_2O_2 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 , MgCO_3 y $\text{Mg}(\text{O-Et})_2$, considerados en la antes mencionada patente expedida a Matsumoto, aunque usualmente serán menos deseables que los soportes de sílice preferidos. Los materiales soporte que se pueden usar al realizar la presente invención se consideran en las patentes antes mencionadas nº. 5.719.241, expedida a Razavi, nº. 5.308.811 expedida a Suga y otros, y nº. 5.444.134, expedida a Matsumoto, cuyo contenido se incorpora aquí por referencia.

En una clase adecuada de soportes de sílice empleados en la presente invención figuran partículas de sílice que tienen un tamaño medio dentro del Intervalo de aproximadamente 10-100 micrómetros, incluidas partículas de sílice cuya función es soportar el alumoxano sobre sus superficies exteriores. Específicamente está incluida en tales soportes de sílice una sílice en partículas que tienen una configuración esferoidal y un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 10-60 micrómetros. Un soporte así es asequible de Asahi Glass Company, Ltd., bajo la designación H-121. Tales soportes de sílice son por naturaleza esferoidales y tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 12 micrómetros y un volumen de poro de aproximadamente 0,9 mililitros por gramo. Como se describe más adelante, el alumoxano se fija principalmente sobre la superficie exterior de las partículas esféricas de sílice. El tamaño medio de partícula de la sílice se agranda sustancialmente en un valor de aproximadamente 0,5 micrómetros o más después de añadir el alumoxano sobre el soporte usando el protocolo de la presente invención en el que el alumoxano, después de incorporarlo a la partícula soporte por reflujo en un disolvente, se enfría y lava. Además, es común para el MAO/soporte formar especies agregadas cuyo tamaño medio de partícula es sustancialmente mayor que el del soporte de partida.

Entre los metalocenos empleados en la presente invención figuran los compuestos metaloceno que son conocidos como útiles en los procedimientos de polimerización de olefinas, incluidas olefinas monocíclicas, bicíclicas y tricíclicas según se da a conocer en la mencionada patente U.S. nº. 5.324.800, expedida a Welborn, y en la patente U.S. nº. 5.719.241, expedida a Razavi y otros. Sin embargo, la invención es particularmente aplicable a la

preparación de metallocenos soportados basados en metallocenos estereoespecíficos, especialmente metallocenos iso-específicos y sindioespecíficos. Como se discute más adelante, son aplicables diferentes parámetros en términos de carga de aluminóxeno y contenido de metalloceno en la formación de metallocenos soportados iso-específicos y sindioespecíficos, y la presente invención acomoda fácilmente un control preciso de la carga de aluminóxeno y metalloceno dentro de intervalos relativamente estrechos.

Los metallocenos estereorrígidos, que son preferidos para uso en la presente invención, se pueden caracterizar como metallocenos que incorporan una estructura de ligando que tiene como mínimo un sustituyente adecuado sobre al menos un anillo de ciclopentadienilo, coordinado con un metal de transición central. Al menos uno de los anillos de ciclopentadienilo está sustituido y proporciona una orientación respecto al metal de transición que es estéricamente diferente de la orientación del otro grupo ciclopentadienilo. Así, ambos grupos ciclopentadienilo están en relación entre sí, proporcionando una relación estereorrígida al átomo del metal de transición coordinador para impedir sustancialmente la rotación de las estructuras anulares. Las estructuras de anillo estéricamente disimilares pueden ser químicamente idénticas como en el caso de ciertos metallocenos iso-específicos o químicamente diferentes como en el caso de metallocenos sindioespecíficos. Sin embargo, si en la estructura del ligando están implicados dos grupos ciclopentadienilo químicamente idénticos, deben ser estéricamente diferentes, como en el caso de estructuras bis(indenilo) racémicas, y no estéricamente iguales en relación al metal de transición, como en el caso de estructuras de ligando meso bis(indenilo).

Los metallocenos iso-específicos puenteados se pueden caracterizar como metallocenos estereorrígidos quirales definidos por la fórmula siguiente:



en la que cada $(C_p(R')_4)$ es un anillo ciclopentadienilo sustituido; cada R' es igual o diferente y es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono; R'' es un puente estructural entre los dos anillos $(C_p(R')_4)$ que imparte estereorrigidez al mencionado catalizador estando los dos anillos $(C_p(R')_4)$ en configuración racémica en relación a Me , y R'' se selecciona entre el grupo constituido por un radical alquileo sustituido o no sustituido que tiene 1-4 átomos de carbono, un radical siliciohidrocarbilo, un radical germaniohidrocarbilo, un radical fosforohidrocarbilo, un radical nitrogenohidrocarbilo, un radical borohidrocarbilo y un radical aluminiohidrocarbilo; Me es un metal del grupo 4b, 5b o 6b de la Tabla Periódica de los Elementos; cada Q es un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono o es un halógeno, y $0 \leq p \leq 3$.

Una clase de metallocenos iso-específicos particularmente preferida está basada en estructuras de ligando bis(indenilo) racémico. Los grupos indenilo pueden estar sustituidos o no sustituidos e incluyen grupos indenilo aromáticos así como grupos indenilo saturados, tales como los grupos tetrahidroindenilo también sustituidos o no sustituidos. Entre los ejemplos específicos de metallocenos iso-específicos adecuados para uso en la presente invención figuran dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindelinil)zirconio racémico, dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-indelinil)zirconio racémico, dicloruro de dimetilsililbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio racémico, isopropiliden bis(2,3-dimetilciclopentadienil)zirconiodimetilo racémico, isopropiliden bis(2,4-dimetilciclopentadienil)-zirconio-dimetilo, etilenbis(indenil)zirconio dimetilo y los correspondientes dicloruros. Entre otros metallocenos figuran dicloruro de etilenbis(2-metilindenil)zirconio, dicloruro de difenilsililbis(2-metilindenil)zirconio, dicloruro de difenilsililbis(2-metil, 4-fenil-indenil)zirconio y dicloruro de dietilsililbis(2-metil, 4-fenilindenil)zirconio.

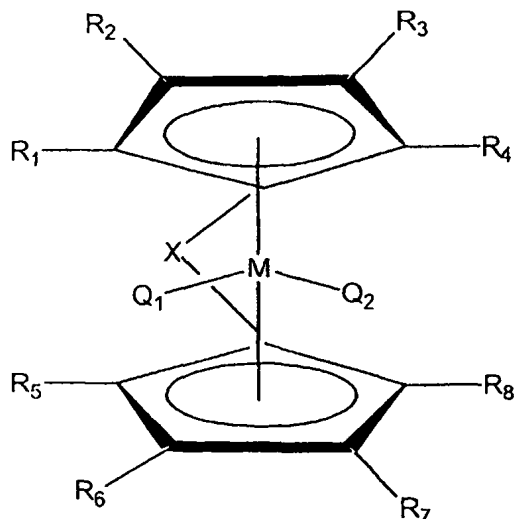
Los metallocenos sindioespecíficos puenteados se pueden caracterizar como metallocenos que presentan simetría bilateral y se definen por la fórmula:



en la que C_{p_a} es un anillo ciclopentadienilo sustituido, C_{p_b} es un anillo ciclopentadienilo no sustituido o sustituido; cada R es el mismo o diferente y es un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono; cada R'_m es el mismo o diferente y es un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono; R'' es un puente estructural entre los grupos ciclopentadienilo que imparte estereorrigidez al catalizador y se selecciona entre el grupo constituido por un radical alquileo sustituido o no sustituido que tiene 1-4 átomos de carbono, un radical siliciohidrocarbilo, un radical germaniohidrocarbilo, un radical fosforohidrocarbilo, un radical nitrogenohidrocarbilo, un radical borohidrocarbilo y un radical aluminiohidrocarbilo; Me es un metal del grupo 4b, 5b o 6b de la Tabla Periódica de los Elementos; cada Q es un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono o es un halógeno, $0 \leq p \leq 3$; $0 \leq m \leq 4$; $1 \leq n \leq 4$; y en la que R'_m se selecciona de manera que $(C_{p_b}R'_m)$ sea un anillo diferente de $(C_{p_a}R_n)$. Entre los metallocenos sindioespecíficos puenteados que se pueden emplear en la presente invención figuran dicloruro de difenilsililen(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio, una mezcla de dicloruro de difenilsililen(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio y dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butilfluorenil)zirconio, isobutiliden(ciclopentadienil-1-fluorenil)-zirconiodimetilo, isopentiliden(ciclopentadienil-1-fluorenil)zirconiodimetilo, isopropiliden(ciclopentadienil-1-fluorenil)-zirconiodimetilo, difenilmetilen(ciclopentadienil-1-fluorenil)zirconiodimetilo y los

correspondientes dicloruros y metilcloruros.

Como se ha señalado previamente por referencia a la patente U.S. nº. 5.807.800, la simetría lateral de una estructura de ligando de metalloceno puenteado está indicada por la orientación equilibrada en torno a la línea interrumpida que representa un plano de simetría que se extiende generalmente por la estructura puente del átomo del metal de transición. El concepto de simetría bilateral es útil para ilustrar estructuras de metalloceno que son útiles para la invención. También se pueden usar otros compuestos metalloceno que carecen de simetría bilateral, aunque siempre que el entorno estérico del metal sea tal que los dos sitios de coordinación sobre el metal de transición tengan selectividad enantiofaza opuesta. Para ilustrar este punto, considérese el M₂PhC-dicloruro de ciclopentadienilfluorenilzirconio. Este metalloceno carece de simetría bilateral debido al puente asimétrico y no obstante sería adecuado para uso en la invención. Análogamente, Me₂C(2-Me-Cp)(Flu)ZrCl₂ también tendría actividad catalítica aunque carece de simetría bilateral. El requerimiento clave de un precursor de catalizador de un metal de transición es que los sitios de reacción tengan una selectividad de enantiofaza opuesta a la inserción de olefina. Visualmente esto se puede representar seguidamente. La selectividad de enantiofaza opuesta del precursor de catalizador de metalloceno se establece por un ordenamiento en torno al metal en el que R₂ y R₃ son estéricamente mayores que los grupos R₆ y R₇ o, inversamente, R₆ y R₇ son estéricamente mayores que R₂ y R₃. En el caso de Me₂CpFluZrCl₂, R₂ y R₃ son átomos de hidrógeno y R₆ y R₇ son radicales hidrocarbilo que son claramente mayores que el hidrógeno.



Condición para polimerizaciones sindioespecíficas

R₂ y R₃ sin estéricamente mayores que R₆ y R₇

o

R₆ y R₇ son estéricamente mayores que R₂ y R₃

Condición para polimerizaciones iso-específicas

R₂ es estéricamente mayor que R₆ y

R₇ es estéricamente mayor que R₃

o

R₆ es estéricamente mayor que R₂ y

R₃ es estéricamente mayor que R₇

Usualmente, en los metallocenos empleados en la presente invención, Me es titanio, zirconio, hafnio o vanadio; Q preferiblemente es metilo o halógeno, más preferiblemente cloro; y k normalmente es 2, pero puede variar con la valencia del átomo de metal. Entre los ejemplos de radicales hidrocarbilo figuran metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, fenilo y similares. Entre otros radicales hidrocarbilo figuran otros radicales alquilo, arilo, alqueno, alquilarilo o arilalquilo. Para metallocenos en los que el estado de oxidación no es estable durante el uso o el almacenamiento (por ejemplo, metallocenos basados en un metal del Grupo 5), a menudo es útil usar sustancias halogenadas tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, etc. con el fin de mantener un buen comportamiento catalítico.

Si bien para catalizadores sindioespecíficos e iso-específicos se prefieren diferentes factores de carga, es aplicable el mismo procedimiento general de carga, primeramente cargar el alumoxano y luego el metalloceno sobre el material soporte, para metallocenos iso-específicos y sindioespecíficos así como para otros metallocenos. La invención se puede describir en general como sigue para un soporte de sílice, sin considerar el metalloceno particular. La sílice se seca para eliminar una cantidad sustancial del contenido de agua. El procedimiento de secado se puede realizar bajo nitrógeno o vacío durante la noche (aprox. 12 horas) a una temperatura de aproximadamente 100°C-160°C. La sílice se debe secar hasta el punto en que la cuantía de la pérdida de peso por ignición (LOI) a 300°C sea inferior a 4%, preferiblemente inferior a 2% y, muy preferiblemente, que esté dentro del intervalo de aproximadamente 0,1-1,5% en peso. Luego la sílice seca se pone en suspensión en tolueno u otro disolvente hidrocarburo aromático similar. Se añade luego a la mezcla de sílice/tolueno una solución de un alumoxano, preferiblemente metilalumoxano (MAO), aunque se pueden usar otros alumoxanos, en tolueno (u otro disolvente aromático) y, a medida que se mezclan entre sí la sílice y el MAO, se calienta la suspensión resultante a una temperatura de aproximadamente 100°C o más y luego se calienta durante un período de varias horas. A modo de ejemplo, cuando como disolvente aromático se

usa tolueno, la mezcla de MAO sílice/tolueno se puede calentar a la temperatura de reflujo del tolueno, aproximadamente 115°C, durante un tiempo de aproximadamente 4 horas. El producto resultante, en el que el MAO se ha fijado sobre el soporte, se enfría luego a temperatura ambiente, aproximadamente 25°C, durante un período de varias horas y luego se deja sedimentar de manera que la sílice en partículas con el MAO soportado sobre la sílice se sedimenta sin mezclar o agitar de otra forma. El líquido se elimina por decantación y el material en partículas se separa por filtración y se somete a varios lavados con tolueno con el fin de eliminar el alumoxano en exceso u otros compuestos de aluminio no fijados sobre el soporte. Típicamente, en esta fase del procedimiento se emplearán de 2 a 4 lavados a temperatura ambiente.

En esta etapa el soporte que contiene alumoxano se mezcla con tolueno enfriado a aproximadamente 10°C o menos. Típicamente, la temperatura en esta fase y en las fases siguientes estará dentro del intervalo de 0-10°C. Se pueden usar temperaturas sustancialmente más bajas, pero con frecuencia es innecesario. A esta temperatura, el metaloceno dispersado en el tolueno u otro disolvente aromático, nuevamente a temperatura reducida, se añade a la suspensión de MAO/sílice y la mezcla resultante se agita durante un período de tiempo para que el metaloceno quede reactivamente soportado sobre el material soporte con el alumoxano. Aunque la parte predominante de la reacción del metaloceno con el soporte tiene lugar a lo largo de un período inicial de algunos minutos, usualmente será deseable seguir mezclando el soporte y el metaloceno durante un período de una o varias horas. Si se desea, el tiempo de mezclado puede ser de hasta varias horas.

A la conclusión de la reacción del soporte, se separa por filtración el material sólido del líquido y luego se lava con una solución fría de tolueno, típicamente a 0°C-10°C o menos. Se pueden realizar tres lavados sucesivos con hexano con el fin de reducir sustancialmente la cantidad de tolueno en el material soporte a un nivel bajo, típicamente a menos de unas pocas partes por ciento. En esta etapa, se añade aceite mineral frío al catalizador soportado en el filtrado con el fin de formar una dispersión del catalizador en el aceite mineral. Como se ha descrito antes, no hay necesidad de que intervenga una etapa de secado, con lo que la dispersión resultante contendrá una cantidad minoritaria del hexano u otro disolvente parafínico e incluso una cantidad menor del tolueno u otro disolvente aromático. Sin embargo, se puede aplicar una etapa de secado inmediatamente antes de la adición del aceite mineral.

El aceite mineral debe tener una viscosidad suficiente para mantener el catalizador soportado en una suspensión dispersable con una agitación suave cuando se usa en una reacción de polimerización. Obviamente, el aceite mineral tendrá una viscosidad sustancialmente más alta, de aproximadamente 10 centistokes o más, mientras que la viscosidad del disolvente hidrocarburo parafínico, nuevamente a 10°C, será de aproximadamente 2 centistokes o menos. El agente dispersivo del líquido final contendrá una cantidad minoritaria del disolvente parafínico más volátil usado en el lavado de eliminación de tolueno del catalizador soportado y una cantidad aún menos del propio disolvente aromático. Típicamente, el componente minoritario, que se ha indicado antes, estaría presente en aproximadamente 5-15% en peso del aceite mineral y será aproximadamente 1-13% en peso del hexano u otro disolvente parafínico o menos del 2% en peso del tolueno u otro disolvente aromático.

Opcionalmente, el aceite puede someterse a vacío para eliminar hexano y tolueno residual. Como se ha indicado anteriormente, la presente invención se puede emplear para incorporar el cocatalizador de alumoxano y el metaloceno sobre una amplia variedad de soportes. Es característico de muchos soportes de catalizador tales como los descritos antes que el alumoxano se deposita principalmente sobre la superficie del soporte y luego el metaloceno se aplica sobre el alumoxano para obtener una configuración en la que el alumoxano forma una cáscara intermedia que abarca la partícula soporte y el metaloceno forma una cáscara exterior que cubre el alumoxano. El tratamiento con el tolueno u otro disolvente aromático tras la reacción del soporte de alumoxano elimina el exceso de alumoxano que no se ha fijado sobre el soporte, de manera que, con el metaloceno asociado aplicado más adelante, no se libere del soporte durante la reacción de polimerización.

Se aplican consideraciones similares con respecto al metaloceno subsiguientemente aplicado. Como se ha señalado antes, en el caso de soportes de superficie tales como la sílice que se describe más adelante, el metaloceno forma con el metaloceno soportado como una cáscara exterior que rodea el cocatalizador organoaluminio. El metaloceno en exceso es susceptible de ser desalojado durante la reacción de polimerización con la producción concomitante de suciedad dentro del reactor de polimerización. Mediante los lavados iniciales a baja temperatura con el tolueno u otros disolventes aromáticos en el catalizador recientemente soportado, se elimina el metaloceno en exceso produciéndose el producto final en el que sustancialmente la totalidad del metaloceno se ha fijado al soporte. Con el fin de evitar cualquier desorción de metaloceno por tolueno residual, los posteriores lavados fríos con hexano u otro hidrocarburo eliminan la gran preponderancia para la desorción de metaloceno.

Como se ha indicado antes, la invención es particularmente aplicable a soportes de sílice que tienen un tamaño medio de partícula dentro del intervalo de aproximadamente 10-100 micrómetros en los que los compuestos organoaluminio y luego el metaloceno están soportados sobre la superficie exterior de las partículas soporte. Entre

tales partículas soporte figuran soportes de sílice de un tamaño de partícula pequeño, que generalmente tienen una configuración esferoidal y tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10-15 micrómetros, específicamente de aproximadamente 12 micrómetros. Otros soportes de sílice en los que el alumoxano y el metaloceno están soportados principalmente sobre la superficie de los soportes de sílice son soportes de sílice en los que las partículas de sílice son irregulares o granulares en cuanto a la forma, y se caracterizan por un tamaño medio de partícula mayor, de aproximadamente 10-100 micrómetros. Además del soporte de sílice H-121 identificado previamente, tales partículas de sílice incluyen sílices asequibles de Fuji Silysa Chemical Company, Ltd., bajo las designaciones de G6 que tienen un volumen de poro de aproximadamente 0,7 milímetros por gramo y Q10, teniendo esta última una configuración esferoidal por contraste con G6, que tiene una configuración granular irregular.

Como se describe más adelante, en realizaciones preferentes, la cantidad relativa de alumoxano sobre el soporte será de 0,5-1,5 partes en peso de alumoxano en la mezcla de reacción inicial por una parte en peso de material soporte, pero las cantidades pueden variar dentro de este intervalo dependiendo del soporte particular y de si está implicado un metaloceno sindioespecífico o isoespecífico. Más específicamente, para tales metalocenos, la relación ponderal de alumoxano a material soporte de sílice está en el intervalo de 0,7 a 1,0. Normalmente, las cargas de metaloceno variarán de aproximadamente 0,1 a 6% del MAO/material soporte.

Con metalocenos sindioespecíficos o isoespecíficos, se han observado en la práctica de la presente invención algunas mejoras sustanciales respecto a los procedimientos típicos de la técnica anterior descritos antes. La actividad del catalizador es sustancialmente más alta tanto para metalocenos isoespecíficos como para metalocenos sindioespecíficos, que aumenta tanto como dos veces la actividad del catalizador preparado siguiendo la práctica de la técnica anterior. Los catalizadores sindioespecíficos y los isoespecíficos presentaron aumento de la actividad cuando se siguió el procedimiento de envejecimiento con TIBAL. El producto polímero producido por los catalizadores preparados de conformidad con la presente invención tiene una densidad aparente más alta, típicamente incrementada en cuantía de aproximadamente 15-20% para los metalocenos isoespecíficos. Por ejemplo, tanto para los catalizadores isoespecíficos como para los sindioespecíficos, la vida hasta caducidad del catalizador dispersado en el aceite mineral sin intervención convencional de la etapa de secado, es mucho mayor que la del catalizador producido por técnicas convencionales. La mejora de la vida hasta caducidad se puede caracterizar que es del orden de tres meses o más frente a semanas de vida hasta caducidad para catalizadores producidos por técnicas convencionales.

Se realizó trabajo experimental con la presente invención empleando catalizadores isoespecíficos puenteados y sindioespecíficos. El catalizador isoespecífico era dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilidenil)zirconio racémico. Para ilustrar la invención con un catalizador sindioespecífico se usó el siguiente metaloceno: dicloruro de difenilsilil(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio. Para ilustrar que la invención es útil en la producción de resinas de una ancha distribución del peso molecular, se preparó un catalizador que contenía 1,6% en peso de dicloruro de difenilmetilsilil(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio y 0,4% en peso de dicloruro de isopropiliden-(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butilfluorenil)zirconio. Estos metalocenos isoespecíficos y sindioespecíficos se soportaron sobre MAO/sílice usando el procedimiento de la presente invención y se soportaron también de acuerdo con la técnica estándar realizada a temperatura ambiente o superior en la que el componente catalizador se secó de acuerdo con procedimientos convencionales. En general, el catalizador isoespecífico soportado por la técnica estándar tenía actividades variables entre aproximadamente 3.000 y 6.000 gramos de polímero por gramo de catalizador por hora (g/g/h) frente a actividades del catalizador producido de acuerdo con la presente invención dentro del intervalo de aproximadamente 8.000-13.500 g/g/h. La densidad aparente del polímero producido con el catalizador de la técnica anterior era de aproximadamente 0,3 a 0,36 g/ml mientras que la densidad aparente del polímero producido con el catalizador de la presente invención era de 0,35 a 0,36 g/ml. Además, siguiendo la presente invención, se aumentó la vida hasta caducidad de aproximadamente dos semanas a aproximadamente doce semanas o más. Finalmente, el catalizador producido de acuerdo con la presente invención podía almacenarse como suspensión no pirofórica, a diferencia con el sólido pirofórico producido por las técnicas de la técnica anterior.

Los ejemplos siguientes ilustran la práctica de la presente invención.

Procedimiento general para la polimerización de polipropileno sindiotáctico (sPP) no envejecido

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de 4 l Autoclave Engineers' Zipperclave equipado con un impulsor propulsor de paletas inclinadas Magnedrive que funcionaba a 800 rpm. El reactor está encamisado para mantener la temperatura de polimerización dentro de $\pm 1^\circ\text{C}$ el punto de fijación a 60°C . El reactor seco y desoxigenado se cargó en condiciones ambiente (25°C) con 750 g de propileno líquido y 41,2 mmol de hidrógeno. La suspensión de catalizador/aceite (que contenía 36 mg de catalizador) se añadió a un cilindro de acero inoxidable con 109 mg de triisobutilaluminio. El catalizador y el cocatalizador se pusieron previamente en contacto durante aproximadamente 3 minutos y luego se aportaron al reactor con una alícuota de 750 g más de propileno. El reactor se calentó a 60°C

durante aproximadamente 3 minutos y luego se dejó que la reacción transcurriera durante 60 minutos. Se aireó rápidamente el contenido del reactor y se dejó secar el polímero durante la noche en un recinto ventilado.

Procedimiento general para la polimerización de sPP envejecido

5 Se usó el mismo procedimiento descrito antes excepto que el catalizador (144 mg) y TIBAL (144 mg) se pusieron en contacto previo durante 12 horas en un vial Wheaton de 20 ml. Se combinó una parte alícuota del catalizador envejecido (36 mg) con 72 mg adicionales de TIBAL y la mezcla se condujo al reactor con propileno líquido como se ha descrito antes. El tiempo de contacto previo entre el catalizador y la parte alícuota adicional de TIBAL se fijó nuevamente en aproximadamente 3 minutos.

Procedimiento general para polimerización de polipropileno isotáctico (miPP) no envejecido

10 Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de 4 l Autoclave Engineers' Zipperclave equipado con un impulsor propulsor de paletas inclinadas Magnedrive que funcionaba a 800 rpm. El reactor estaba encamisado para mantener la temperatura de polimerización dentro de $\pm 1^\circ\text{C}$ el punto de fijación a 67°C . El reactor seco y desoxigenado se cargó en condiciones ambiente (25°C) con 750 g de propileno líquido y 10 mmol de hidrógeno. La suspensión de catalizador (que contenía 36 mg de catalizador) se añadió a un cilindro de acero inoxidable con 72 mg de
15 trietilaluminio. El catalizador y el cocatalizador se pusieron previamente en contacto durante aproximadamente 3 minutos y luego se aportaron al reactor con una alícuota de 750 g más de propileno. El reactor se calentó a 67°C durante aproximadamente 3 minutos y luego se dejó que la reacción transcurriera durante 60 minutos. Se venteó rápidamente el contenido del reactor y se dejó secar el polímero durante la noche en un recinto ventilado.

Procedimiento general de polimerización de miPP envejecido

20 Se usó el mismo procedimiento descrito antes para la polimerización de polipropileno isotáctico no envejecido excepto que el catalizador (144 mg) y TIBAL (144 mg) se pusieron en contacto previo durante 12 horas en un vial Wheaton de 20 ml. Se combinó una parte alícuota del catalizador envejecido (36 mg) con 36 mg adicionales de TEAL y la mezcla se condujo al reactor con propileno líquido como se ha descrito antes. El tiempo de contacto previo entre el catalizador y la parte alícuota adicional de TEAL se fijó en aproximadamente 3 minutos. El resto del
25 procedimiento es igual.

Medida de la densidad aparente

La medida de la densidad aparente se realizó pesando el contenido desensado de una probeta graduada de 100 ml que contenía polvo del polímero.

Medida del índice de fusión en estado fundido

30 El índice de fusión del polímero se registró en un aparato Tinius-Olsen Extrusion Plastometer a 230°C con una masa de 2,16 Kg. El polvo de polímero se estabilizó con aproximadamente 1 mg de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT).

Preparación metilalumoxano soportado sobre sílice

35 Se secó en horno a 150°C durante 62 horas gel de sílice (160 g, Asahi Glass Sunsphere H-121C). Se registró la pérdida de peso al calentar la sílice seca usando un analizador termogravimétrico. Se encontró que la pérdida de peso a 150, 300 y 900°C era de 0,97%, 1,13% y 5,49%, respectivamente.

40 Se pusieron 20 g de sílice seca en un matraz de 1 l, de 3 bocas, de fondo redondo en una cámara con condensador. Se añadieron 200 ml de tolueno seco desoxigenado. Se agitó brevemente la suspensión y se añadieron 64 ml de MAO al 30% en peso en tolueno. Se cerró el matraz y se sacó de la cámara y se conectó a un colector Schlenk bajo una ligera presión de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 115°C y se mantuvo a reflujo durante 4 horas usando un agitador magnético. Se dejó enfriar la suspensión a temperatura ambiente y que sedimentara. Se eliminó mediante una cánula el tolueno sobrenadante y el producto húmedo se lavó sucesivamente con dos porciones de 200 ml de tolueno y seguidamente con tres porciones de hexano seco desoxigenado. Luego se secó en vacío el MAO sobre la sílice, obteniéndose el sólido blanco. El secado del MAO sobre sílice proporciona en este caso la conveniencia de una evaluación en laboratorio de diferentes catalizadores.

45 Ejemplo Comparativo 1. Preparación de catalizador sPP

Se añadieron 3 g de MAO sobre sílice H121C a un matraz de fondo redondo de 100 ml con 30 ml de tolueno y el matraz se enfrió a 0°C . Se puso en suspensión dicloruro de difenilsilileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio (45 mg) en 10 ml de tolueno en un vial Wheaton de 20 ml. La suspensión de metaloceno se añadió a una solución en agitación del MAO sobre sílice. La transferencia del metaloceno se completó con una segunda porción de 10 ml de tolueno. Se

dejó que el metaloceno y MAO/sílice reaccionaran durante un período de 1,5 horas a 0°C. Se dejó que los sólidos sedimentaran y el material sobrenadante se eliminó mediante una cánula. El catalizador soportado húmedo se lavó con una porción de 50 ml de tolueno y se dejó nuevamente que los sólidos sedimentaran, eliminándose el material sobrenadante con una cánula. Luego se lavó el catalizador soportado húmedo sucesivamente con 3 porciones de 50 ml de hexano. Tras la tercera decantación del hexano, se secó la suspensión del catalizador en vacío. Se aislaron 2,6 g de catalizador sPP soportado seco.

Ejemplo Comparativo 2. Preparación de catalizador sPP

Se añadieron 5 g de MAO sobre sílice H121C a un matraz de fondo redondo de 100 ml con 30 ml de tolueno y el matraz se enfrió a 0°C. Se puso en suspensión dicloruro de difenilsililén(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio (80 mg) y dicloruro de isopropilidén(ciclopentadienil)(2,7-bis-t-butilfluorenil)zirconio (20 mg) en 10 ml de tolueno en un vial Wheaton de 20 ml. La suspensión de metaloceno se añadió a una solución en agitación del MAO sobre sílice. La transferencia del metaloceno se completó con una segunda porción de 10 ml de tolueno. Se dejó que el metaloceno y MAO/sílice reaccionaran durante un período de 1,5 horas a 0°C. Se dejó que los sólidos sedimentaran y el material sobrenadante se eliminó mediante una cánula. El catalizador soportado húmedo se lavó con una porción de 50 ml de tolueno y se dejó nuevamente que los sólidos sedimentaran, eliminándose el material sobrenadante con una cánula. Luego se lavó el catalizador soportado húmedo sucesivamente con 3 porciones de 50 ml de hexano. Tras la tercera decantación del hexano, se secó la suspensión del catalizador en vacío. Se aislaron 4,6 g de catalizador sPP soportado seco.

Ejemplo 1. Preparación del catalizador sPP

Se añadieron 5 g de MAO sobre sílice H121C a un matraz de fondo redondo de 100 ml con 30 ml de tolueno y el matraz se enfrió a 0°C. Se puso en suspensión dicloruro de difenilsililén(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio (80 mg) y dicloruro de isopropilidén(ciclopentadienil)(2,7-bis-t-butilfluorenil)zirconio (20 mg) en 10 ml de tolueno en un vial Wheaton de 20 ml. La suspensión de metaloceno se añadió a una solución en agitación del MAO sobre sílice. La transferencia del metaloceno se completó con una segunda porción de 10 ml de tolueno. Se dejó que el metaloceno y MAO/sílice reaccionaran durante un período de 2 horas a 0°C. Se dejó que los sólidos sedimentaran y el material sobrenadante se eliminó mediante una cánula. El catalizador soportado húmedo se lavó con una porción de 50 ml de tolueno a 0°C y se dejó nuevamente que los sólidos sedimentaran, eliminándose el material sobrenadante con una cánula. Luego se lavó el catalizador soportado húmedo sucesivamente con 3 porciones de 50 ml de hexano a 0°C. Tras la tercera decantación del hexano, se secó la suspensión del catalizador húmedo, se diluyó con 45 g de aceite mineral. Se aisló el catalizador sPP soportado como una suspensión con 7,2% de sólidos.

Ejemplo 2. Preparación de catalizador sPP

Se añadieron 5 g de MAO sobre sílice H121C a un matraz de fondo redondo de 100 ml con 30 ml de tolueno y el matraz se enfrió a 0°C. Se puso en suspensión dicloruro de difenilsililén(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio (100 mg) en 10 ml de tolueno en un vial Wheaton de 20 ml. La suspensión de metaloceno se añadió a una solución en agitación del MAO sobre sílice. La transferencia del metaloceno se completó con una segunda porción de 10 ml de tolueno. Se dejó que el metaloceno y MAO/sílice reaccionaran durante un período de 1,5 horas a 0°C. Se dejó que los sólidos sedimentaran y el material sobrenadante se eliminó mediante una cánula. El catalizador soportado húmedo se lavó con una porción de 50 ml de tolueno a 0°C y se dejó nuevamente que los sólidos sedimentaran, eliminándose el material sobrenadante con una cánula. Luego se lavó el catalizador soportado húmedo sucesivamente con 3 porciones de 50 ml de hexano a 0°C. Tras la tercera decantación del hexano, se secó la suspensión del catalizador húmedo brevemente en vacío y luego se puso en suspensión en aceite mineral (45 g) obteniéndose una suspensión con 9,0% de sólidos.

Ejemplo comparativo 3. Preparación de catalizador miPP

Se añadieron 5 g de MAO sobre sílice H121C a un matraz de fondo redondo de 100 ml con 25 ml de tolueno a temperatura ambiente. Se puso en suspensión dicloruro de dimetilsililénbis(2-metil-4-fenil-indenil) zirconio racémico (92 mg) en 15 ml de tolueno en un vial Wheaton de 20 ml. La suspensión de metaloceno se añadió a una solución en agitación del MAO sobre sílice. Se dejó que el metaloceno y MAO/sílice reaccionaran durante un período de 1 hora a temperatura ambiente. Se dejó que los sólidos sedimentaran y el material sobrenadante se eliminó mediante una cánula. El catalizador soportado húmedo se lavó sucesivamente con 3 porciones de 50 ml de hexano. Tras la tercera decantación del hexano, se secó en vacío la suspensión del catalizador soportado, obteniéndose 5 g de catalizador miPP soportado seco.

Ejemplo 3. Preparación de catalizador miPP

Se añadieron 5 g de MAO sobre sílice H121C a un matraz de fondo redondo de 100 ml con 25 ml de tolueno a temperatura ambiente. Se puso en suspensión dicloruro de dimetilsilileno bis(2-metil-4-fenil-indenil) zirconio racémico (92 mg) en 15 ml de tolueno en un vial Wheaton de 20 ml. La suspensión de metaloceno se añadió a una solución en agitación del MAO sobre sílice a 0°C, Se dejó que el metaloceno y MAO/sílice reaccionaran durante un período de 2 horas a 0°C, Se dejó que los sólidos sedimentaran y el material sobrenadante se eliminó mediante una cánula. El catalizador soportado húmedo se lavó sucesivamente con 3 porciones de 50 ml de hexano a 0°C. Tras la tercera decantación del hexano, se añadieron 48 g de aceite mineral a la suspensión de catalizador húmedo, obteniéndose un contenido final de sólidos de 7,3%.

10 Ejemplo 4. Preparación de catalizador miPP

Se añadieron 10 g de MAO sobre sílice H121C a un matraz de fondo redondo de 250 ml con 75 ml de tolueno a temperatura ambiente. Se puso en suspensión dicloruro de dimetilsilileno bis(2-metil-4-fenil-indenil) zirconio racémico (184 mg) en 25 ml de tolueno en un vial Wheaton de 60 ml. La suspensión de metaloceno se añadió a una solución en agitación del MAO sobre sílice a 0°C, Se dejó que el metaloceno y MAO/sílice reaccionaran durante un período de 1 hora a 0°C, Se dejó que los sólidos sedimentaran y el material sobrenadante se eliminó mediante una cánula. El catalizador soportado húmedo se lavó sucesivamente con 3 porciones de 100 ml de hexano a 0°C. Tras la tercera decantación del hexano, se añadieron 100 g de aceite mineral a la suspensión de catalizador húmedo. Se sometió a vacío durante 45 minutos el catalizador en suspensión en aceite para eliminar la mayor parte de los componentes volátiles, obteniéndose un contenido final de sólidos de 7,3%. Este ejemplo demuestra que se puede usar una etapa opcional de vacío en el procedimiento descrito.

Los resultados de la polimerización se resumen en la Tabla 1. En la Tabla 1, la primera columna designa el catalizador usado en la polimerización por referencia al ejemplo o los ejemplos comparativos anteriores, identificándose el ejemplo comparativo por la designación "EC" (así, EC-1 para el Ejemplo Comparativo 1) e identificándose los ejemplos por la designación "E" (así, E-1 para el Ejemplo 1). La segunda columna indica si se empleó o no el procedimiento de envejecimiento con TIBAL antes descrito. La tercera columna indica la actividad del catalizador en gramos o propileno por gramo de catalizador por hora, y la cuarta columna indica la densidad aparente en gramos por centímetro cúbico del producto polímero. La quinta columna indica el índice de fusión en estado fundido y la sexta columna indica el contenido de solubles en xileno (SX) del producto polímero. La columna 7 indica la temperatura de fusión del producto polímero. La octava columna indica el peso molecular en miles, y la última columna la distribución del peso molecular (D) indicada por M_w - M_n , siendo M_w el peso molecular ponderal medio y M_n el peso molecular numérico medio. El procedimiento inventivo descrito da por resultado un aumento sustancial de la actividad catalítica (véanse, por ejemplo, el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1). La ventaja era evidente también cuando los catalizadores se envejecieron con un aluminioalquilo durante un prolongado período de tiempo.

Tabla 1

1	2	3	4	5	6	7	8	0
Catalizador	Envejecimiento (TIBAL)	Actividad (g/g/h)	DA (g/cm ³)	IF(g/10 min)	SX (%)	T _m (°C)	M _w /1000	D (M _w /M _n)
EC Ejemplo 1	No	11.200	0,39	1,4	1,4	128,0	198	2,3
Ejemplo 1	No	13.500	0,33	1,7	-	-	-	-
EC Ejemplo 2	No	14.800	0,38	5,4	2,9	130,3	134	4,1
Ejemplo 2	No	13.000	0,40	8,4	4,2	130,5	118	4,0
EC Ejemplo 3	No	6,500	0,36	4,0	-	-	-	-
Ejemplo 3	No	10.000	0,37	3,1	-	-	-	-
Ejemplo 4	No	10.600	0,38	3,8	-	-	-	-
EC Ejemplo 1	Si	14.900	0,37	1,5	1,6	127,3	174	2,6
Ejemplo 1	Si	24.000	0,35	1,2	-	-	-	-
EC Ejemplo 2	Si	15.600	0,35	7,0	3,8	129,3	127	4,1
Ejemplo 2	Si	25.000	0,41	7,3	5,2	130,5	119	4,4
Ejemplo 4	Si	11.100	0,40	0,61	-	-	-	-

Los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se ensayaron en condiciones de polimerización sPP estándar. Los Ejemplos 3 y 4 y los Ejemplos comparativos 3 y 4 se ensayaron en condiciones de polimerización miPP estándar.

- 5 Habiendo descrito realizaciones específicas de la presente invención, se entenderá que los expertos en la técnica pueden sugerir modificaciones de la misma y se ha pretendido cubrir todas las modificaciones que quedan dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un catalizador de metaloceno soportado, que comprende:
- proporcionar un material soporte de catalizador en partículas que comprende partículas de soporte que tienen un cocatalizador de alumoxano incorporado sobre las mencionadas partículas de soporte;
 - proporcionar una dispersión de un catalizador de metaloceno en un disolvente hidrocarburo aromático;
 - mezclar la mencionada dispersión de metaloceno en un disolvente y el mencionado soporte que contiene alumoxano a una temperatura de 10°C o menos durante un período suficiente para que el metaloceno quede soportado reactivamente sobre el mencionado material soporte de alumoxano;
 - recuperar el mencionado catalizador soportado del mencionado disolvente aromático;
 - lavar el mencionado catalizador soportado con un disolvente hidrocarburo parafínico a una temperatura de 10°C o menos, y
 - dispersar el mencionado catalizador lavado en un aceite mineral viscoso que tiene una viscosidad mayor que la viscosidad del mencionado disolvente hidrocarburo parafínico.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador lavado en el momento de la dispersión en el mencionado aceite mineral viscoso contiene una cantidad residual del mencionado disolvente hidrocarburo parafínico.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el lavado del mencionado catalizador soportado con el mencionado disolvente hidrocarburo parafínico es eficaz para reducir el disolvente aromático residual sobre el mencionado catalizador soportado a un valor de no más de 50% en peso del mencionado catalizador soportado.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el mencionado aceite mineral viscoso tiene una viscosidad de como mínimo 10 centistokes.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el mencionado disolvente hidrocarburo parafínico tiene una viscosidad de no más de 2 centistokes.
6. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que, después de la etapa (d) y antes de la etapa (e), se lava del catalizador de metaloceno soportado recuperado con un disolvente aromático para eliminar metaloceno no soportado del mencionado catalizador de metaloceno soportado y posteriormente se lava el mencionado catalizador soportado de acuerdo con la etapa (e).
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el mencionado material soporte comprende partículas de sílice-alumoxano que tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 a 50 micrómetros.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el mencionado metaloceno estereoespecífico es un metaloceno sindioespecífico caracterizado por la fórmula:



en la que Cp_a es un anillo ciclopentadienilo sustituido, Cp_b es un anillo ciclopentadienilo no sustituido o sustituido; cada R es el mismo o diferente y es un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono; cada R'_m es el mismo o diferente y es un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono; R'' es un puente estructural entre los anillos ciclopentadienilo que imparte estereorrigidez al metaloceno y se selecciona entre el grupo constituido por un radical alquileo que tiene 1-4 átomos de carbono, un radical siliciohidrocarbilo, un radical germaniohidrocarbilo, un radical fosforohidrocarbilo, un radical nitrogenohidrocarbilo, un radical borohidrocarbilo y un radical aluminiohidrocarbilo; Me es un metal del grupo 4b, 5b o 6b de la Tabla Periódica de los Elementos; cada Q es un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono o es un halógeno; $0 \leq p \leq 3$; $0 \leq m \leq 4$; $1 \leq n \leq 4$; y en la que R'_m se selecciona de manera que $(Cp_bR'_m)$ sea un anillo estéricamente diferente de (Cp_aR_n) .

9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que R se selecciona de manera que (Cp_aR_n) forme un grupo

fluorenilo sustituido o no sustituido.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que Me es titanio, zirconio, hafnio o vanadio.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que R'' es un radical metileno, etileno, organosililo, metileno sustituido o etileno sustituido.

5 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que R es selecciona de manera que (Cp_aR_n) forme un radical fluorenilo sustituido o no sustituido que tenga simetría bilateral y R' se selecciona de manera que (Cp_bR'_m) forme un radical ciclopentadienilo sustituido con alquilo o no sustituido que tenga simetría bilateral.

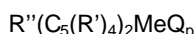
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la relación ponderal del mencionado alumoxano a la mencionada sílice está dentro del intervalo de 0,5 a 1,5.

10 14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que R''(Cp_aR_n)(Cp_bR'_m) forma un ligando isopropiliden(ciclopentadienil-9-2,7-di-t-butilfluorenilo) o un ligando difenilmetilen(ciclopentadienil-9-fluorenilo).

15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el mencionado material soporte de catalizador comprende sílice en partículas que tienen una configuración esferoidal que incorporan el cocatalizador alumoxano y que tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 a 60 micrómetros.

15 16. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que el mencionado cocatalizador alumoxano esté incorporado aobre las mencionadas partículas de sílice predominantemente sobre la superficie de éstas.

17. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el mencionado metalloceno estereoespecífico es un metalloceno estereorrígido iso-específico caracterizado por la fórmula:



20 en la que cada (C₅(R')₄) es un anillo ciclopentadienilo; cada R' es igual o diferente y es un hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono; R'' es un puente estructural entre los dos anillos (C₅(R')₄) que imparte rigidez al mencionado metalloceno, estando los dos anillos (C₅(R')₄) en configuración racémica en relación a Me, y R'' se selecciona entre el grupo constituido por un radical alquileo que tiene 1-4 átomos de carbono, un radical siliciohidrocarbilo, un radical germaniohidrocarbilo, un radical fosforohidrocarbilo, un radical nitrogenohidrocarbilo, un radical borohidrocarbilo y un radical aluminohidrocarbilo; Me es un metal del grupo 4b, 5b o 6b de la Tabla Periódica de los Elementos; cada Q es un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono o es un halógeno; y 0 ≤ p ≤ 3,

18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que Me es titanio, zirconio, hafnio o vanadio.

30 19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que R'' es un radical metileno, etileno, organosililo, metileno sustituido o etileno sustituido.

20. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que la relación ponderal del mencionado alumoxano al mencionado soporte de sílice en partículas está dentro del intervalo de 0,5 a 1,5.

21. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que los mencionados grupos (C₅(R')₄) son grupos indenilo que están sustituidos o no sustituidos.

35 22. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que cada uno de los mencionados grupos indenilo está sustituido en la posición proximal.

40 23. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que el mencionado metalloceno iso-específico se selecciona entre el grupo constituido por dicloruro de dimetilsilil(2-metil-4-fenilindenil)₂zirconio racémico, dicloruro de dimetilsilil(2-metilindenil)₂zirconio racémico y dicloruro de dimetilsilil(2-metil-4,5-benzoindenil)₂zirconio racémico y mezclas de los mismos.

24. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material soporte de catalizador en partículas del subpárrafo (a) se produce por las operaciones de:

(a) Proporcionar un material soporte de catalizador en partículas;

45 (b) poner en contacto el mencionado material soporte en partículas con un cocatalizador alumoxano en un vehículo líquido aromático;

- (c) calentar la mencionada mezcla de soporte, vehículo líquido y cocatalizador de alumoxano a temperatura elevada durante un tiempo suficiente para fijar el mencionado alumoxano sobre el mencionado soporte en partículas;
- 5 (d) enfriar la mencionada mezcla y separar el mencionado material soporte que contiene alumoxano del mencionado vehículo líquido;
- (e) lavar el mencionado material soporte que contiene alumoxano con un disolvente aromático para eliminar de él el alumoxano en exceso;
- 10 (f) enfriar el mencionado material soporte que contiene alumoxano a una temperatura reducida, de 10°C o menos, y añadir al mencionado material soporte, a la mencionada temperatura reducida, la mencionada dispersión en un disolvente hidrocarburo aromático de un metaloceno estereoespecífico incorporando un metaloceno como se indica en los subpárrafos (b) a (f) de la reivindicación 1.

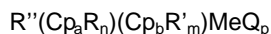
25. El procedimiento de la reivindicación 24, en el que, después de la etapa (d) y antes de la etapa (e) de la reivindicación 1, se lava el catalizador de metaloceno soportado recuperado con un disolvente aromático para eliminar metaloceno no soportado del mencionado catalizador de metaloceno soportado y se lava después el mencionado catalizador soportado de acuerdo con la etapa (e) de la reivindicación 1.

26. El procedimiento de la reivindicación 24, en el que el mencionado material soporte de catalizador de la etapa (a) es sílice en partículas que tienen una configuración esférica y un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 a 15 micrómetros.

20 27. El procedimiento de la reivindicación 26, en el que el tamaño de partícula de la mencionada sílice en partículas esféricas se aumenta en un valor de al menos 0,5 micrómetros después de añadir el mencionado alumoxano al mencionado material soporte.

28. El procedimiento de la reivindicación 24, en el que el mencionado cocatalizador de alumoxano está incorporada a las mencionadas partículas de sílice predominantemente sobre la superficie de éstas.

25 29. El procedimiento de la reivindicación 24, en el que el mencionado metaloceno estereoespecífico es un metaloceno sindioespecífico caracterizado por la fórmula:

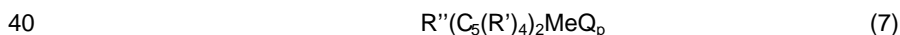


30 en la que Cp_a es un anillo ciclopentadienilo sustituido, Cp_b es un anillo ciclopentadienilo no sustituido o sustituido; cada R es el mismo o diferente y es un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono; cada R'_m es el mismo o diferente y es un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono; R'' es un puente estructural entre los anillos ciclopentadienilo que imparte estereorrigidez al metaloceno y se selecciona entre el grupo constituido por un radical alquileo que tiene 1-4 átomos de carbono, un radical siliciohidrocarbilo, un radical germaniohidrocarbilo, un radical fosforohidrocarbilo, un radical nitrogenohidrocarbilo, un radical borohidrocarbilo y un radical aluminiohidrocarbilo; Me es un metal del grupo 4b, 5b o 6b de la Tabla Periódica de los Elementos; cada Q es un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono o es un halógeno; $0 \leq p \leq 3$; $0 \leq m \leq 4$; $1 \leq n \leq 4$; y en la que R'_m se selecciona de manera que $(Cp_bR'_m)$ sea un anillo estéricamente diferente de (Cp_aR_n) .

35

30. El procedimiento de la reivindicación 27, en el que la relación ponderal del mencionado alumoxano a la mencionada sílice está dentro del intervalo de 0,7 a 1,0.

31. El procedimiento de la reivindicación 24, en el que el mencionado metaloceno estereoespecífico es un metaloceno estereorrígido isoespecífico caracterizado por la fórmula:



- 5 en la que cada $(C_5(R')_4)$ es un anillo ciclopentadienilo sustituido; cada R' es igual o diferente y es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono; R'' es un puente estructural entre los dos anillos $(C_5(R')_4)$ que imparte estereorrigidez al mencionado metaloceno estando los dos anillos $(C_5(R')_4)$ en configuración racémica en relación a Me, y R'' se selecciona entre el grupo constituido por un radical alquileo que tiene 1-4 átomos de carbono, un radical siliciohidrocarbilo, un radical germaniohidrocarbilo, un radical fosforohidrocarbilo, un radical nitrogenohidrocarbilo, un radical borohidrocarbilo y un radical aluminiohidrocarbilo; Me es un metal del grupo 4b, 5b o 6b de la Tabla Periódica de los Elementos; cada Q es un radical hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono o es un halógeno, y $0 \leq p \leq 3$.
- 10 32. El procedimiento de la reivindicación 31, en el que la relación ponderal del mencionado alumoxano al mencionado soporte de sílice en partículas está dentro del intervalo de 0,7 a 1,0.