

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 973**

51 Int. Cl.:

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/645 (2006.01)

C08F 10/14 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04767975 .8**

96 Fecha de presentación: **04.08.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1656394**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.05.2006**

54 Título: **Catalizadores de polimerización soportados**

30 Prioridad:

22.08.2003 GB 0319773

06.04.2004 GB 0407817

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

03.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

03.12.2012

73 Titular/es:

INEOS COMMERCIAL SERVICES UK LIMITED
(100.0%)

HawksleaseChapel LaneLyndhurst
Hampshire SO43 7FG , GB

72 Inventor/es:

JACOBSEN, GRANT, BERENT;
KIMBERLEY, BRIAN, STEPHEN y
MASTROIANNI, SERGIO

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 391 973 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

Catalizadores de polimerización soportados

5 La presente invención se relaciona con catalizadores soportados adecuados para la polimerización de olefinas y en particular con catalizadores de metaloceno soportados que suministran ventajas para la operación en los procesos de fase de gas para la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno y olefinas α que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.

10 En años recientes han habido muchos avances en la producción de homopolímeros y copolímeros de poliolefina debido a la introducción de catalizadores de metaloceno. Los catalizadores de metaloceno ofrecen la ventaja de manera general de una actividad mayor que los catalizadores Ziegler tradicionales y se describen usualmente como catalizadores que tienen un sitio único en la naturaleza. Se han desarrollado diversas familias diferentes de complejos de metaloceno. En años recientes se han desarrollado catalizadores con base en complejos de metal bis (ciclopentadienilo), ejemplos de los cuales se pueden encontrar en los documentos EP 129368 o EP 206794. Más recientemente se han desarrollado complejos que tienen un anillo único o mono ciclopentadienilo. Dichos complejos se han denominado como complejos de 'geometría restringida' y ejemplos de estos complejos se pueden encontrar en el documento EP 416815 o EP 420436. En ambos complejos el átomo de metal por ejemplo zirconio está en el estado de oxidación más alto.

Sin embargo se han desarrollado otros complejos en los que el átomo de metal pueden estar en un estado de oxidación reducida. Ejemplos de los complejos bis (ciclopentadienil) y mono (ciclopentadienil) se han descrito en los documentos WO 96/04290 y WO 95/00526 respectivamente.

20 Los complejos de metaloceno anteriores se utilizan para polimerización en la presencia de un co-catalizador o activador. Normalmente los activadores son aluminóxanos, en particular metil aluminóxano o alternativamente pueden ser compuestos con base en compuestos de boro. Ejemplos de los últimos son boratos tales como tetrafluorofenil- boratos o triarilboranos o triaril-tetrafenil amonio sustituido- o tales como tris(pentafluorofenil) borano. Los sistemas de catalizador que incorporan los activadores de borato se describen en los documentos EP 561479, EP 418044 y EP 551277.

Los complejos de metaloceno anteriores se pueden utilizar para la polimerización de olefinas en fase de solución, de suspensión o de gas. Cuando se utiliza en la fase de gas o de suspensión el complejo de metaloceno y/o el activador están soportados de manera adecuada. Los soportes típicos incluyen óxidos inorgánicos por ejemplo se pueden utilizar alternativamente soportes poliméricos o de sílice.

30 Ejemplos para la preparación de los catalizadores de metaloceno soportados para la polimerización de olefinas se pueden encontrar en los documentos WO 94/26793, WO 95/07939, WO 96/00245, WO 96/04318, WO 97/02297 y EP 642536.

35 El documento WO 98/27119 describe los componentes del catalizador de soporte que comprenden compuestos iónicos que comprenden un catión y un anión en los que el anión contiene por lo menos un sustituyente que comprende una unidad estructural que tiene un hidrógeno activo. En esta descripción se ejemplifican catalizadores de metaloceno soportados en los que el catalizador se prepara al tratar el compuesto iónico mencionado anteriormente con un compuesto triarilaluminio seguido por tratamiento posterior con el soporte y el metaloceno.

40 El documento WO 98/27119 también describe un método para activar un precursor de catalizador sustancialmente inactivo que comprende (a) un compuesto iónico que comprende un catión y un anión que contiene por lo menos un sustituyente que comprende una unidad estructural que tiene un hidrógeno activo, (b) un compuesto del metal de transición y opcionalmente, (c) un soporte mediante tratamiento con un compuesto organometálico formando por lo tanto un catalizador activo.

45 Se han utilizado diversos métodos para preparar los catalizadores soportados de este tipo. Por ejemplo el documento WO 98/27119 describe diversos métodos para preparar los catalizadores soportados descritos allí en los que el soporte se impregna con el compuesto iónico. El volumen del compuesto iónico puede corresponder de 20 por ciento en volumen a más de 200 por ciento en volumen del volumen de poro total del soporte. En una ruta de preparación preferida el volumen de la solución del compuesto iónico no excede sustancialmente, Y es preferiblemente igual a, el volumen de poro total del soporte. Dichos métodos de preparación se pueden denominar como técnicas de precipitación incipiente o de humedad incipiente.

50 El documento US 6225423 describe el producto de reacción de un compuesto del metal de transición con un compuesto orgánico no saturado tal como 1-hexeno y en donde el producto de reacción luego se pone en contacto con un solvente adecuado con un compuesto de organoaluminio y opcionalmente con un material portador.

El documento US 5912202 describe el contacto entre un precursor de catalizador de sitio único con un co-catalizador activador antes, durante o después de contacto del precursor de sitio único con un donante de electrones de coordinación débil que no polimeriza sustancialmente durante la etapa de contacto.

5 Macromolecular Rapid Communications 1998, 19.505 - 509 describe la preparación de un número de catalizadores de metaloceno soportados con sílice. Los sistemas ejemplificados describen la adición de una solución de metaloceno/1-hexeno a un aluminóxano soportado por sílice o la adición de un metaloceno al aluminóxano soportado por sílice seguido por la adición de 1-hexeno.

10 Más recientemente Macromolecular Rapid Communications 2001, 22, 1427-1431 describe la preparación de catalizadores de metaloceno soportados al impregnar hasta el volumen de poro de un soporte de sílice con una solución de 1-hexeno pre-mezclada de co- y pro- catalizadores. Los sistemas ejemplificados son dicloruro/metil aluminóxano de bis(ciclopentadienil) zirconio soportado por sílice para la polimerización de la suspensión. Sin embargo dichos sistemas no muestran estabilidad de almacenamiento a largo plazo y después de unos pocos días son inactivos para las polimerizaciones.

15 Nuestra anterior solicitud WO 04/020487 describe la adición de un monómero polimerizable al soporte antes de entrar en contacto con uno o ambos entre el catalizador de polimerización y el co-catalizador. Este procedimiento resulta en un sistema de catalizador de soporte mejorado que tiene actividad mejorada y que es estable durante periodos extendidos.

20 El documento US 6458904 describe la preparación de catalizadores de metaloceno al poner en contacto complejos de metaloceno específicos con alqu-1-enos seguido por reacción con los compuestos iónicos. Opcionalmente se puede agregar posteriormente un material de soporte a la mezcla de metaloceno/compuesto iónico.

Ahora encontramos que premezclar el monómero polimerizable con el componente de catalizador de polimerización antes de contacto con el co-catalizador soportado conduce a ventajas en la actividad y estabilidad.

Así de acuerdo con la presente invención se proporciona un sistema de catalizador de polimerización soportado preparado mediante un método que comprende las siguientes etapas:

- 25 (i) agregar un cocatalizador a un soporte poroso,
- (ii) mezclar un catalizador de polimerización con un monómero polimerizable, y
- (iii) poner en contacto los componentes juntos que resultan de las etapas (i) y (ii).

Los materiales de soporte poroso adecuados incluyen óxidos de metales inorgánicos o alternativamente se pueden utilizar soportes poliméricos por ejemplo polietileno, polipropileno, arcillas, zeolitas, etc.

30 Los óxidos de metales inorgánicos adecuados son SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO y mezclas de los mismos.

El material de soporte más preferido para uso con los catalizadores soportados de acuerdo con el método de la presente invención es sílice. Los sílices adecuados incluyen sílices Ineos ES70 y Grace Davison 948.

35 El soporte material se puede someter a un tratamiento con calor y/o tratamiento químico para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del soporte material. Normalmente los agentes de deshidratación química son hidruros de metal reactivos, alquil aluminio y haluros. Antes de su uso el soporte material se puede someter a tratamiento a 100°C a 1000°C y preferiblemente de 200 a 850°C en una atmósfera inerte bajo presión reducida.

Los soportes porosos se pretratan preferiblemente con un compuesto organometálico preferiblemente un compuesto de organoaluminio y más preferiblemente con un compuesto trialkilaluminio en un solvente diluido.

40 Los compuestos trialkilaluminio preferidos son trietilaluminio o triisobutilaluminio.

El soporte material se pretrata con el compuesto organometálico a una temperatura de -20° C a 150° C y preferiblemente de 20° C a 100° C.

45 Otros soportes adecuados pueden ser aquellos descritos en nuestra solicitud GB03/05207. Esta solicitud describe el uso de soportes pretratados con una fuente de un átomo de metal de transición por ejemplo metal sales de hierro o cobre.

Los monómeros polimerizables adecuados para uso con el método de la presente invención incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, butadieno, y monómeros polares por ejemplo acetato de vinilo, metacrilato de metilo, etc. Los monómeros preferidos son aquellos que tienen 2 a 10 átomos de carbono en particular etileno, propileno, 1-buteno o 1-hexeno.

5 Alternativamente se puede utilizar una combinación de uno o más monómeros por ejemplo etileno/1-hexeno.

El monómero polimerizable preferido para uso en la presente invención es 1-hexeno.

El monómero polimerizable se utiliza de manera adecuada en forma líquido o alternativamente se puede utilizar en un solvente adecuado. Los solventes adecuados incluyen por ejemplo heptano.

10 El monómero polimerizable y el catalizador de polimerización se utilizan en una relación de 1:1 a 250:1 y más preferiblemente en la relación 20:1 a 80:1.

El componente del catalizador de polimerización de acuerdo con la presente invención puede ser adecuadamente cualquier catalizador de polimerización utilizado en conjunto con un soporte poroso en el presente co-catalizador adecuado.

15 El catalizador de polimerización puede ser normalmente el compuesto del metal de transición de los Grupos IIIA a IIB de la Tabla Periódica de los Elementos (Versión IUPAC). Ejemplos de dichos compuestos del metal de transición son catalizadores Ziegler Natta tradicionales, de vanadio y del tipo Phillips bien conocidos en la técnica.

20 Los catalizadores Ziegler Natta tradicionales incluyen los compuestos del metal de transición de los Grupos IVA - VIA, en particular catalizadores con base en compuestos de titanio de la fórmula MR_x en donde M es titanio y R es halógeno o un grupo hidrocarbilo y x es el estado de oxidación del metal. Dichos catalizadores de tipo convencional incluyen $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OEt)_3Cl$, $Ti(OEt)_2Br_2$ y similares. Se describen catalizadores Ziegler Natta tradicionales en más detalle en "Ziegler-Natta Catalysts and Polimerisation" by J. Boor, Academic Press, New York, 1979.

Los catalizadores con base en vanadio incluyen haluros vanadilo por ejemplo VCl_4 , y haluros alcoxi y alcóxidos tales como $VOCl_3$, $VOCl_2(OBu)$, $VCl_3(OBu)$ y similares.

25 Los compuestos de cromo convencionales denominados como catalizadores del tipo Phillips incluyen CrO_3 , cromoceno, cromato de sililo y similares y se describen en los documentos US 4124532, US 4302565.

Otros compuestos del metal de transición convencionales son aquellos con base en complejos donantes de electrón de magnesio/titanio descritos por ejemplo en el documento US 4302565.

30 Otros compuestos del metal de transición adecuados son aquellos con base en los metales de transición late (LTM) del Grupo VIII por ejemplo compuestos que contienen metales de hierro, níquel, manganeso, rutenio, cobalto o paladio. Ejemplos de dichos compuestos se describen en el documento WO 98/27124 y el documento WO 99/12981 y se pueden ilustrar mediante $[2,6\text{-diaacetilpiridinabis}(2,6\text{-diisopropilanyl})FeCl_2]$, $2,6\text{-diaacetilpiridinabis}(2,4,6\text{-trimetilanyl})FeCl_2$ y $[2,6\text{-diaacetilpiridinabis}(2,6\text{-diisopropilanyl})CoCl_2]$.

35 Otros catalizadores incluyen derivados del Grupo IIIA, IVA o metales Lantánidos que están en estado de oxidación formal +2, +3 o +4. Los compuestos preferidos incluyen complejos de metal que contienen de 1 a 3 grupos de ligando aniónico o neutro que pueden ser grupos de ligando aniónico unidos a π cíclicos o no cíclicos. Ejemplos de dichos grupos de ligandos unidos a π son grupos dienilo cíclicos o no cíclicos, conjugados o no conjugados, grupos alilo, grupos boratabenceno, grupos fosfolo y areno. El término unido a π significa que el grupo ligando se une al metal al compartir los electrones a partir de un enlace π deslocalizado.

40 Cada átomo en el grupo unido a π deslocalizado se puede sustituir independientemente con un radical seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, hidrocarbilo, radiales metaloides sustituidos en donde el metaloide se selecciona del Grupo IVB de la Tabla Periódica. Se incluyen en el término "hidrocarbilo" radicales alquilo cíclicos, ramificados y rectos C1 - C20, radicales aromáticos C6 - C20, etc. Además dos o más de dichos radicales juntos pueden formar un sistema de anillo fusionado o estos pueden formar un metalociclo con el metal.

45

Ejemplos de grupos unidos a π deslocalizados, aniónicos adecuados incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, etc. así como también grupos fosfoles y boratabenceno.

Fosfoles son ligandos aniónicos que son fósforos que contienen análogos a los grupos ciclopentadienilo. Estos se conocen en la técnica y se describen en el documento WO 98/50392.

Los boratabencenos son ligandos aniónicos que son boro que contiene análogos para benceno. Estos se conocen en la técnica y se describen en Organometallics, 14, 1, 471 - 480 (1995).

- 5 El catalizador de polimerización preferido de la presente invención es un compuesto de ligando voluminoso también denominado como un complejo que contiene por lo menos uno de los grupos unidos a π deslocalizados mencionados anteriormente, en particular ligandos ciclopentadienilo. Dichos complejos metaloceno son aquellos con base en metales del Grupo IVA por ejemplo titanio, zirconio y hafnio.

Los complejos de metaloceno se pueden representar por la fórmula general:



en donde L es un ligando ciclopentadienilo, M es un metal del Grupo IVA, Q es un grupo saliente y x y n son dependientes del estado de oxidación del metal.

- 15 Normalmente el metal del Grupo IVA metal es titanio, zirconio o hafnio, x es 1 o 2 y típicamente los grupos salientes incluyen halógeno o hidrocarbilo. Los ligandos ciclopentadienilo se pueden sustituir por ejemplo mediante los grupos alquilo o alquenilo o pueden comprender un sistema de anillo fusionado tal como indenilo o fluorenilo.

Ejemplos de complejos de metaloceno adecuados se describen en los documentos EP 129368 y EP 206794. Dichos complejos no se pueden puentear por ejemplo dicloruro de bis(ciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis(pentametil)ciclopentadienilo, o se puede puentear por ejemplo dicloruro de etileno bis(indenil) zirconio o dicloruro dimetilsilil(indenil) zirconio.

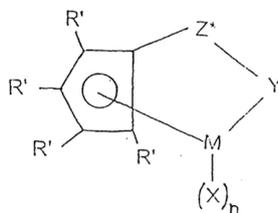
- 20 Otros complejos de bis(ciclopentadienil) metaloceno adecuados son aquellos complejos de bis(ciclopentadienil) dieno descritos en el documento WO 96/04290. Ejemplos de dichos complejos son bis(ciclopentadienil) zirconio (2.3-dimetil-1,3-butadieno) y etileno bis(indenil) zirconio 1,4-difenil butadieno.

- 25 Ejemplos de complejos monociclopentadienilo o monociclopentadienilo sustituidos adecuados para uso en la presente invención se describen en los documentos EP 416815, EP 418044, EP 420436 y EP 551277. Los complejos adecuados se pueden representar por la fórmula general:



- 30 en donde C_p es un grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido único opcionalmente unido covalentemente a M a través de un sustituyente, M es un metal del Grupo VIA en un modo de unión η^5 al grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, X en cada ocurrencia es hidruro o una unidad estructural seleccionada del grupo que consiste de halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo etc. tiene hasta 20 átomos no hidrógeno y los ligandos de base de Lewis neutros tiene hasta 20 átomos no hidrógeno o opcionalmente un X junto con C_p forma un metalociclo con M y n es dependiente de la valencia del metal.

Los complejos monociclopentadienilo particularmente preferidos tienen la fórmula:



- 35 en donde:-

R' en cada ocurrencia se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, dicho R' tiene hasta 20 átomos no hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (en donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente de los mismos conectado a las posiciones adyacentes del anillo ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo fusionado;

X es hidruro o una unidad estructural seleccionada del grupo que consiste de halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxilalquilo, amidoalquilo, siloxialquilo etc. tiene hasta 20 átomos no hidrógeno y los ligandos de base de Lewis neutros tiene hasta 20 átomos no hidrógeno,

Y es -O-, -S-, -NR*-, -PR*-,

5 M es hafnio, titanio o zirconio,

Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SIR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SIR*₂, o GeR*₂, en donde:

R* en cada ocurrencia es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, dicho

10 R* tiene hasta 10 átomos no hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillo., y

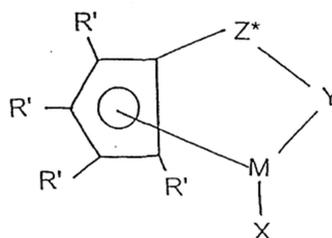
n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

Ejemplos de complejos monociclopentadienilo adecuados son dicloruro de (tert-butilamido) dimetil (tetrametil-η5-ciclopentadienil) silanotitanio y dicloruro de (2-metoxifenilamido) dimetil (tetrametil-η5-ciclopentadienil) silanotitanio.

15 Otros complejos monociclopentadienilo adecuados son aquellos que comprenden ligandos fosfinimina descritos en el documento WO 99/40125, el documento WO 00/05237, el documento WO 00/05238 y el documento WO 00/32653. Un ejemplo típico de dicho complejo es ciclopentadienil titanio [tri (butil terciario) fosfinimina] dicloruro.

Otro tipo del catalizador de polimerización adecuado para uso en la presente invención son complejos monociclopentadienilo que comprenden unidades estructurales heteroalilo tales como zirconio (ciclopentadienil) tris (dietilcarbamatos) como se describe en el documento US 5527752 y el documento WO 99/61486.

20 Los complejos de metalloceno particularmente preferidos para uso en la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención se pueden representar mediante la fórmula general:



en donde:-

25 R' en cada ocurrencia se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, dicho R' tiene hasta 20 átomos no hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (en donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente de los mismos conectado a las posiciones adyacentes del anillo ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo fusionado;

X es un grupo dieno unido η4 neutro que tiene hasta 30 átomos no hidrógeno, que forma un complejo π con M;

Y es -O-, -S-, -NR*-, -PR*-,

30 M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal + 2;

Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SIR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SIR*₂, o GeR*₂, en donde:

R* en cada ocurrencia es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, dicho

35 R* tiene hasta 10 átomos no hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillo.

Ejemplos de grupos X adecuados incluyen s-trans- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno, s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -2,4-hexadieno; s-trans- η^4 -1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno; s-trans- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno, dicho grupo s-cis dieno que forma un complejo π como se define aquí con el metal.

- 5 Más preferiblemente R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo, o fenilo o 2 grupos R' (excepto hidrógeno) se unen juntos, el grupo C₅R'₄ completo es por lo tanto, por ejemplo, un grupo indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, terahidrofluorenilo, o octahidrofluorenilo.

Los grupos Y altamente preferidos son grupos que contienen nitrógeno o fósforo que contiene un grupo que corresponde a la fórmula -N(R'')- o -P(R'')- en donde R'' es hidrocarbilo C₁₋₁₀.

- 10 Los complejos más preferidos son complejos amidosilana - o amidoalcanidiilo.

Los complejos más preferidos son aquellos en donde M es titanio.

Los complejos específicos adecuados para uso en la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención son aquellos descritos en el documento WO 95/00526 y se incorporan aquí como referencia.

- 15 Un complejo particularmente preferido para uso en la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención es (t-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetil silanotitanio - η^4 -1.3 -pentadieno.

La carga (metal de transición) en los catalizadores soportados de la presente invención está normalmente en el rango de 0.1 mmol/g a 1 mmol/g.

Así de acuerdo con una realización preferida de la presente invención se proporciona un sistema del catalizador de metalloceno soportado preparado mediante un método que comprende las siguientes etapas:

- 20 (i) agregar un cocatalizador a un soporte poroso,
 (ii) mezclar un complejo de metalloceno con un monómero polimerizable, y
 (iii) poner en contacto los componentes juntos que resultan de las etapas (i) y (ii).

Los co-catalizadores adecuados para uso en el método de la presente invención son aquellos normalmente utilizados con los catalizadores de polimerización mencionados anteriormente.

- 25 Estos incluyen aluminóxanos tales como metil aluminóxano (MAO), boranos tales como tris(pentafluorofenil) borano y boratos.

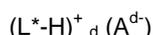
- 30 Los aluminóxanos se conocen bien en la técnica y comprenden preferiblemente aluminóxanos alquilo cíclicos y/o lineales oligoméricos. Los aluminóxanos se pueden preparar en un número de formas y preferiblemente se preparan al poner en contacto agua y un compuesto trialquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio, en un medio orgánico adecuado tal como benceno o un hidrocarburo alifático.

Un aluminóxano preferido es metil aluminóxano (MAO).

Otros cocatalizadores adecuados son compuestos de organoboro en particular compuestos de triarilboro. Un compuesto triarilboro particularmente preferido es tris(pentafluorofenil) borano.

- 35 Otros compuestos adecuados como cocatalizadores son compuestos que comprenden un catión y un anión. El catión es normalmente un ácido de Bronsted capaz de donar un protón y el anión es normalmente una especie voluminosa no coordinada compatible capaz de estabilizar el catión.

Dichos co-catalizadores se pueden representar por la fórmula:



en donde

- 40 L* es una base de Lewis neutra

$(L^*-H)^+$ es un ácido de Bronsted

A^d es un anión compatible no coordinado que tiene una carga de d^- , y

d es un entero de 1 a 3.

5 El catión del compuesto iónico se puede seleccionar del grupo que consiste de cationes ácidos, cationes carbonio, cationes sililio, cationes oxonio, cationes organometálicos y agentes oxidantes catiónicos.

Los cationes adecuadamente preferidos incluyen cationes de amonio sustituidos con trihidrocarbilo por ejemplo trietilamonio, tripropilamonio, tri(n-butil)amonio y similares. También son adecuados los cationes N,N-dialquilanilinio tales como cationes de N,N-dimetilanilinio.

10 Los compuestos iónicos preferidos utilizados como co-catalizadores son aquellos en donde el catión del compuesto iónico comprende una sal de amonio sustituida por hidrocarbilo y el anión comprende un borato sustituido por arilo.

Los boratos típicos adecuados como compuestos iónicos incluyen:

trietilamonio tetrafenilborato

trietilamonio tetrafenilborato,

tripropilamonio tetrafenilborato,

15 tri(n-butil)amonio tetrafenilborato,

tri(t-butil)amonio tetrafenilborato,

N,N-dimetilanilinio tetrafenilborato,

N,N-dietilanilinio tetrafenilborato,

trimetilamonio tetrakis(pentafluorofenil) borato,

20 trietilamonio tetrakis(pentafluorofenil) borato,

tripropilamonio tetrakis(pentafluorofenil) borato,

tri(n-butil)amonio tetrakis(pentafluorofenil) borato,

N,N-dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil) borato,

N,N-dietilanilinio tetrakis(pentafluorofenil) borato.

25 Un tipo preferido del co-catalizador adecuado para uso con el complejo de metallocenos de la presente invención comprende compuesto iónicos que comprenden un catión y un anión en donde el anión tiene por lo menos un sustituyente que comprende una unidad estructural que tiene un hidrógeno activo.

Los co-catalizadores adecuados de este tipo se describen en el documento WO 98/27119 cuyas porciones relevantes se incorporan aquí como referencia.

30 Ejemplos de este tipo de anión incluyen:

trifenil(hidroxifenil) borato

tri (p-tolil)(hidroxifenil) borato

tris (pentafluorofenil)(hidroxifenil) borato

tris (pentafluorofenil)(4-hidroxifenil) borato

Ejemplos de cationes adecuados para este tipo de co-catalizador incluyen trietilamonio, triisopropilamonio, dietilmetilamonio, dibutiletilamonio y similares.

5 Son particularmente adecuados aquellos cationes que tienen cadenas alquilo más largas tales como dihexildecilmetilamonio, dioctadecilmetilamonio, ditetradecilmetilamonio, bis(alquilo de cebo hidrogenado) metilamonio y similares.

Los cocatalizadores particularmente preferidos de este tipo son alquilamonio tris(pentafluorofenil) 4-(hidroxifenil) boratos. Un co-catalizador particularmente preferido es bis(alquilo de cebo hidrogenado) metil amonio tris (pentafluorofenil) (4- hidroxifenil) borato.

10 Con respecto a este tipo de co-catalizador, un compuesto preferido es el producto de reacción de un alquilamonio tris (pentafluorofenil)-4-(hidroxifenil) borato y un compuesto organometálico, por ejemplo trietilaluminio.

El metal preferido con respecto al compuesto organometálico es aluminio y el metal preferido para el activador iónico es boro por lo que la relación molar de Al/B es menor de 2 Y es preferiblemente menor de 1 y más preferiblemente en el rango de 0.3 a 0.8.

15 En un método preferido de acuerdo con la presente invención la relación molar del complejo de metalloceno al co-catalizador empleado en el método de la presente invención puede estar en el rango de 1:10000 a 100:1. Un rango preferido es de 1: 5000 a 10:1 y más preferido de 1:10 a 10:1.

Los sistemas de catalizador soportado de la presente invención son más adecuados para la operación en procesos que emplean normalmente catalizadores de polimerización soportados.

20 Los catalizadores soportados de la presente invención pueden ser adecuados para la polimerización de monómeros de olefina seleccionados de (a) etileno, (b) propileno (c) mezclas de etileno y propileno y (d) mezclas de (a), (b) o (c) con una o más de otras olefinas alfa.

25 Así de acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona un proceso para la polimerización de monómeros de olefina seleccionados de (a) etileno, (b) propileno (c) mezclas de etileno y propileno y (d) mezclas de (a), (b) o (c) con una o más de otras olefinas alfa, dicho proceso se realiza en la presencia de un sistema de catalizador de polimerización soportado como se describió aquí anteriormente.

Los sistemas soportados de la presente invención sin embargo son más adecuados para uso en procesos de fase de gas o de suspensión.

30 Un proceso de suspensión normalmente utiliza un diluyente de hidrocarburo inerte y temperaturas de aproximadamente 0°C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura en la que el polímero resultante se vuelve sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Los diluyentes adecuados incluyen tolueno o alcanos tales como hexano, propano o isobutano. Las temperaturas preferidas son de aproximadamente 30° C hasta aproximadamente 200° C pero preferiblemente de aproximadamente 60° C a 100° C. Se utilizan ampliamente reactores de circulación en procesos de polimerización de suspensión.

35 Los procesos de la fase de gas para la polimerización de las olefinas, especialmente para la homopolimerización y la copolimerización de etileno y olefinas α por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno se conocen bien en la técnica.

Las condiciones de operación típicas para la fase de gas son de 20°C a 100°C y más preferiblemente de 40°C a 85°C con presiones desde subatmosférica a 100 bar.

40 Los procesos de fase de gas particularmente preferidos son aquellos que operan en un lecho fluidizado. Ejemplos de dichos procesos se describen en los documentos EP 89691 y EP 699213 el último es un proceso particularmente preferido para uso con los catalizadores soportados de la presente invención.

Los procesos de polimerización particularmente preferidos son aquellos que comprenden la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno y olefinas α que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.

45 Así de acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona un proceso para la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno y olefinas α que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, dicho proceso se realiza en el presente sistema de catalizador soportado como se describió aquí anteriormente.

Las olefinas α preferidas son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

Los catalizadores soportados preparados de acuerdo con la presente invención también pueden ser adecuados para la preparación de otros polímeros por ejemplo polipropileno, poliestireno, etc.

5 Mediante el uso del método de la presente invención se produce un polvo de flujo libre que puede tener normalmente un tamaño de partícula similar para el material de soporte poroso de partida. Los catalizadores soportados resultantes son estables a temperatura ambiente durante periodos extendidos y exhiben un perfil cinético menos desactivante que los catalizadores similares preparados sin la incorporación de un monómero polimerizable.

La presente invención se ilustrará adicionalmente con referencia a los ejemplos que acompañan.

Abreviaturas

TEA trietilaluminio

10 Compuesto iónico A $[N(H)Me(C_{18-22}H_{37-45})_2][B(C_6F_5)_3(p-OHC_6H_4)]$

Complejo A $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3\text{-pentadieno})$

Ejemplo 1

15 A 10 Kg de sílice Grace-Davison 948 (previamente calcinado a 250°C durante 5 horas) en 110 litros de hexano se agrega 36 litros de 0.5 mol Al/litro de TEA en hexano. Después de 1 hora de agitación a 30°C el sílice se lava con 130 litros de hexano y se seca bajo vacío. Se encuentra que la concentración de aluminio en el sólido es 1.36 mmol/g.

Ejemplo 2

20 A 4.77 ml (0.33 mmol) de una solución de tolueno del Compuesto iónico A (9.1 % en peso) se agrega 0.795 ml (0.199 mmol) de una solución de tolueno del TEA ([Al]=0.25 mol/l). Esta solución luego se agrega a 3.0 g de sílice tratado con TEA (Grace 948, [Al]= 1.36 mmol/g) y la mezcla se agita bien hasta que no son visibles los grumos y se deja reposar durante 30 min.

A 2.73 ml de 1-hexeno (relación molar 1-hexeno/Ti ~ 70) se agrega 1.86 ml (0.31 mmol) de una solución de heptano del Complejo A (8.58 % en peso) y la mezcla luego se agrega al soporte anterior. La mezcla se agita bien durante 30 min y finalmente se seca bajo vacío. Se obtiene un polvo verde de flujo libre

25 [Al] = 0.79 mmol/g

[Ti] = 53 mmol/g

Ejemplo 3

30 A 4.77 ml (0.33 mmol) de una solución de tolueno del Compuesto iónico A (9.1 % en peso) se agrega 0.795 ml (0.199 mmol) de una solución de tolueno de TEA ([Al]=0.25 mol/l). Esta solución luego se agrega a 3.0 g de sílice tratado con TEA (Grace 948, [Al]= 1.36 mmol/g) y la mezcla se agita bien hasta que no son visibles los grumos y se deja reposar durante 30 min.

35 A 2.73 ml de 1-hexeno (relación molar 1-hexeno/Ti ~ 70) se agrega 1.86 ml (0.31 mmol) de una solución de heptano del Complejo A (8.58 % en peso) y la mezcla se deja reposar durante 1 hora antes de ser agregado al soporte anterior. La mezcla se agita bien durante 30 min y finalmente se seca bajo vacío. Se obtiene un polvo verde de flujo libre

[Al]=0.83 mmol/g

[Ti]= 55 mmol/g

Ejemplo 4

40 A 2.42 ml (0.18 mmol) de una solución de tolueno del Compuesto iónico A (9.7 % en peso) se agrega 0.43 ml (0.108 mmol) de una solución de tolueno del TEA ([Al]=0.25 mol/l). Esta solución luego se agrega a 3.0 g de sílice tratado con TEA (Grace 948, [Al]= 1.36 mmol/g) y la mezcla se agita bien hasta que no son visibles los grumos y se deja reposar durante 30 min.

A 0.72 ml de 1-hexeno (relación molar 1-hexeno/Ti ~ 34) se agrega 1.0 ml (0.167 mmol) de una solución de heptano del Complejo A (8.58% en peso) y la mezcla se deja reposar durante 1 hora antes de ser agregado al soporte anterior. La mezcla se agita bien durante 30 min y finalmente se seca bajo vacío. Se obtiene un polvo verde de flujo libre

5 [Al]= 1.08 mmol/g

[Ti]= 46 mmol/g

Ejemplo 5

10 A 2.44 ml (0.18 mmol) de una solución de tolueno del Compuesto iónico A (9.7 % en peso) se agrega 0.0.8 ml (0.2 mmol) de una solución de tolueno del TEA ([Al]=0.25 mol/l). Esta solución luego se agrega a 3.0 g de sílice tratado con TEA (Grace 948, [Al]= 1.36 mmol/g) y la mezcla se agita bien hasta que no son visibles los grumos y se deja reposar durante 30 min.

A 0.75 ml de 1-hexeno (relación molar 1-hexeno/Ti ~ 34) se agrega 1.01 ml (0.169 mmol) de una solución de heptano del Complejo A (8.58% en peso) y la mezcla luego se agrega al soporte anterior. La mezcla se agita bien durante 30 min y finalmente se seca bajo vacío. Se obtiene un polvo verde de flujo libre.

15 [Al]= 1.11 mmol/g

[Ti]= 46 mmol/g

Ejemplo 6

Series de polimerización

20 El catalizador de soporte preparado en los Ejemplos 2-5 se prueba para la copolimerización de etileno-1-hexeno utilizando el siguiente procedimiento:

25 Se purga un autoclave de acero inoxidable termoestático de doble chaqueta de 2.5 l con nitrógeno a 70° C durante por lo menos una hora. Se introducen 236 g de gránulos PE previamente secos bajo vacío a 80°C durante 12 horas y el reactor luego se purga tres veces con nitrógeno (7 bar a presión atmosférica). Se agrega ~0.13 g de sílice tratado con TEA (1.5 mmol TEA/g) bajo presión y se recogen las impurezas durante por lo menos 15 minutos bajo agitación. La fase de gas luego se compone (adición de etileno, 1-hexeno y hidrógeno) y se inyecta una mezcla de catalizador soportado (~0.1 g) y sílice/TEA (~0.1 g). Se mantienen una presión constante de etileno y una relación de presión constante de etileno/co-monómero durante la serie. La serie se termina al ventilar el reactor y luego se purga el reactor 3 veces con nitrógeno. El polvo PE producido durante la serie luego se separa del lecho de semilla PE mediante tamizado simple. Las condiciones típicas son como sigue:

30 - PC2: 6.5b

- C6/C2 (% vol)=~0.46

- H2/C2 (% vol)= ~0.25

- T°= 70 °C

- catalizador agregado: ~100 mg

35 - duración de serie: 2h

Catalizador	Actividad promedio (2h)	Actividad a 1h
	(g/g.h.bar)	(g/g.h.bar)

ES 2 391 973 T3

Ejemplo 2	60	78
-----------	----	----

(continuación)

Catalizador	Actividad promedio (2h)	Actividad a 1h
	(g/g.h.bar)	(g/g.h.bar)
Ejemplo 3	58	73
Ejemplo 4	60	79
Ejemplo 5	61	78

5 Estos ejemplos muestran claramente que premezclar el complejo de titanio con 1-hexeno antes de la adición al soporte genera sistemas de catalizador altamente activos para la polimerización de etileno con un perfil de reducción de actividad lenta. No se observa aglomeración de las partículas de catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de catalizador de polimerización soportado preparado mediante un método que comprende las siguientes etapas:

(i) agregar un cocatalizador a un soporte poroso,

5 (ii) mezclar un catalizador de polimerización con un monómero polimerizable, y

(iii) poner en contacto los componentes juntos que resultan de las etapas (i) y (ii)

en donde la relación del monómero polimerizable al catalizador de polimerización está en el rango de 1:1 a 250:1.

2. Un sistema de catalizador de polimerización soportado de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el soporte poroso es un óxido de metal inorgánico.

10 3. Un sistema de catalizador de polimerización soportado de acuerdo con la reivindicación 2 en donde el óxido de metal inorgánico es sílice.

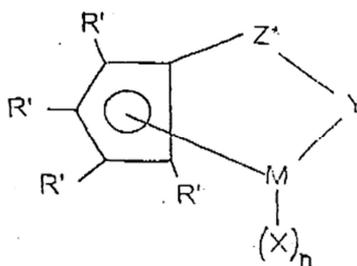
4. Un sistema de catalizador de polimerización soportado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el monómero polimerizable tiene 2 a 10 átomos de carbono.

15 5. Un sistema de catalizador de polimerización soportado de acuerdo con la reivindicación 4 en donde el monómero es 1-hexeno.

6. Un sistema de catalizador de polimerización soportado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el catalizador de polimerización es un compuesto del metal de transición.

7. Un sistema de catalizador de polimerización soportado de acuerdo con la reivindicación 6 en donde el compuesto del metal de transición es un metaloceno.

20 8. Un sistema de catalizador de polimerización soportado de acuerdo con la reivindicación 7 en donde el metaloceno tiene la fórmula



en donde:-

25 R' en cada ocurrencia se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, dicho R' tiene hasta 20 átomos no hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (en donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente de los mismos conectado a las posiciones adyacentes del anillo ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo fusionado;

30 X es hidruro o una unidad estructural seleccionada del grupo que consiste de halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo etc. tiene hasta 20 átomos no hidrógeno y los ligandos de base de Lewis neutros tienen hasta 20 átomos no hidrógeno,

Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*-,

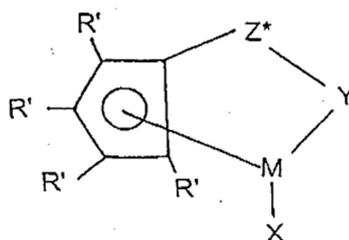
M es hafnio, titanio o zirconio,

Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, o GeR*₂, en donde:

R* en cada ocurrencia es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, dicho

R* tiene hasta 10 átomos no hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillo, y n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

- 5 9. Un sistema de catalizador de polimerización soportado de acuerdo con la reivindicación 7 en donde el metaloceno tiene la fórmula



en donde:-

- 10 R¹ en cada ocurrencia se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, dicho R' tiene hasta 20 átomos no hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (en donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente de los mismos conectado a las posiciones adyacentes del anillo ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo fusionado;

X es un grupo dieno unido η⁴ neutro que tiene hasta 30 átomos no hidrógeno, que forma un complejo π con M;

Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*-,

- 15 M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal + 2;

Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, o GeR*₂, en donde:

R* en cada ocurrencia es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, dicho

- 20 R* tiene hasta 10 átomos no hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillo.

10. Un sistema de catalizador de polimerización soportado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el cocatalizador es un aluminoxano, borano o borato.

11. Un sistema de catalizador de polimerización soportado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el cocatalizador tiene la fórmula

- 25 $(L^*-H)^+_d (A^{d-})$

en donde

L* es una base de Lewis neutra

(L*-H)⁺_d es un ácido de Bronsted

A^{d-} es un anión compatible no coordinado que tiene una carga de d⁻, y

- 30 d es un entero de 1 a 3.

12. Un sistema de catalizador de polimerización soportado de acuerdo con la reivindicación 11 en donde el cocatalizador comprende un catión y un anión en donde el anión tiene por lo menos un sustituyente que comprende una unidad estructural que tiene un hidrógeno activo.

13. Un proceso para la polimerización de monómeros de olefina seleccionados de (a) etileno, (b) propileno (c) mezclas de etileno y propileno y (d) mezclas de (a), (b) o (c) con una o más de otras olefinas alfa, dicho proceso se realiza en la presencia de un sistema de catalizador de polimerización soportado como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 5 14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13 para la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno y olefinas α que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, dicho proceso se realiza bajo condiciones de polimerización en la presencia de un sistema de catalizador de polimerización como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 12.
15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en donde la olefina α es 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno.
- 10 16. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 se realiza en la fase de gas o de suspensión.
17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 16 se realiza en un reactor de fase de gas de lecho fluidizado.
18. Un sistema de catalizador de polimerización soportado de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la relación del monómero polimerizable al catalizador de polimerización está en el rango de 20:1 a 80:1.