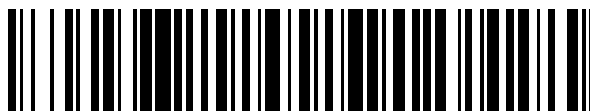


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 241**

51 Int. Cl.:

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2005 E 05785123 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 1778738**

54 Título: **Catalizadores de bis(hidroxiarilariloxilo) soportados para la fabricación de polímeros**

30 Prioridad:

09.08.2004 US 600091 P

01.12.2004 US 632100 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.08.2014

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (100.0%)

2040 Dow Center

Midland, MI 48674 , US

72 Inventor/es:

CARNAHAN, EDMUND, M.;

DEVORE, DAVID, D.;

GODZIELA, GREGORY, M.;

VOSEJPKA, PAUL, C.;

WAGNER, BURKHARD, ERIC y

COALTER, JOSEPH. N., III

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 483 241 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).

DESCRIPCION

Catalizadores de bis(hidroxiarilariloxilo) soportados para la fabricación de polímeros

Antecedentes de la invención

- 5 La presente invención se refiere a catalizadores de polimerización de olefinas soportados y a un procedimiento para preparar poli(propileno) y otros polímeros olefínicos a partir del mismo. Los polímeros resultantes son comercialmente muy conocidos y pueden emplearse de forma útil en la preparación de artículos sólidos tales como moldes, películas, láminas y objetos de espuma mediante moldeo, extrusión u otros procedimientos. Los productos resultantes incluyen componentes para automóviles, tales como parachoques, materiales para empaquetado, y otras aplicaciones.
- 10 En los documentos US-A-2004/0005984, US-A-2004/0010103 y US-A-2004/0014950 (equivalentes a WO03/091262) se describieron ciertos complejos dadores bis(bifenilfenol) de metales de transición para usar como componentes de catalizadores de polimerización de olefinas. En los párrafos 0120 de cada publicación se enseñó el uso de soportes tales como sílice o alúmina para preparar versiones heterogéneas de tales complejos metálicos.
- 15 A pesar del avance en la técnica ocasionado por los anteriores complejos metálicos que incluyen sus versiones soportadas, el uso de sílice o alúmina en sus muchas formas para preparar tales complejos metálicos y catalizadores soportados ha resultado ser problemático. En particular, previamente no se ha conseguido soportar el complejo metálico sobre el soporte inerte de manera que se evite la posterior pérdida prematura del soporte en un reactor de polimerización. Además, ha resultado ser difícil soportar los complejos metálicos y composiciones catalizadoras que comprenden los mismos de manera que se evite pérdida de actividad de polimerización. Por otro
- 20 lado, y sorprendentemente, también se ha determinado que soportar los anteriores complejos metálicos y composiciones catalizadoras que comprenden los mismos según métodos de la técnica anterior puede dar como resultado composiciones catalizadoras soportadas que son demasiado activas, que conducen a la producción localizada de calor en exceso y fusión de partículas poliméricas, dando así como resultado la formación de grumos o trozos y mala operatividad del reactor.
- 25 En vista de las anteriores dificultades en la operatividad del reactor y propiedades poliméricas, los presentes inventores han realizado diligentes esfuerzos para proporcionar mejores complejos metálicos y catalizadores soportados de los tipos anteriores que proporcionan mejor operatividad del reactor de polimerización, especialmente reactores en fase gaseosa, y mejores propiedades poliméricas.

Sumario de la invención

- 30 Según la presente invención, se proporciona ahora una composición catalizadora heterogénea soportada para usar en la polimerización de monómeros polimerizables por adición para formar polímeros de alto peso molecular, que comprende:
1. un sustrato que comprende una sílice sólida en partículas, de gran superficie específica, modificada superficialmente por tratamiento con un compuesto organoaluminico,
 - 35 2. un complejo bis(hidroxiarilariloxilo) de metal del Grupo 4 de fórmula I como se define de aquí en adelante; y opcionalmente
 3. un cocatalizador activador para el complejo metálico.

- 40 La presente invención proporciona también un procedimiento para preparar polímeros de alto peso molecular de uno o más monómeros polimerizables por adición, especialmente propileno, 2-metil-4-buteno, y mezclas de etileno con una o más α -olefinas(C₃-C₈), especialmente propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 2-metil-4-buteno, o 1-octeno, que comprende poner en contacto uno o más monómeros, polimerizables por adición bajo condiciones de polimerización de adición, con una composición catalizadora de la invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es la estructura del complejo metálico usado para preparar el catalizador soportado del Ejemplo 1.

Descripción detallada de la invención

- Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria deberán remitirse a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. También, cualquier referencia a un grupo o grupos será al grupo o grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para numerar los grupos.
- 50 El término "comprende" y sus derivados no pretende excluir la presencia de cualquier otro componente, etapa o procedimiento, tanto si se han descrito en la presente memoria como si no. Para evitar cualquier duda, todas las

composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso del término "comprende" pueden incluir cualquier otro aditivo, adyuvante o compuesto, tanto si es polimérico como si tiene otra forma, a menos que se indique lo contrario. La expresión "consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se indique o enumere específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

El término "polímero" incluye tanto homopolímeros, es decir, polímeros preparados a partir de un único compuesto reactivo, como copolímeros, es decir, polímeros preparados mediante la reacción de al menos dos compuestos monoméricos reactivos formadores de polímeros. Más específicamente, el término "poli(propileno)" incluye homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno y una o más olefinas, con la condición de que si el comonomero comprende etileno, al menos 60 por ciento de las unidades poliméricas deben derivar de propileno, es decir, un grupo etileno metil-sustituido. El término "cristalino", si se utiliza, se refiere a un polímero que presenta un diagrama de difracción de rayos X a 25 °C y posee una transición de primer orden o punto de fusión cristalino (T_m). El término se puede usar de forma indistinta con el término "semicristalino". El término "partícula" se refiere a fragmentos poliméricos irregulares de forma aproximadamente esférica o a sus aglomerados producidos directamente a partir de un procedimiento de polimerización en fase gaseosa y que tienen un tamaño medio de sección transversal máxima de 5 mm, preferiblemente 3 mm.

Los polímeros preparados según la invención incluyen especialmente copolímeros de propileno y etileno, que contienen al menos 90 por ciento en peso de propileno polimerizado, y preferiblemente poseen una distribución estrecha de pesos moleculares, es decir, Mw/Mn es 3,0 o menos, preferiblemente 2,8 o menos. Además, se caracterizan por alta cristalinidad, especialmente una T_m de al menos 155 °C, más preferiblemente al menos 160 °C. Idealmente, los polímeros están en forma de partículas que son adecuadas en la preparación de fibras y películas, especialmente películas empaquetadoras que tienen mejores propiedades de termosellado y alta transparencia o claridad.

El sustrato de sílice está modificado superficialmente, como se explica en lo sucesivo. Preferiblemente la sílice tiene una superficie específica, determinada por porosimetría de nitrógeno usando el método B.E.T., de 10 a 1000 m²/g, y preferiblemente de 100 a 600 m²/g. El volumen de poro de la sílice así como de la composición catalizadora resultante, determinado por adsorción de nitrógeno, es típicamente de hasta 5 cm³/g, convenientemente entre 0,1 y 3 cm³/g, preferiblemente de 0,2 a 2 cm³/g. El tamaño medio de partícula se elige para adecuarlo a la aplicación deseada, como se explica en lo sucesivo, y normalmente es de 0,1 a 500 µm, preferiblemente de 1 a 200 µm, más preferiblemente 10 100 µm.

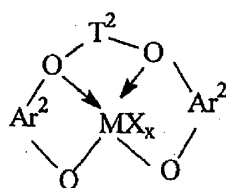
La sílice puede estar en forma granular, en aglomerados, en glóbulos, o en cualquier otra forma física. Los materiales adecuados incluyen sílices disponibles de Grace Davison (división de W.R. Grace & Co.) con los nombres SD 3216.30, Davison Syloid TM245, Davison 948, Davison 952, y Davison 955, de Ineos Silicas, Inc. con los nombres Ineos 70 y 757, de Cabot Corporation con el nombre CabosilTM, y de Degussa AG con el nombre Aerosil TM812.

La sílice preferiblemente se deshidrata o seca, calentando o calcinando en presencia o ausencia de aire o bajo una atmósfera inerte, como se conoce bien en la técnica, para separar agua, oxígeno, dióxido de carbono, u otras moléculas adsorbidas físicamente. Sin embargo, alternativamente en una realización la sílice puede contener inicialmente pequeñas cantidades de agua, hasta 20 por ciento en peso, que se hace reaccionar cuidadosamente con un compuesto modificador de la superficie según la presente invención. Tratamientos térmicos, si se utilizan, son calentamiento a 100°C a 1000°C, preferiblemente a 200°C a 850°C. Se prefiere el uso de una atmósfera inerte o bajo presión reducida. Normalmente, este tratamiento se realiza durante 10 minutos a 72 horas, preferiblemente de 0,5 horas a 24 horas.

La sílice se trata después con un compuesto organoaluminico. Los compuestos organoaluminicos adecuados incluyen los bien conocidos trihidrocarbilaruminios, tales como trialkilaluminios, especialmente trimetilaluminio, trietilaluminio, y triisobutilaluminio; compuestos de trihalohidrocarbilaruminio, tales como tris(pentafluorofenil)aluminio; y compuestos organoaluminicos que contienen oxígeno, tales como alumoxanos. El producto resultante se dice en la presente memoria que es de "superficie modificada".

Los alumoxanos adecuados para tratamiento de los soportes de sílice incluyen en la presente memoria alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano, y alumoxanos poliméricos u oligoméricos modificados con ácidos de Lewis neutros, tales como alquilalumoxanos modificados por adición de un compuesto del Grupo 13 sustituido con hidrocarbilo (C₁-C₃₀), especialmente un compuesto de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro, o un derivado suyo halogenado (incluyendo perhalogenado), que tiene de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente un compuesto trialkilaluminico, un compuesto tri(aryl)boro perfluorado, o un compuesto tri(aryl)aluminico perfluorado. Los ejemplos incluyen metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio o tri-n-butilaluminio, a veces denominado metilalumoxano modificado o MMAO. El alumoxano más preferido para tratamiento del soporte de sílice es metalumoxano o metalumoxano modificado con trialkilaluminio. Los alumoxanos son modificadores de superficie preferidos para usar en la presente invención debido al hecho de que pueden servir también como activador o una parte del activador para el complejo metálico.

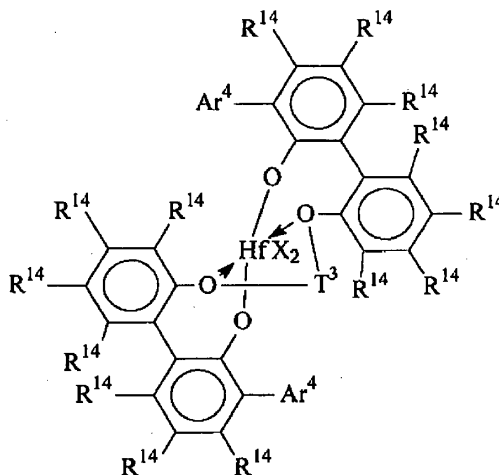
- 5 La sílice se trata con el compuesto modificador de superficie poniendo en contacto una disolución o dispersión del mismo con la sílice, opcionalmente a una temperatura elevada, en ausencia considerable de sustancias interferentes tales como oxígeno, agua u otros compuestos polares. El compuesto organometálico idealmente se disuelve o dispersa en un líquido inerte tal como un hidrocarburo, y la sílice se sumerge, se reviste, se atomiza o si no se pone en contacto con la disolución o dispersión durante un periodo de contacto apropiado de un minuto a varios días. El sólido resultante se puede recuperar y desvolatilizar o enjuagar con un diluyente inerte, especialmente un hidrocarburo alifático para separar el compuesto modificador de superficie en exceso, si se desea, antes de usar. Normalmente la cantidad de compuesto modificador de superficie usado con respecto a la sílice es suficiente para proporcionar una concentración de 0,1 a 50 μ moles por g de sílice, preferiblemente de 1 a 10 μ moles/g. La cantidad de compuesto modificador de superficie utilizado es idealmente suficiente para reaccionar con hidróxido disponible u otros sitios de bases de Lewis de la sílice sobre la superficie del soporte sin depositar una cantidad significativa de material que es capaz de separarse por contacto con un hidrocarburo alifático líquido. Idealmente no más del 10 por ciento, preferiblemente no más del 5 por ciento, y lo más preferiblemente no más del 1 por ciento del soporte con superficie modificada se separa por contacto con hexano a 25 °C durante 15 minutos.
- 10
- 15 Los complejos metálicos de ligandos bis(hidroxiarilariloxilo) para usar en la presente invención son derivados metálicos del Grupo 4, especialmente derivados de hafnio de compuestos bis(hidroxiarilariloxilo) de la fórmula (I):



en donde:

- 20 T^2 es un grupo puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar hidrógenos, preferiblemente un grupo alquileo(C_3 - C_6) sustituido o no sustituido; y
- Ar^2 independientemente en cada caso es un grupo arileno o grupo arileno alquil- o aril-sustituido de 6 a 20 átomos distintos del hidrógeno;
- M es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio;
- X independientemente en cada caso es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico;
- 25 x es un número de 1 a 5 que indica el número de tales grupos X; y
- los enlaces e interacciones donantes de electrones en esta y todas las otras fórmulas representadas en esta memoria están indicados por líneas y flechas, respectivamente.

Los ejemplos preferidos de complejos metálicos de la fórmula (I) corresponden a la fórmula:



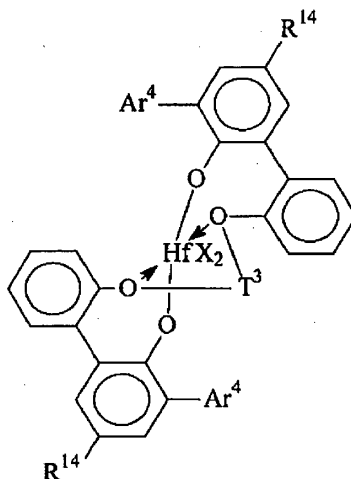
- 30 en donde Ar^4 es arilo(C_6 - C_{20}) o derivados suyos inertemente sustituidos, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, o antracén-5-ilo, y
- T^3 independientemente de cada caso es alquileo(C_3 - C_6) o un derivado suyo inertemente sustituido;

R^{14} independientemente en cada caso es hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos sin contar hidrógenos; y

X, independientemente en cada caso es halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o 2 grupos X conjuntamente son un derivado divalente de los anteriores grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo.

5

Son especialmente preferidos compuestos de la fórmula:



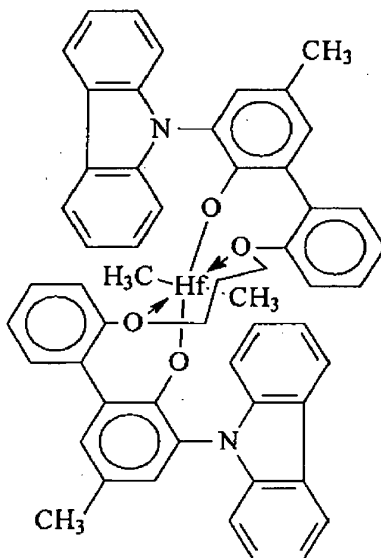
en donde Ar^4 es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, o antracen-5-ilo,

R^{14} es hidrógeno, halógeno, o alquilo(C_1 - C_4), especialmente metilo

10 T^3 es propan-1,3-diilo o butan-1,4-diilo, y

X es cloro, metilo o bencilo.

Un complejo metálico muy preferido de fórmula (I) corresponde a la fórmula:



15 Los anteriores complejos de bis(hidroxiarilariloxilo) se preparan convenientemente por metalación estándar y procedimientos de intercambio de ligandos que implican una fuente del metal del Grupo 4 y la fuente de bis(hidroxiarilariloxilo) neutro como se describe en las enseñanzas del documento US-A-2004/0005984.

Los complejos metálicos se hacen catalíticamente activos por combinación con un cocatalizador, tal como un cocatalizador formador de cationes, u otro cocatalizador adecuadamente usado con complejos de metales de transición de polimerización de olefinas. Los cocatalizadores formadores de cationes adecuados para usar en la

20

5 hidrocabilo, C₁-C₃₀), especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y sus derivados halogenados (incluyendo perhalogenados), que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocabilo o hidrocabilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados, y lo más especialmente
 10 tris(pentafluorofenil)boro; compuestos formadores de iones no coordinantes, compatibles y no poliméricos (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones de oxidación), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones no coordinantes compatibles o sales de ferrocenio, plomo o plata de aniones no coordinantes compatibles; compuestos organoaluminóxido poliméricos u oligoméricos lineales o cíclicos; y combinaciones de los cocatalizadores y técnicas anteriores. Se han descrito previamente los cocatalizadores activadores y técnicas de activación anteriores con relación a diferentes complejos metálicos para
 15 polimerizaciones de olefinas en las siguientes referencias: EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, US-A-5.321.106, US-A-5.721.185, US-A-5.350.723, US-A-5.425.872, US-A-5.625.087, US-A-5.883.204, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512, WO 99/15534 y WO99/42467.

Las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialkilaluminio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo y compuestos de tri(hidrocarbilo)boro halogenados que
 15 tienen de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocabilo, especialmente tris(pentafluorofenil)boro, con un compuesto salino formador de iones, no polimérico, compatible, no coordinante, combinaciones adicionales de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)boro, con un alumoxano polimérico u oligomérico se pueden usar
 20 como cocatalizadores de activación. Relaciones molares preferidas de complejo metálico:tris(pentafluorofenil)boro:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:20, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Los compuestos formadores de cationes adecuados útiles como cocatalizadores en una realización de la presente invención comprenden un catión que es un ácido de Brønsted capaz de donar un protón, y un anión A⁻ no coordinante compatible. Como se usa en esta memoria, la expresión "no coordinante" significa un anión o sustancia que no coordina con el complejo precursor que contiene el metal de transición y el derivado catalítico derivado del mismo, o que sólo está coordinado débilmente a tales complejos, por lo que permanece suficientemente lábil como
 25 para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que, cuando funciona como un anión de equilibrio de carga en un complejo metálico catiónico, no transfiere un sustituyente aniónico o un fragmento del mismo a dicho catión, formando de esta manera complejos neutros. Los "aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta la neutralidad cuando se descompone el complejo formado inicialmente y no interfieren con la posterior polimerización deseada u otros usos del complejo.

Son aniones preferidos los que contienen un solo complejo de coordinación que comprende un núcleo de metal o metaloide portador de carga, siendo dicho anión capaz de equilibrar la carga de la especie catalítica activa (el catión metálico) que puede formarse cuando se combinan los dos componentes. Además, dicho anión debe ser suficientemente lábil como para ser desplazado por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente
 35 insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Tales metales incluyen aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen boro, fósforo, y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un solo átomo de metal o metaloide son, por supuesto, bien conocidos, y muchos, particularmente los compuestos que contienen un solo átomo de boro en la parte aniónica, están disponibles comercialmente.

40 Preferiblemente, tales cocatalizadores se pueden representar por la siguiente fórmula general:

$(L^*-H)_g^+ (A)^{g-}$, en donde:

L* es una base de Lewis neutra;

$(L^*-H)^+$ es un ácido de Bronsted conjugado de L*;

A^{g-} es un anión compatible no coordinante que tiene una carga g-, y

45 g es un número entero de 1 a 3.

Más preferiblemente A^{g-} corresponde a la fórmula: $[M^*Q_4]^-$; en donde:

M' es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3; y

50 Q, independientemente en cada caso, se selecciona entre hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocabilo, hidrocabiloóxido, y radicales hidrocabilo halo-sustituídos, hidrocabiloxi halo-sustituídos y sililhidrocabilo halo-sustituídos (incluyendo radicales hidrocabilo perhalogenados, hidrocabiloxi perhalogenados y sililhidrocabilo perhalogenados), teniendo dicho Q hasta 20 carbonos, con la condición de que Q no sea haluro en más de un caso. Ejemplos de grupos Q hidrocabiloóxido adecuados se describen en el documento US-A-5.296.433.

En un modo de realización más preferido, d es uno, es decir, el contraión tiene una sola carga negativa y es A⁻. Los co-catalizadores activantes que comprenden boro, que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores de esta invención, se pueden representar por la siguiente fórmula general:

$(L^*-H)^+(BQ_4)^-$; en donde:

L* es como se ha definido previamente;

B es boro en un estado de oxidación formal de 3; y

5 Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbilo fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, con la condición de que en no más de una ocasión Q sea hidrocarbilo.

Sales de bases de Lewis preferidas son sales de amonio, más preferiblemente sales de trialquilamonio que contienen uno o más grupos alquilo(C₁₂-C₄₀). Lo más preferiblemente, Q es en cada caso un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.

10 Ejemplos ilustrativos de los compuestos de boro que se pueden utilizar como co-catalizador activante en la preparación de los catalizadores mejorados de la presente invención son

sales de amonio trisustituidas tales como:

15 tetrakis(pentafluorofenil) borato de trimetilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de trietilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de tripropilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(n-butil)amonio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(sec-butil)amonio ,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,
 n-butiltris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio;
 20 benciltris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,
 tetrakis(4-(t-butildimetilsilil)-2, 3, 5, 6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio;
 tetrakis(4-(triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,
 pentafluorofenoxitris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dietilanilinio,
 25 tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de dimetiloctadecilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de metildioctadecilamonio,

sales de dialquilamonio tales como:

30 tetrakis(pentafluorofenil) borato de di-(i-propil)amonio ,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de metiloctadecilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de metiloctadecilamonio, y
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de dioctadecilamonio;

sales de fosfonio trisustituido tales como:

35 tetrakis(pentafluorofenil) borato de trifenilfosfonio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de metildioctadecilfosfonio, y
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;

sales de oxonio disustituido tales como:

40 tetrakis(pentafluorofenil) borato de difeniloxonio,
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(o-tolil)oxonio;
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(octadecil)oxonio;

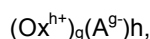
sales de sulfonio disustituidas tales como:

45 tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(o-tolil)sulfonio, y
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de metiloctadecilsulfonio.

Cationes $(L^*-H)^+$ preferidos son cationes metildioctadecilamonio, cationes dimetiloctadecilamonio, y cationes amonio derivados de mezclas de trialquilaminas que contienen uno o 2 grupos alquilo(C₁₄-C₁₈).

45 Como se ha expuesto anteriormente, derivados de los anteriores compuestos de sales amónicas con un ácido de Lewis, especialmente un compuesto de trialquilaluminio, especialmente un compuesto de tri-alquil(C₁-C₄)-aluminio, han resultado utilizarse particularmente de modo beneficioso en combinación con los catalizadores soportados de la invención. Por ejemplo, uno de tales compuestos es el aducto de trietilaluminio o producto de reacción de (p-hidroxifenil)tris(pentafluorofenil)borato de metilbis(alquil(C₁₈-C₂₂))amonio, que se cree que tiene la fórmula:
 50 $[(C_2H_5)_2AlOC_6H_4]B^-(C_6F_5)_3 [N^+HMe(C_{18-22}H_{37-45})_2]$. Esta clase de cocatalizadores se describe además en el documento US-A-5.834.393, US-A-2004/0220051 así como en el documento WO2004/094487.

Otro cocatalizador activador formador de iones adecuado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



en donde:

5 $\text{Ox}^{\text{h}+}$ es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de $\text{h}+$;

h es un número entero de 1 a 3; y

Ag^- y g son como se han definido previamente.

10 Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag^+ , o Pb^{2+} . Realizaciones preferidas son aquellos aniones definidos previamente con respecto a los cocatalizadores de activación que contienen ácidos de Bronsted, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

Otro cocatalizador de activación formador de iones adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ion carbenio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:

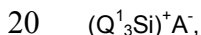


en donde:

15 $[\text{C}]^+$ es un ion carbenio($\text{C}_1\text{-C}_{20}$); y

A^- es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de -1 . Un ion carbenio preferido es el catión tritilo, que es trifenilmetilio.

Otro cocatalizador activador adecuado formador de iones comprende un compuesto que es una sal de un ion sililio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



en donde:

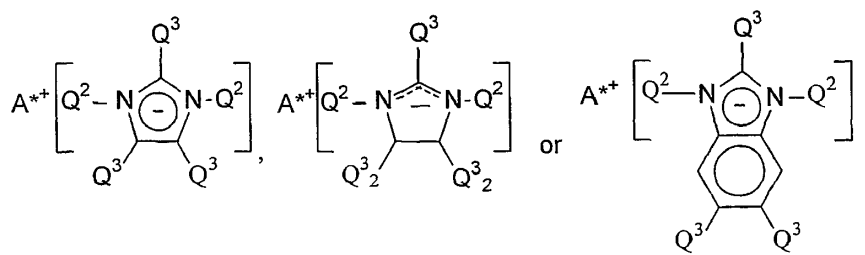
Q^1 es hidrocarbilo($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) y A^- es tal como se ha definido anteriormente.

25 Cocatalizadores activadores de sales de sililio preferidos son tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio y sus aductos sustituidos con éteres. Las sales de sililio han sido previamente descritas genéricamente en *J. Chem Soc. Chem. Comm.*, 1993, 383-384, así como Lambert, J. B., et al., *Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililio anteriores como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describe en el documento US-A-5.625.087.

30 Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)boro son también activadores eficaces de catalizadores y se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención. Tales cocatalizadores se describen en el documento US-A-5.296.433.

35 Los cocatalizadores de activación adecuados para usar en esta invención también incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO), o isobutilalumoxano; y alumoxanos modificados con ácidos de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con tri(hidrocarbilo)aluminio perhalogenado o con tri(hidrocarbilo)boro perhalogenado, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, y lo más especialmente alumoxanos modificados con tris(pentafluorofenil)boro. Tales cocatalizadores están descritos previamente en los documentos US-A- 6.214.760, US-A-6.160.146, US-A-6.140.521, y US-A-6.696.379.

40 Una clase de cocatalizadores que comprenden aniones no coordinantes denominados genéricamente aniones expandidos, descritos además en la patente estadounidense U.S. 6.395.671, se puede usar adecuadamente para activar los complejos metálicos para usar en la presente invención. Generalmente, estos cocatalizadores (ilustrados por los que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, bencimidazolida, o bencimidazolida sustituida) se pueden describir como sigue:



en donde:

A^{**+} es un catión, especialmente un catión que contiene un protón, y preferentemente es un catión de trihidrocarbilamonio que contiene uno o dos grupos alquilo (C_{10} - C_{40}), especialmente un catión de metil-di-alquil (C_{14} - C_{20})-amonio,

Q^3 , independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo halógeno, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo, o sililo (incluyendo mono-, di- y tri-hidrocarbilo-sililo) de hasta 30 átomos sin contar hidrógenos, preferiblemente alquilo (C_1 - C_{20}), y

Q^2 es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio).

Ejemplos de estos activadores catalíticos incluyen sales de trihidrocarbilamonio, especialmente sales metil-di-alquil (C_{14} - C_{20})-amónicas de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbencimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-dimetilbencimidazolida, y
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-bis(undecil)bencimidazolida.

Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como tris(2,2,2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. La invención también contempla combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase por ejemplo, el documento EP-A-0 573120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y los documentos US-A-5.153.157 y US-A-5.453.410. El documento WO 98/09996 describe compuestos activadores que son percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores organoboroaluminicos. El documento WO 03/10171 describe activadores catalíticos que son aductos de ácidos de Brønsted con ácidos de Lewis. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalítico se describen por ejemplo en los documentos US-A-5.849.852, US-A-5.869.723, EP-A-615981, y PCT en la publicación WO 98/32775. Todos los activadores catalíticos anteriores así como otros activadores conocidos para complejos de metales de transición se pueden utilizar solos o en combinación de acuerdo con la presente invención.

Se debe señalar que los anteriores cocatalizadores activadores distintos de alumoxanos no se incluyen preferentemente en la composición de la invención, en la medida en que los mejores resultados se han obtenido generalmente por el uso de soportes de sílice que han sido modificados en la superficie por tratamiento con un alumoxano o un compuesto de trihidrocarbilaluminio, especialmente un compuesto de trialquilaluminio, que se cree

que forma un alumoxano in situ por reacción con cantidades adventicias de agua sobre la superficie de la sílice, y opcionalmente cocatalizador de alumoxano adicional.

5 El método de preparación para los polímeros de la invención depende de varios factores. Un factor importante es la temperatura usada para la polimerización. La temperatura es importante porque tiene un efecto significativo en el peso molecular de los polímeros resultantes. Generalmente, el uso de temperaturas de polimerización más bajas da como resultado polímeros que tienen pesos moleculares más altos. Para la presente invención se prefieren temperaturas en el intervalo de 70°C a 150°C. Más preferiblemente, la temperatura varía de 90°C a 135°C.

10 La presión de la reacción depende del proceso seleccionado, pero generalmente varía de la atmosférica a 10 MPa, preferiblemente a 500 kPa a 4 MPa. Debido a que los monómeros utilizados pueden no tener grandes presiones parciales a la temperatura de operación, se puede añadir al reactor una sustancia inerte tal como nitrógeno, argón, butano, o hexano para aumentar la presión de trabajo del reactor. Los tiempos de reacción en una polimerización por lotes o los tiempos de residencia en una polimerización continua puede variar de 1 minuto a 10 horas, más preferiblemente 5 minutos a 6 horas, y lo más típicamente de 15 minutos a 60 minutos.

15 Se puede utilizar también una composición modificadora de la polimerización (PM) si se desea, para modificar uno o más procesos o propiedades del producto. Las composiciones PM adecuadas para usar en la presente invención comprenden, en el sentido más general, el producto de reacción de al menos dos reactivos, tal como uno o más ácidos de Lewis con uno o más reactivos orgánicos protonantes. Se debe entender por un experto en la técnica que el producto resultante puede contener una mezcla de especies, incluyendo equilibrios entre diversas especies y compuestos dinámicos de interconversión. En una realización de la invención, la mezcla de reacción formada al
20 combinar los reactivos anteriores en un diluyente adecuado, preferiblemente un hidrocarburo tal como hexano o heptano, se prefiere para usar como un modificador de polimerización, más que el producto de reacción en sí purificado y/o aislado.

25 Por tanto en esta realización la invención comprende una composición catalizadora heterogénea soportada para usar en la polimerización de monómeros polimerizables por adición para formar polímeros de alto peso molecular, que comprende:

- 1) un sustrato que comprende un compuesto de sílice sólido, en partículas, modificado superficialmente, de gran superficie específica,
- 2) un complejo bis(hidroxiarilariloxilo) de metal del Grupo 4 de fórmula I como se ha definido anteriormente; opcionalmente,
- 30 3) un cocatalizador activador para el complejo metálico, y
- 4) un modificador de polimerización.

Ácidos de Lewis adecuados son compuestos de la fórmula: $[M^4A^1_xG_y]_{z'}$, en donde:

M^4 es un metal de los Grupos 2-13, Ge, Sn, o Bi;

A^1 es independientemente un ligando aniónico o polianiónico;

35 x' es un número mayor que cero e inferior o igual a 6;

G es una base de Lewis neutra, opcionalmente unida a A^1 ;

y' es un número de 0-4; y

z' es un número de 1 a 10.

Preferiblemente, los ácidos de Lewis son compuestos de la fórmula general: $M^4A^1_xG_y$, en donde:

40 M^4 es un metal de los Grupos 2-13, Ge, Sn, o Bi;

A^1 es independientemente un ligando aniónico;

x' es un número entero y es igual a la valencia de M^4 ;

G es una base de Lewis neutra; y

y' es un número de 0-4.

45 Más preferiblemente, M^4 es Mg, B, Ga, Al, o Zn; A^1 es hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C_1 - C_{20}), especialmente alquilo o arilo (C_1 - C_{12}). Los sustituyentes inertes preferidos incluyen haluro, trimetilsililo, haloarilo, y haloalquilo.

Los reactivos orgánicos protonantes usados para formar modificadores de polimerización incluyen compuestos de la fórmula: $[(H-J^1)_{z'}A^2]_{z''}$, en donde:

J^1 es NA^3 , PA^3 , S, u O,

z'' es 1 ó 2,

5 A^2 es hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C_1 - C_{20}), tri-hidrocarbilo(C_1 - C_{10})-sililo, o un derivado suyo polivalente,

A^3 es hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C_1 - C_{20}), o un enlace covalente (cuando A^2 es un grupo ligando divalente y z'' es uno); y

z''' es un número de 1 a 10.

10 Los reactivos orgánicos protonantes preferidos incluyen compuestos de la fórmula:

$(H-J^1)_{z'}A^2$, en donde J^1 es NA^3 , PA^3 , S, u O, y z'' es 1 ó 2; and A^2 es hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C_1 - C_{20}), tri-hidrocarbilo(C_1 - C_4)-sililo, o un derivado suyo divalente, especialmente alquilo(C_1 - C_{12}), 1,4-butileno, tri-alquil(C_1 - C_4)-sililo, o arilo, y A^3 es hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C_1 - C_{20}), o un enlace covalente. Sustituyentes inertes preferidos son haluro, trimetilsililo, haloarilo, o haloalquilo.

15 Los ejemplos de los modificadores de polimerización anteriores incluyen sales metálicas de ácidos carboxílicos, especialmente ácidos grasos de cadena larga o sus (poli)oxialquilen-derivados. Preferiblemente, tales sales de carboxilatos metálicos modificadoras de polimerización incluyen mono-, di-, o tri- carboxilatos de metales seleccionados de los Grupos 1-15 de la Tabla Periódica de los Elementos. Los ejemplos incluyen sales de ácidos carboxílicos saturados, insaturados, alifáticos, aromáticos o alicíclicos en donde el ligando carboxilato tiene preferiblemente de 2 a 24 átomos de carbono y además pueden estar sustituidos, tales como acetato, propionato, butirato, valerato, pivalato, caproato, acetato de isobutilo, acetato de *t*-butilo, caprilato, heptanoato, pelargonato, undecanoato, oleato, octoato, palmitato, miristato, margarato, estearato, aracato, salicilato, lactato y tercosanoato. Los ejemplos de los metales incluyen: Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Sb, y Al.

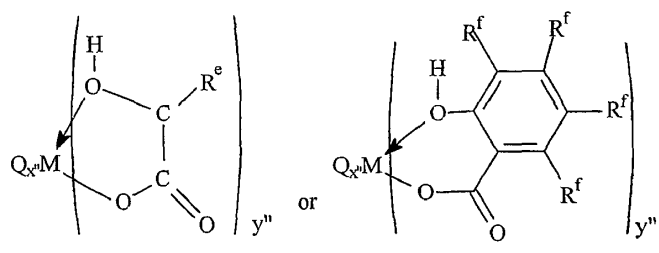
25 En una realización, las sales metálicas de carboxilatos se pueden representar por la siguiente fórmula general: $M(Q)_x(OOCR)_y$,

en donde M es un metal de los Grupos 2 a 6 y 12 a 15, más preferiblemente de los Grupos 2, 12 ó 13, y lo más preferiblemente Zn ó Al; Q es halógeno, hidrógeno, hidróxido, hidrocarbilo, hidrocarbilo, tri(hidrocarbilo)sililo, tri(hidrocarbilo)sililoxilo, di(hidrocarbilo)amido, di(hidrocarbilo)fosfuro, derivados de los anteriores sustituidos con hidroxilo, halógeno o hidrocarbilo, o una mezcla de ellos; R es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido con halógeno, hidroxilo, dihidrocarbiloamino, hidrocarbilo, o poli(hidrocarbilo) que tiene de 2 a 100 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 50 átomos de carbono, lo más preferiblemente 10-24 carbonos; x'' es un número entero de 0 a 3 e y'' es un número entero de 1 a 4 y la suma de x'' e y'' es igual a la valencia del metal. En una realización preferida de la fórmula anterior y'' es un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1 ó 2.

35 Los ejemplos de R de la fórmula anterior incluyen grupos alquilo de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo, alcoalquilo, aralquilo, hidroxialquilo, hidroxialquilo, y poli(alquilenoxi)alquilo. Los ejemplos de Q de la fórmula anterior incluyen alquilo, cicloalquilo, arilo, alqueno, arilalquilo, arilalqueno o alquilarilo, trialquilsilano, triarilsilano, dialquilamida, diarilamida, fosfuro de dialquilo, y alcoxilo que tienen de 1 a 30 átomos de carbono. Idealmente, la sal de carboxilato metálico tiene un punto de fusión de 30°C. a 250°C., más preferiblemente 50°C. a 230°C., y lo más preferiblemente 100°C a 200°C.

40 Las sales preferidas de carboxilatos metálicos son carboxilatos de cinc o de aluminio, tales como mono-, di- y tri-estearatos, octoatos, oleatos, lauratos, lactatos, ciclohexilbutiratos de aluminio; oxietilen-derivados de los anteriores; o sus ésteres de glicerol. Algunas de estas sales de carboxilatos metálicos están disponibles comercialmente e incluyen diversos estearatos, oleatos y lauratos de aluminio y cinc que tienen grados variables de saponificación. Esta clase de composición para usar como aditivos de polimerización se ha descrito previamente en el documento US-A-6.472.342, y sus equivalentes. Se puede citar en particular el hidroxidiestearato de aluminio como un modificador de polimerización adecuado en combinación con los catalizadores de complejos metálicos soportados de la presente invención.

50 En otra realización preferida, al menos un grupo R se sustituye con un grupo hidroxilo o N,N-dihidrocarbiloamino, preferiblemente un grupo hidroxilo, que idealmente está coordinado con el metal, M, por medio de electrones no compartidos. Las correspondientes sales de hidroxicarboxilatos metálicos incluyen especialmente compuestos de las fórmulas:



en donde R^e y R^f independientemente de cada caso son hidrógeno, halógeno, o alquilo (C_1-C_6), y

M , Q , x'' e y'' son tal como se definieron previamente.

5 Sales de carboxilatos hidroxi-sustituidas preferidas son sales de cinc de las fórmulas anteriores en donde R^e y R^f son todos hidrógeno o alquilo (C_1-C_4), x'' es 0, e y'' es 2. Los ejemplos de los anteriores compuestos de hidroxicarboxilatos metálicos incluyen di-2-propionato de cinc (también denominado dilactato de cinc), disalicilato de cinc, bis-3,5-diisopropil-salicilato de cinc, y bis-3,5-diterbutil-salicilato de cinc. Las anteriores sales de carboxilatos hidroxi-sustituidas para usar como aditivos de polimerización se han descrito previamente en el documento WO2004094487.

10 La sal de carboxilato metálico en una realización se puede combinar con componentes adicionales destinados para modificación adicional de la composición catalizadora o la mezcla de reacción. Los ejemplos incluyen agentes antiestáticos tales como aminas grasas y/o sus derivados, por ejemplo, aditivo de cinc Kemamine AS 990/2, una mezcla de estearilamina etoxilada y estearato de cinc, o Kemamine AS 990/3, una mezcla de estearilamina etoxilada, estearato de cinc y 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato de octadecilo. Estas mezclas están disponibles de Witco Corporation, Memphis, Tenn.

15 Usando un modificador de polimerización, una o más propiedades del proceso o producto se ven beneficiosamente afectadas. Los ejemplos incluyen la capacidad para preparar copolímeros que tienen mayor o menor incorporación de comonomero en condiciones de polimerización equivalentes o, alternativamente, preparar copolímeros equivalentes a temperaturas de polimerización más altas o concentraciones de comonomero más bajas en la mezcla de reacción. Otra característica beneficiosa del uso de un modificador de polimerización puede ser mayor selectividad en la formación de producto como se determina por la distribución más estrecha o más amplia de pesos moleculares (M_w/M_n) de homopolímeros o copolímeros producto o una relativa falta de formación o reducción en la formación de una especie particular, tal como una fracción polimérica que tiene cristalinidad, solubilidad, tacticidad, punto de fusión, índice de fluidez, u otras propiedades físicas diferenciadas. Otro resultado deseable del uso de un PM puede ser mejores propiedades del proceso tales como mejor eficiencia en la conversión de monómero eliminando impurezas que pueden estar presentes en la mezcla de polimerización. Muy idealmente el PM se utiliza para moderar la actividad catalítica con el fin de ayudar a evitar el sobrecalentamiento localizado que puede conducir a la fusión de partículas poliméricas en una polimerización en fase gaseosa. El PM hace que la composición catalizadora se vuelva menos activa a temperaturas elevadas. La cantidad molar de PM utilizada está generalmente en el intervalo de 0,1 a 10 moles por mol de complejo metálico.

20 Además del modificador de polimerización, se pueden utilizar también aditivos convencionales en la mezcla de reacción para obtener uno o más resultados beneficiosos incluyendo los enumerados para las anteriores composiciones de PM. Por ejemplo, se puede utilizar un limpiador para eliminar impurezas perjudiciales, si las hubiere, presentes en la mezcla de reacción. Los ejemplos de limpiadores adecuados incluyen compuestos de tri-alquil (C_1-C_8)-aluminio y alumoxanos, utilizados en una cantidad que es insuficiente para dar como resultado activación o completa activación del complejo metálico. Los alumoxanos especialmente preferidos incluyen metilalumoxano modificado con triisopropilaluminio o metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio disponibles en el comercio bajo la denominación comercial MMAO-IP y MMAO-3A de Akzo Nobel Corporation. Normalmente la cantidad molar del tal limpiador utilizado varía de 1 a 10 moles basada en el valor de metal (aluminio) por mol de complejo metálico.

25 Otro aditivo convencional para usar en la mezcla de reacción es un agente superficialmente activo o agente antiestático que puede ayudar en la separación de partículas. Los agentes adecuados superficialmente activos incluyen ceras tales como sales metálicas de ácidos carboxílicos, especialmente ácido esteárico, por ejemplo estearato cálcico, estearato de cinc o estearato magnésico, éteres poliglicólicos, negro de humo, y/u otros agentes antiestáticos conocidos o sus mezclas.

30 En una realización de la invención, la composición catalizadora se forma en partículas discretas mediante el uso de técnicas de secado por pulverización. En consecuencia, los componentes se pueden dispersar o disolver en un disolvente o diluyente adecuado, tal como tolueno o tetrahidrofurano. La dispersión resultante es forzada a través de una boquilla atomizadora bajo condiciones de temperatura y presión para dar como resultado la separación del disolvente o diluyente y la formación de partículas sólidas de la composición catalizadora. Las técnicas para el secado por pulverización de composiciones catalizadoras de la técnica anterior, tales como las descritas en los

documentos US-A- 6.187.866; 5.567.665; 5.290.745; 5.122.494; 4.990.479; 4.728.705; 4.508.842; 4.482.687; 4.302.565, y 4.293.673 se pueden adaptar para usar en la preparación de composiciones catalizadoras secadas por pulverización según la presente invención.

5 Más concretamente, una disolución o suspensión del compuesto de bis(hidroxiarilariloxilo) se mezcla con la sílice sólida, en partículas, de gran superficie específica, modificada superficialmente, que normalmente se ha secado por calentamiento a una temperatura de al menos 100°C, más preferiblemente al menos 150°C durante un tiempo de 1 a 10 horas, preferiblemente de 2 a 5 horas antes de usar. Se pueden añadir uno o más activadores a la suspensión resultante antes, después o simultáneamente con la adición del complejo metálico. Idealmente la cantidad de sílice utilizada, superficialmente modificada, es de 1 a 95 por ciento, preferiblemente de 30 a 90 por ciento del peso de la composición total. Tras el secado por pulverización, la sílice superficialmente modificada comprende idealmente de 70 a 99,999 por ciento, preferiblemente de 90 a 99 por ciento del peso de partículas de catalizador secadas por pulverización, y la sílice sola comprende preferiblemente de 20 a 40 por ciento, preferiblemente de 30 a 40 por ciento en peso.

15 La mezcla resultante se puede calentar y después atomizar por medio de un dispositivo de atomización adecuado para formar partículas discretas en forma aproximadamente esférica. La atomización se efectúa habitualmente haciendo pasar la suspensión a través del atomizador junto con un gas inerte de secado. Puede emplearse una tobera de atomización o un disco centrífugo de alta velocidad para efectuar la atomización. Normalmente el flujo volumétrico de gas de secado es considerablemente superior al flujo volumétrico de la suspensión con el fin de formar el tamaño de partícula deseado y separar las cantidades en exceso de componentes líquidos. El gas de secado no debe ser reactivo bajo las condiciones empleadas durante la atomización. Los gases adecuados incluyen nitrógeno y argón, sin embargo se puede usar cualquier otro gas siempre que no sea reactivo y dé como resultado el grado deseado en el secado del catalizador. Generalmente, el gas de secado se calienta a una temperatura elevada, preferiblemente a una temperatura de 100 a 300°C más preferiblemente de 150 a 220°C. Si el flujo volumétrico del gas de secado es alto, se pueden utilizar temperaturas de gas de secado inferiores.

20 La suspensión que comprende el catalizador, carga y opcionalmente activador, se descarga a presión a través de una boquilla u otro dispositivo atomizador en una corriente de flujo del gas de secado. Las dimensiones del dispositivo de secado por pulverización se miden para proporcionar separación sustancial de líquido de la mezcla catalítica atomizada antes de su contacto con las superficies internas de la máquina. Si están suficientemente secas, las partículas resultantes conservan una forma sustancialmente esférica al impactar con la superficie del dispositivo de secado por pulverización. Se elige la presión de la boquilla de atomización para proporcionar tamaños de partículas convenientes y depende en parte de la velocidad del gas de secado. Las presiones típicas son de 1-200 psig (0,01-1,5 MPa), más preferiblemente de 10-150 psig (0,02-1,1MPa). En atomización centrífuga, el diámetro de la rueda del atomizador varía normalmente de 50 a 500 mm, preferiblemente de 90 a 200 mm. Las velocidades de la rueda se pueden ajustar para controlar el tamaño de partícula. Las velocidades típicas de atomizador de rueda son de 8.000 rpm a 24.000 rpm.

25 En otra realización de la invención, la composición catalizadora, incluyendo versiones de secado por pulverización, se puede prepolimerizar por reacción con uno o más monómeros olefínicos en condiciones de polimerización moderadas controladas. El producto resultante tiene generalmente un tamaño de partícula más uniforme, mayor integridad estructural de las partículas y actividad de polimerización moderada, lo que conduce a mejores características de rendimiento. Las condiciones adecuadas de prepolimerización para usar en esta invención son bien conocidas y se describen en numerosas publicaciones, tales como los documentos US-A- 6.040.260 y 6.841.634, por ejemplo.

30 Durante la polimerización, una mezcla de monómeros se pone en contacto con la composición catalizadora activada soportada según las condiciones cualesquiera de polimerización adecuadas. El procedimiento se caracteriza generalmente por el uso de elevadas temperaturas y presiones. Si se desea, se puede emplear hidrógeno como agente de transferencia de cadena para el control del peso molecular según técnicas conocidas. Como en otras polimerizaciones similares, es muy deseable que los monómeros y disolventes utilizados sean de pureza suficientemente elevada para que no se produzca la inactivación del catalizador. Puede utilizarse cualquier técnica adecuada para la purificación de monómeros, tal como desgasificación a presiones reducidas, puesta en contacto con tamices moleculares o alúmina de superficie específica elevada, o una combinación de los procedimientos anteriores.

35 En una realización preferida de la invención se utilizan catalizadores soportados ya sea en una polimerización en disolución, suspensión o fase gaseosa. La polimerización se realiza idealmente como una polimerización continua, en donde los componentes catalíticos, monómeros, diluyentes, y opcionalmente disolvente o agentes de condensación, modificadores de polimerización, agentes tensioactivos y/o limpiadores se suministran continuamente a la zona de reacción y se retira continuamente producto polimérico de la misma. Dentro del alcance de los términos "continuo" y "continuamente", tal como se usan en este contexto, están aquellos procedimientos en los que hay adiciones intermitentes de sustancias reaccionantes u otros componentes y separación de productos a pequeños intervalos regulares, de modo que, en el transcurso del tiempo, el proceso global es continuo.

Para un proceso de polimerización en disolución es deseable utilizar dispersiones homogéneas de los componentes catalizadores en diluyente líquido en el que el polímero es soluble bajo las condiciones de polimerización empleadas. Un proceso de este tipo que utiliza una sílice extremadamente fina o agente dispersante similar para producir tal dispersión catalítica homogénea se describe en el documento US-A-5.783.512, y es aplicable al presente procedimiento siempre que el soporte esté modificado superficialmente como se ha descrito en esta memoria. Un proceso a alta presión se lleva a cabo normalmente a temperaturas de 100°C a 400°C y a presiones por encima de 500 bar (50 MPa). Un proceso en suspensión usa típicamente un diluyente hidrocarbonado inerte y temperaturas de 0°C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante se vuelve sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Las temperaturas preferidas en una polimerización en suspensión son de 30°C, preferiblemente de 60°C hasta 115°C, preferiblemente hasta 100°C. Las presiones se encuentran típicamente en el intervalo desde la atmosférica (100 kPa) a 500 psi (3,4 MPa).

Preferiblemente, para uso en procesos de polimerización en fase gaseosa, el material de soporte y el catalizador resultante tienen una mediana de diámetro de partícula (D50) de 10 a 200 µm, más preferiblemente de 10 µm a 150 µm, y lo más preferiblemente de 10 µm a 100 µm. Preferiblemente, para uso en procesos de polimerización en suspensión, el soporte tiene una mediana de diámetro de partícula de 1 µm a 200 µm, más preferiblemente de 5 µm a 100 µm, y lo más preferiblemente de 10 µm a 80 µm. Preferiblemente, para usar en procesos de polimerización en disolución o alta presión, el soporte tiene una mediana de diámetro de partícula de 0,1 µm a 40 µm, más preferiblemente de 1 µm a 30 µm, y lo más preferiblemente de 2 µm a 20 µm.

La composición catalizadora soportada de la presente invención se utiliza muy beneficiosamente en un proceso de polimerización en fase gaseosa. Tales procesos se usan comercialmente a gran escala para la fabricación de poli(propileno), copolímeros de etileno/propileno, y otras polimerizaciones de olefinas. El procedimiento en fase gaseosa utilizado puede ser, por ejemplo, del tipo que utiliza un lecho agitado mecánicamente o un lecho gaseoso fluidizado como zona de reacción de polimerización. Se prefiere el procedimiento en el que se lleva a cabo la polimerización en un reactor de polimerización cilíndrico vertical que contiene un lecho fluidizado de partículas de polímero soportado o suspendido por encima de un plato perforado, la rejilla de fluidización, mediante un flujo de gas de fluidización.

El gas utilizado para fluidizar el lecho comprende el monómero o monómeros a polimerizar, y también sirve como medio de intercambio de calor para retirar el calor de reacción del lecho. Los gases calientes salen por la parte superior del reactor, normalmente a través de una zona de tranquilización, también conocida como zona de reducción de la velocidad, que tiene una sección transversal mayor que el lecho fluidizado y donde las partículas finas atrapadas en la corriente de gas tienen la oportunidad de volver al lecho por gravedad. También puede ser ventajoso usar un ciclón para eliminar las partículas ultra-finas de la corriente de gas caliente. A continuación el gas normalmente se recicla al lecho mediante un ventilador o compresor y uno o más intercambiadores de calor para despojar al gas del calor de polimerización.

Un método preferido de enfriamiento del lecho, además del enfriamiento proporcionado por el gas enfriado reciclado, es alimentar un líquido volátil al lecho para proporcionar un efecto de enfriamiento por evaporación, a menudo denominado como operación en el modo de condensación. El líquido volátil utilizado en este caso puede ser, por ejemplo, un líquido volátil inerte, por ejemplo, un hidrocarburo saturado que tenga de 3 a 8, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono. En el caso de que el propio monómero o comonómero sea un líquido volátil o puede condensarse para proporcionar tal líquido, éste puede alimentarse adecuadamente al lecho para proporcionar un efecto de enfriamiento por evaporación. El líquido volátil se evapora en el lecho fluidizado caliente para formar gas que se mezcla con el gas fluidizante. Si el líquido volátil es un monómero o comonómero, sufrirá algo de polimerización en el lecho. El líquido evaporado emerge a continuación del reactor como parte del gas caliente reciclado, y entra en la parte de compresión/intercambio de calor del bucle de reciclado. El gas de reciclado se enfría en el intercambiador de calor y, si la temperatura a la que se enfría el gas está por debajo del punto de condensación, el líquido condensará del gas. Este líquido idealmente se recicla de forma continua al lecho fluidizado. Es posible reciclar el líquido condensado al lecho como gotas de líquido transportadas en la corriente de gas de reciclado. Este tipo de procedimiento se describe, por ejemplo, en los documentos EP-89691; U.S. 4.543.399; WO-94/25495 y US-A-5.352.749. Un método particularmente preferido de reciclar el líquido al lecho es separar el líquido de la corriente gaseosa de reciclado y reinyectar este líquido directamente al lecho, usando preferiblemente un método que genera gotas finas del líquido dentro del lecho. Este tipo de procedimiento se describe en el documento WO-94/28032.

La reacción de polimerización que se produce en el lecho gaseoso fluidizado se cataliza por la adición continua o semicontinua de composición catalizadora. La composición catalizadora puede someterse a una etapa previa de polimerización, por ejemplo, polimerizando una pequeña cantidad de monómero olefínico en un diluyente líquido inerte, para proporcionar un compuesto catalítico que comprende también partículas de catalizador sobre soporte embebidas en partículas de polímero olefínico si se desea.

El polímero se produce directamente en el lecho fluidizado mediante polimerización del monómero o mezcla de monómeros en las partículas fluidizadas de la composición catalizadora, la composición catalizadora sobre soporte o la composición catalizadora polimerizada previamente dentro del lecho. El comienzo de la reacción de polimerización se consigue usando un lecho de partículas de polímero previamente formadas, que preferiblemente

son similares al polímero deseado, y acondicionando el lecho secándolo con gas inerte o nitrógeno antes de introducir la composición catalizadora, los monómeros y otros gases cualesquiera que se deseen incluir en la corriente gaseosa de reciclado, tal como un gas diluyente, un agente de transferencia de hidrógeno en la cadena, o un gas condensable inerte cuando se opera en modo de condensación de fase gaseosa. El polímero producido se descarga de forma continua o semicontinua del lecho fluidizado, según se desee.

Los procesos en fase gaseosa más adecuados para la práctica de esta invención son procesos continuos que proporcionan el suministro continuo de sustancias reaccionantes y la separación de productos de la zona de reacción del reactor, proporcionando así un ambiente estacionario a escala macro. Los productos se recuperan fácilmente por exposición a presión reducida y temperaturas elevadas opcionalmente (desvolatilización), según técnicas conocidas. Normalmente el lecho fluidizado del procedimiento en fase gaseosa opera a temperaturas mayores que 50°C, preferiblemente de 60°C a 110°C, más preferiblemente de 70°C a 110°C.

Procesos adecuados en fase gaseosa que se pueden adaptar para usar en el proceso de esta invención se describen en los documentos US-A- 4.588.790; 4.543.399; 5.352.749; 5.436.304; 5.405.922; 5.462.999; 5.461.123; 5.453.471; 5.032.562; 5.028.670; 5.473.028; 5.106.804; 5.556.238; 5.541.270; 5.608.019; y 5.616.661.

15 Ejemplos 1-3

Como ilustración adicional de la invención se proporcionan los siguientes ejemplos. Salvo indicación específica en contrario todas las partes y todos los porcentajes se expresan en una base ponderal. La expresión "durante una noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, la expresión "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de 20-25°C. En el caso en el que el nombre de un compuesto en la presente memoria no concuerde con su representación estructural, la representación estructural debe prevalecer. La síntesis de todos los complejos metálicos y la preparación de todos los experimentos de selección se llevan a cabo en una atmósfera de nitrógeno seco usando técnicas de caja seca. Todos los disolventes usados fueron de grado HPLC y se secaron antes de usar.

Preparación de sílice modificada superficialmente

25 1A. Sílice Davison 955™ (900 g, disponible de Grace Davison Company) que se ha calentado a 600°C durante 3 horas bajo una purga de nitrógeno se añade a tolueno (2400 g) que contiene metilalumoxano (MAO, Akzo Nobel, Inc. 1314 mL de una disolución de tolueno al 13,7 por ciento). La mezcla se agita durante 30 minutos, y la temperatura de la mezcla se eleva a 70°C y los volátiles se separan a vacío. El polvo seco resultante se calienta 1 hora más a vacío. La sílice resultante modificada con alumoxano es un sólido de flujo libre que tiene un contenido de aluminio de 4,5 mmoles/g. El contacto con hexano a 25°C da como resultado una pérdida de peso inferior al 1 por ciento.

35 1B. Sílice Davison 948™ (370 g) que se ha calentado a 500°C durante 3 horas bajo una purga de nitrógeno se suspende en suficiente isopentano para obtener una mezcla fácilmente agitada. Se añaden a temperatura ambiente 549 ml de una disolución de tolueno al 12,9 por ciento (4,14 M Al) de un metilalumoxano modificado con tri-n-octil-aluminio (MMAO-12, Akzo-Nobel, Inc.). La mezcla se agita durante 1 hora, el sobrenadante se retira mediante una cánula, y la sílice tratada se lava con isopentano (1000 ml) y se seca en alto vacío. El polvo resultante de flujo libre tiene un contenido de aluminio de 4,5 mmoles/g. El contacto con hexano a 25°C da como resultado una pérdida de peso inferior al 1 por ciento.

40 1C. Sílice Davison 948™ (39,8 g) que se ha calentado a 200°C en aire durante 24 horas se suspende en hexano (250 ml) en un vial de vidrio y se agita en un agitador orbital durante 5 minutos. Se añade lentamente trietilaluminio (16,32 mL, 0,119 moles, 3,0 moles/g de sílice) a temperatura ambiente. La mezcla se sacude, no se agita, durante 2 horas, se recoge en un filtro, y se seca en alto vacío.

45 1D. A 250 ml de tolueno en un matraz de tubo lateral de 500 mL dotado de una barra de agitación magnética se añaden 9 g de sílice pirogénica (Cabosil™ TS-610, disponible de Cabot Company). Se comienza la agitación hasta que toda la sílice se dispersa uniformemente. A continuación se añaden 60 g de una disolución de metilalumoxano (MMAO-3A disponible de Akzo-Noble Corporation) al 10 por ciento en tolueno y se continuó la agitación durante un mínimo de 1 hora antes de usar en la formación de composiciones catalizadoras soportadas secadas por pulverización.

1E. Se calienta sílice Davison 948™ (6,00 g) a 500°C durante 3 horas bajo una purga de nitrógeno antes de usar.

50 Preparación de catalizador soportado

55 Ejemplo I. En un matraz de vidrio de 50 mL se combinan 0,105 g (10,2 μmoles) de propan-1,3-bis[oxifenil-2-((N-2,3,4,5-dibenzopirrol)-5-metil-2-oxi)fenil]hafnio dimetilo, preparado según las enseñanzas del documento US-A-2004/0005984 con posterior conversión al complejo de dimetilo por reacción con bromuro de metilmagnesio (para la estructura, ver figura 1), 2,01 g de sílice 1A modificada con MAO, y 25 mL de tolueno desgasificado seco. La botella se tapa y agita en un agitador orbital durante 4,5 horas. El producto sólido se separa por filtración y se seca a presión reducida.

Comparativo A. Las condiciones de reacción del ejemplo 1 se repiten sustancialmente, excepto que se utiliza soporte 1E que no está modificado superficialmente.

Ejemplo 2. Se prepara una disolución de propan-1,3-bis[oxifenil-2-((N-2,3,4,5-dibenzopirrol)-5-metil-2-oxi)fenil]hafnio dimetilo, preparado según las enseñanzas del documento US-A-2004/0005984 (para la estructura, ver la figura 1) en 25 mL de tolueno. Esta disolución se combina con la suspensión aún agitada de la sílice pirogénica tratada superficialmente y la mezcla combinada se agita durante una hora más. La mezcla se seca por pulverización usando un secador por pulverización de laboratorio situado en una caja seca bajo condiciones anaeróbicas sustancialmente como se describe en los documentos US-A-5.672.669 y US-A-5.674.795. Se obtiene un total de 11 g de partículas esféricas que tienen un tamaño de partícula D50 de 5-15 µm y un contenido medio de hafnio de 40 µmoles/g.

Ejemplo 3. Las condiciones de reacción del ejemplo 2 se repiten sustancialmente a una escala mayor usando un secador atomizador de ciclo cerrado de 8 ft. (2,4 metros) de diámetro. Las cantidades de ingredientes usados son 17 kg de tolueno, 1,6 kg de sílice pirogénica, 11,3 kg de una disolución en tolueno de metilalumoxano al 10 por ciento, y 110 mmoles de propan-1,3-bis[oxifenil-2-((N-2,3,4,5-dibenzopirrol)-5-metil-2-oxi)fenil]hafnio dimetilo en 500 g de tolueno. La suspensión se seca por pulverización en atmósfera de nitrógeno usando las condiciones siguientes. La temperatura de entrada de la cámara es 145°C, el flujo de gas de la cámara es 450 lbs (204 kg) por hora, la velocidad de alimentación es 40 lbs (18 kg) por hora. El tamaño de partícula del material secado por pulverización se controla por medio de la velocidad de la rueda del atomizador en un intervalo de 50-90 por ciento de máximo, dando tamaños de partícula que van de 0 a 40 µm. Se obtienen partículas sustancialmente redondas (extensión=1-2). El rendimiento total es 90 g de catalizador seco por kg de suspensión.

Polimerización

Un reactor de polimerización de 2 litros, con camisa, limpio, purgado e inerte, dotado de un agitador se carga con 0,5 g de sílice 1C modificada superficialmente, seguida por H₂ (600 cm³ estándar) y 680 g de propileno. La mezcla se agita durante 5 minutos y después se calienta a 70°C. Se añade catalizador (0,25 g, 1,25 mmoles en hexano) por presión de nitrógeno. Después de un tiempo de polimerización de 40 minutos, el reactor se ventila y enfría y el polímero resultante se separa del reactor. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Ensayo	Catalizador	Soporte	Eficiencia (kg/g Hf)
1	Ej. 1	1C	250
2*	Comp. A	1E	0

* comparativo, no un ejemplo de la invención, soporte no modificado superficialmente.

Como se puede ver con referencia a los resultados contenidos en la Tabla 1, el uso de sílice que se ha modificado superficialmente da una composición catalizadora activa mientras que el uso de un soporte de sílice no modificada da como resultado una composición catalizadora inactiva.

Ejemplos 4-19

Componente 1) - Preparación de soporte modificado

Componente 1F. Sílice Davison 955™ (755 g, disponible de Grace Davison Company) que se ha calentado a 200°C bajo una purga de nitrógeno durante 3 horas se añade a tolueno (2599 g) que contiene metalumoxano (MAO, Akzo Nobel, Inc.; 1326 g de una disolución en tolueno al 30 por ciento). La mezcla se agita durante varias horas y el sobrenadante se decanta. Los sólidos se secan bajo presión reducida a un polvo blanco seco y finalmente se calientan una hora más en alto vacío. La sílice resultante modificada con alumoxano es un sólido de flujo libre que tiene un contenido de aluminio de 5,4 mmoles Al/g (31 por ciento en peso de MAO).

Componente 1G. Una porción de 30,0 g de componente 1A se agita en 200 mL de tolueno a 50°C durante 4 horas y el sobrenadante se decanta sin enfriar. Los sólidos se recogen después en una frita y se lavan con 100 mL de pentano a 25°C antes de secar a presión reducida. El polvo blanco de flujo libre tiene un contenido de aluminio de 5,2 mmoles/g por balance de masa.

Componente 1H. Sílice Davison 948™ (949 g, disponible de Grace Davison Company) que se ha calentado a 600°C bajo una purga de nitrógeno durante 3 horas se añade a tolueno (2400 g) que contiene MAO (1314 g de una disolución en tolueno al 13,7 por ciento). La mezcla se agita durante 30 minutos, y después la temperatura se eleva a 70°C y los volátiles se separan a presión reducida. El polvo seco resultante se calienta después una hora más en

alto vacío. La sílice resultante modificada con alumoxano es un sólido de flujo libre que tiene un contenido de aluminio de 4,5 mmoles de Al/g. El contacto con hexano a 25°C da como resultado una pérdida de peso inferior al 1 por ciento.

5 Componente 1I. Sílice Ineos 757™ (20,0 g, disponible de Ineos Silicas, Inc.) que se ha calentado a 600°C bajo una purga de nitrógeno durante 3 horas se añade a tolueno (150 mL). Se añaden lentamente 4,76 g de triisobutilaluminio y la mezcla se agita durante una noche. El sobrenadante se decanta, los sólidos se agitan en 150 mL de tolueno a 50°C durante 2 horas, y el sobrenadante se decanta sin enfriar. Los sólidos se recogen después en una frita y se lavan con 50 mL de tolueno seguido por 150 mL de pentano a 25°C antes de secar a presión reducida. El polvo blanco de flujo libre tiene un contenido aproximado de aluminio de 0,7 mmoles/g por balance de masa.

10 Componente 2) - Preparación de complejos metálicos

15 Componente 2A. (propan-1,3-bis[oxifenil-2-((N-2,3,4,5-dibenzopirrol)-5-metil-2-oxi)fenil]hafnio dimetilo) - A un matraz que contiene 0,623 g de tetracloruro de hafnio en 65 mL de éter a -20°C se añaden 1,50 g de propan-1,3-bis[oxifenil-2-((N-2,3,4,5-dibenzopirrol)-5-metil-2-hidroxi)fenilo]. Tras calentar a temperatura ambiente y agitar durante una noche, la mezcla se pone en contacto con 2,8 mL de una disolución de éter 3,0 M de bromuro de metilmagnesio. La mezcla se agita durante 5 horas y los volátiles se separan a presión reducida. Los sólidos se lavan dos veces con 55 mL de pentano y se secan a presión reducida. El producto se extrae con 60 mL de tolueno y se filtra a través de tierra de diatomeas seca. Los volátiles se separan del filtrado a presión reducida para producir el producto deseado como un sólido blanco con 75 por ciento de rendimiento.

20 Componente 2B. (dicloruro de butan-1,4-bis[oxifenil-2-((N-2,3,4,5-dibenzopirrol)-5-metil-2-oxi)fenil]hafnio). Se pone en contacto tetrabencil-hafnio en cantidad equimolar con tetracloruro de hafnio en éter durante 7 horas a 25°C, seguido por separación de los volátiles a presión reducida para preparar aducto de dicloruro de (dibencil)hafnio y mono-éter dietílico con 75 por ciento de rendimiento. A un matraz que contiene 0,290 g de este producto en 60 mL de tolueno se añaden 0,450 g de butan-1,4-bis[oxifenil-2-((N-2,3,4,5-dibenzopirrol)-5-metil-2-hidroxi)fenilo] (preparado según las enseñanzas del documento US-A-2004/0005984). Tras calentar a 75°C durante 5 horas, los volátiles se separan a presión reducida para producir 530 mg del producto deseado como un polvo (90 por ciento de rendimiento).

Componente 3) - Preparación de cocatalizador

Componente 3A. (Aducto de trietilaluminio y (p-hidroxi-fenil)tris(pentafluorofenil)borato de metil-bis(alquil(C₁₈-C₂₂))-amonio [((C₂H₅)₂AlOC₆H₄)B(C₆F₅)₃] [N⁺HMe(C₁₈₋₂₂H₃₇₋₄₅)₂])

30 En una ampolla de vidrio se combinan 240 mg de una disolución en tolueno de trietilaluminio 0,1 M con 305 mg de una disolución en tolueno de la sal p-hidroxi-feniltris(pentafluorofenil)borato de metil-bis(alquil(C₁₈-C₂₂))-amonio al 10,4 por ciento en peso, [(pHOC₆H₄)B(C₆F₅)₃] [N⁺HMe(C₁₈₋₂₂H₃₇₋₄₅)₂], y se agita durante 15 minutos. Antes de usar, el producto se diluye con 505 mg de tolueno.

Componente 4) - Modificador superficial

35 4A es metilalumoxano (MAO, disponible de Akzo-Nobel, Inc.)

4B es triisobutilaluminio (Al(CH₂CHMe₂)₃) 1,0 M en hexanos.

Componente 5) - Preparación de modificadores de polimerización

5A es hidroxidiestearato de aluminio ((HO)Al(CO₂C₁₇H₃₅)₂); MW = 615,0 g/mol

5B es lactato de cinc (Zn(O₂CCH(OH)Me)₂); MW = 243,5 g/mol

40 Condiciones de polimerización

Un reactor de polimerización de 1 litro, agitado, con camisa, se carga con 400 g de propileno y se calienta a 60°C, dando como resultado una presión interna de 375 psi (2,8 MPa). A los contenidos del reactor se añade un limpiador (MAO soportado sobre sílice, componente 1A, 2,0 mmoles para el ejemplo 4 o triisobutilaluminio, 1,0 mmoles, para los ejemplos 5-19) en 10 mL de disolvente hexano y se hace circular durante 10 minutos para eliminar impurezas. Catalizadores soportados que contienen diversas cantidades de soporte modificado superficialmente (1A-1D), catalizador (2A, 2B), cocatalizador (MAO o 3A), y modificador de polimerización opcional (5A, 5B) se preparan en ampollas de vidrio en tolueno o hexanos mixtos, y se añaden al reactor, seguido por 10 mL adicionales de hexanos mixtos para purgar las líneas de transferencia. En el ejemplo 13 se añade cocatalizador 3A al reactor debido a la ausencia de metalumoxano en la preparación de soporte modificado superficialmente usado en ese ejemplo. En todos los demás ejemplos, el modificador superficial en exceso (MAO) también sirve como cocatalizador. La temperatura de reacción se mantiene en 60°C. Después de un tiempo de polimerización de 30 minutos, el reactor se ventila y enfría y el polímero resultante se retira.

Detalles adicionales de las preparaciones de catalizadores son:

5 Ejemplos 4-12, 14. En un vial de vidrio la cantidad deseada (0,1-5 μ moles) del componente catalítico 2A como una disolución 0,005 M en tolueno se combina con la cantidad deseada de componente soporte 1A, 1B, 1C, o 1D (100:1-10,000:1, basada en moles de Hf) en aproximadamente 2 mL de tolueno para generar una suspensión. Después de un tiempo, normalmente de 10 a 60 minutos, la mezcla se inyecta directamente en el recipiente de polimerización. En el Ej. 9, el tolueno será sustituido por hexanos en esta preparación.

10 Ejemplo 13. En una ampolla de vidrio se añade la cantidad total de componente activador 3A a 1,0 g de componente soporte 1D. Después de 15 minutos se añaden 15 mL de pentano, y después de 15 minutos adicionales se añaden 24,5 mg de componente catalítico 2A en 3 mL de tolueno. Después de ponerse en contacto durante una noche, los sólidos se recogen en un filtro y se secan a presión reducida. Rendimiento cuantitativo. Carga de Hf = 25 μ moles/g. Relación molar Al:Hf del componente 1D = 30.

Ejemplo 15. En una ampolla de vidrio se combinan 5,0 g de componente soporte 1B, 75 mL de tolueno, y 50,8 mg de componente catalítico 2A. Después de 2,5 horas, los sólidos se recogen en un filtro y se lavan con 65 mL de tolueno antes de secar a presión reducida. Rendimiento: 6,60. Carga de Hf = 7.9 μ moles/g. Relación molar Al:Hf = 500.

15 Ejemplo 16. En una ampolla de vidrio se pone en contacto 3 por ciento de componente 4A modificador de polimerización con la cantidad deseada de producto del ejemplo 15 durante 4 horas en tolueno antes de usar sin aislamiento.

Ejemplo 17. En una ampolla de vidrio se pone en contacto 10 por ciento de componente 4A modificador de polimerización con la cantidad deseada de producto del ejemplo 15 durante 19 horas en tolueno antes de usar sin aislamiento.

20 Ejemplo 18. En una ampolla de vidrio se pone en contacto 3 por ciento en peso de componente 4B modificador de polimerización con la cantidad deseada de producto del ejemplo 15 durante 4 horas en tolueno antes de usar sin aislamiento.

25 Ejemplo 19. En una ampolla de vidrio se pone en contacto 10 por ciento en peso de componente 4B modificador de polimerización con la cantidad deseada de producto del ejemplo 15 durante 23 horas en tolueno antes de usar sin aislamiento.

Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Ej.	Componente soporte	Modificador superficial	Componente catalítico	Componente activador	Componente PM	μ moles de Hf	Relación Al:Hf (del soporte)	Rendimiento de polímero (g)	Eficiencia (kg poli/g Hf)
4	1A	4A	2A	MAO*	-	1,0	1,000	28,2	158
5	"	"	"	"	-	"	"	18,7	105
6	"	"	"	"	-	"	"	50,2	281
7	"	"	"	"	-	0,2	10,000	27,7	776
8	1B	"	"	"	-	1,0	250	10,0	56
9	"	"	"	"	-	"	250	28,9	162
10	1C	"	"	"	-	"	250	10,9	61
11	"	"	"	"	-	"	500	10,4	58
12	"	"	"	"	-	"	1,000	5,6	31
13	1D	4B	"	3A	-	"	30	7,6	43
14	1B	4A	2B	MAO*	-	"	1000	89,1	499

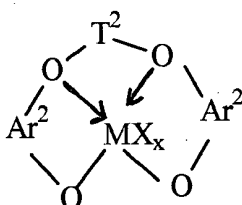
ES 2 483 241 T3

Ej.	Componente soporte	Modificador superficial	Componente catalítico	Componente activador	Componente PM	μmoles de Hf	Relación Al:Hf (del soporte)	Rendimiento de polímero (g)	Eficiencia (kg poli/g Hf)
15	"	"	2A	"	-	"	500	27,5	154
16	"	"	"	"	5A	"	64	12,9	72
17	"	"	"	"	"	"	"	7,0	39
18	"	"	"	"	5B	"	"	12,1	68
19	"	"	"	"	"	"	"	6,2	35
* modificador superficial en exceso usado para preparar soporte modificado superficialmente									

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalizadora heterogénea soportada para usar en polimerización de monómeros polimerizables por adición para formar polímeros de alto peso molecular, que comprende:

- 5
- 1) un sustrato que comprende una sílice sólida en partículas, de gran superficie específica, modificada superficialmente por tratamiento con un compuesto organoaluminico,
 - 2) un complejo bis(hidroxiarilariloxilo) de metal del Grupo 4, de la fórmula I:



en donde:

T² es un grupo puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar el hidrógeno; y

10 Ar² independientemente en cada caso es un grupo arileno o grupo arileno alquil- o aril-sustituido de 6 a 20 átomos sin contar el hidrógeno;

M es un metal del Grupo 4;

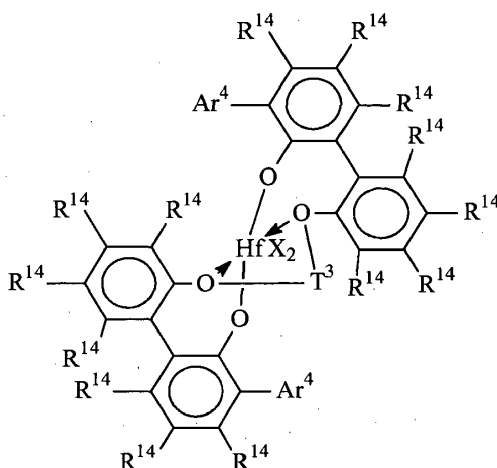
X independientemente en cada caso es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico;

x es un número de 1 a 5 que indica el número de tales grupos X; y

15 los enlaces e interacciones por donación de electrones están representados por líneas y flechas, respectivamente; y opcionalmente

3) un cocatalizador activador para el complejo metálico.

20 2. La composición según la reivindicación 1, en donde el complejo metálico se selecciona del grupo que consiste en compuestos de la fórmula:



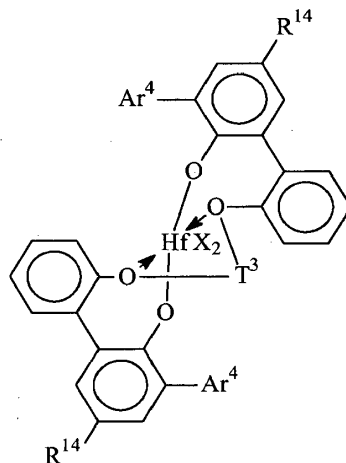
en donde Ar⁴ es arilo(C₆₋₂₀) o sus derivados inertemente sustituidos, y

T³ independientemente de cada caso es alquilen(C₃₋₆) o un derivado suyo inertemente sustituido;

25 R¹⁴ independientemente en cada caso es hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos sin contar hidrógenos; y

X, independientemente en cada caso es halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o 2 grupos X conjuntamente son un derivado divalente de los anteriores grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo.

- 5 3. La composición según la reivindicación 2, en donde el complejo metálico se selecciona de compuestos correspondientes a la fórmula:



en donde Ar⁴ es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, o antracen-5-ilo,

R¹⁴ es hidrógeno, halógeno, o alquilo(C₁₋₄),

- 10 T³ es propan-1,3-diilo o butan-1,4-diilo, y

X es cloro, metilo o bencilo.

4. La composición según la reivindicación 3, en donde el complejo metálico es propan-1,3-bis[oxifenil-2-((N-2,3,4,5-dibenzopirrol)-5-metil-2-oxi)fenil]hafnio dimetilo.

- 15 5. Una composición según la reivindicación 1, que comprende además un modificador de polimerización.

6. Una composición según la reivindicación 5, en donde el modificador de polimerización es hidroxidiestearato de aluminio, di-2-propionato de cinc, disalicilato de cinc, bis-3,5-diisopropil-salicilato de cinc, o bis-3,5-diterbutil-salicilato de cinc.

- 20 7. Una composición según la reivindicación 1, preparada secando por pulverización una disolución o suspensión de los componentes.

8. Un procedimiento para preparar un catalizador prepolimerizado o un polímero de alto peso molecular que comprende poner en contacto uno o más monómeros polimerizables por adición en condiciones de polimerización por adición con una composición catalizadora según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.

- 25 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en donde se polimeriza una mezcla que comprende etileno y una o más α -olefinas C₃₋₈.

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en donde se polimeriza una mezcla que comprende etileno y propileno para formar un polímero que comprende al menos 90 por ciento en peso de propileno polimerizado.

11. Un procedimiento según la reivindicación 8, en donde se homopolimeriza propileno.

Fig. 1

