

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 500**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2005 E 05801764 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 1805234**

54 Título: **Agentes activadores para componentes de metaloceno basados en hafnio**

30 Prioridad:

21.10.2004 EP 04105219

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2015

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**BUSICO, VINCENZO;
CIPULLO, ROBERTA;
PELLECCHIA, ROBERTA y
RAZAVI, ABBAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 532 500 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

Agentes activadores para componentes de metaloceno basados en hafnio

La presente invención se refiere a la activación de componentes de catalizador de metaloceno basados en hafnio.

5 Las poliolefinas tales como polietilenos que tienen un peso molecular elevado generalmente tienen propiedades mecánicas mejoradas con respecto a sus contrapartes de peso molecular bajo.

Se ha observado que los componentes de catalizador de metaloceno basados en hafnio se pueden usar en los sistemas de catalizadores que producen homo- y co-polímeros de alfa-olefinas que tienen un peso molecular muy elevado. También tienen una excelente respuesta frente a hidrógeno. No obstante, su actividad es prohibitivamente reducida.

10 Hasta hace poco, se pensaba que la baja actividad de los sistemas de catalizadores de metaloceno basados en hafnio eran inherentes a la propiedad metálica. Recientemente, Rieger y col. (Rieger B., Troll C. y Preuschen J., en *Macromolecules* 2002, 35, 5742-5743) o Preuschen y col. en el documento US-A-2003/0187158, han mostrado que la actividad de determinados sistemas de catalizadores de metaloceno basados en hafnio de "sitio-dual" se pueden mejorar cuando se usan boratos como agentes activadores y cuando el disolvente es propeno. Estos mismos
15 sistemas de catalizadores, cuando se usan con metilaluminoxano (MAO), muestran una actividad muy baja. De este modo, se concluye a partir de estos estudios que MAO es un agente activador para los sistemas de catalizadores basados en hafnio.

20 Kissin (Yuri V. Kissin, en *Macromolecules* 2003, 36, 7413-7421) ha divulgado sistemas de catalizadores para la polimerización de alqueno basada en compuestos de metaloceno y organoaluminatos con impedimento estérico. El artículo describe dos tipos de compuestos de organoaluminato que pueden servir como cocatalizadores para los complejos de metaloceno en las reacciones de polimerización de alqueno:

- arilaluminatos con impedimento estérico, compuestos oligoméricos que contienen unidades de [Al(OPh)-O] en las que Ph son grupos arilo sustituidos en las posiciones segunda y sexta con grupos alquilo o grupos arilo voluminosos;
- 25 - alquilaluminatos, compuestos que contienen unidades [Al(OR)-O] en las que OR es un grupo alcoxi con fuerte impedimento estérico.

Las polimerizaciones que se llevan a cabo con hafnocenos han mostrado actividades muy pobres.

De este modo, existe la necesidad de mejorar la actividad de los sistemas de catalizadores de metaloceno que comprenden componentes de catalizador basados en hafnio.

30 Es un objetivo de la presente invención mejorar la actividad de los sistemas de catalizadores de metaloceno que comprenden componentes de catalizador basados en hafnio.

También es un objetivo de la presente invención proporcionar poliolefinas que tengan una fracción mejorada de peso molecular elevado.

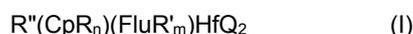
35 Es otro objetivo de la presente invención proporcionar el uso de un componente de catalizador de metaloceno basado en hafnio para preparar poliolefinas con propiedades mecánicas mejoradas.

Por consiguiente, la presente invención divulga un sistema de catalizador activo que comprende:

- un componente de catalizador basado en hafnio;
- un agente activador que tiene baja o nula capacidad de coordinación que comprende un aluminoxano y una base de Lewis con impedimento estérico.

40 Cuando se usa un aluminoxano como agente activador, siempre está presente de manera simultánea e inevitable una cierta cantidad de alquilo de aluminio. Sorprendentemente, los presentes inventores han identificado que este alquilo de aluminio es responsable de la baja actividad de los sistemas de catalizadores de metaloceno basados en hafnio. Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para retener el alquilo de aluminio por medio de un agente químico que no sea nocivo para las especies catiónicas activas. Dicho agente es
45 una base de Lewis con impedimento estérico.

Los componentes de metaloceno basados en hafnio de la presente invención tienen una estructura de acuerdo con la fórmula (I):



en la que

- 50 - Cp es un anillo de ciclopentadienilo;

- Flu es un anillo de fluorenilo;
- cada R es igual o diferente y es hidrógeno o un radical hidrocarbilo tal como un radical alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo o arilalquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o dos átomos de carbono se unen para formar un anillo C4-C6;
- 5 - cada R' es igual o diferente y es hidrógeno o un radical hidrocarbilo tal como un radical alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo o arilalquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono
- R'' es un puente estructural entre dos anillos Cp;
- Q es un radical hidrocarbilo tal como un radical arilo, alquilo, alqueno, alquilarilo o arilalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno y pueden ser
- 10 iguales o diferentes entre sí;
- n es un número entero de 0 a 4 y m es un número entero de 0 a 8.

Por sustituido, se entiende que cualesquiera de las posiciones sobre el ciclopentadienilo o sobre el derivado de fluorenilo pueden comprender un sustituyente en lugar de un átomo de hidrógeno.

15 El tipo de puente presente entre los ligandos en el presente componente de catalizador no está particularmente limitado. Normalmente, R'' comprende un grupo alquilideno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo germanio (por ejemplo, un grupo de dialquil germanio), un grupo de silicio (por ejemplo, un grupo de dialquil silicio), un grupo siloxano (por ejemplo, un grupo de dialquil siloxano), un grupo alquil fosfina o un grupo amina. Preferentemente, el sustituyente sobre el puente comprende un radical de hidrocarbilo que tiene al menos un

20 carbono, tal como un radical etilenilo sustituido o no sustituido, por ejemplo -CH₂-CH₂-(Et). Del modo más preferido, R'' es Ph₂C, Et o Me₂Si.

Preferentemente, Q es un halógeno y del modo más preferido es Cl.

El sustituyente o sustituyentes presentes sobre los ligandos no están particularmente limitados. Si existe más de un sustituyente, pueden ser iguales o diferentes. Normalmente, se escogen independientemente entre un grupo de hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

25 La posición del sustituyente o sustituyentes de los ligandos no está particularmente limitada. De este modo, los ligandos tienen cualquier patrón de sustitución que incluye no sustituido o completamente sustituido. No obstante, preferentemente, el grupo de ciclopentadienilo está sustituido en las posiciones 3- y/o 5- o en las posiciones 2- y/o 4- . Preferentemente, el grupo fluorenilo no está sustituido. Si está sustituido, preferentemente los sustituyentes están en las posiciones 3- y/o 6- o en las posiciones 2- y/o 7- . En la presente descripción, la posición 1 indica la posición

30 sobre el grupo ciclopentadienilo que está unido al puente.

El tipo y la posición de los sustituyentes viene determinado por medio de las propiedades del polímero resultante. Si se desea una poliolefina sindiotáctica, los sustituyentes están seleccionados para conferir simetría C_s al componente de catalizador, mientras que el patrón de sustitución C₁ o C₂ está seleccionado cuando se desean poliolefinas isotácticas.

35 En otra realización de acuerdo con la presente invención, se puede describir el componente de catalizador de hafnio por la fórmula II



40 en la que R'', Cp, R'y Q ya se han identificado y en la que X es un ligando de hetero átomo con uno o dos electrones de par desapareados y seleccionados entre el grupo 15 ó 16. Preferentemente, X es nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre y puede estar sustituido o no sustituido.

Preferentemente, el componente de metalloceno es un complejo de ciclopentadienilo-fluorenilo de puente, más preferentemente tiene un patrón de sustitución de simetría C_s o C₁.

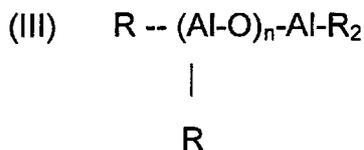
Cuando se desea simetría C_s, preferentemente tanto los grupos ciclopentadienilo como los grupos fluorenilo están sustituidos.

45 Cuando se desea simetría C₁, el sustituyente preferido sobre el ciclopentadienilo está en una posición distal con respecto a la posición de puente hacia adelante, del modo más preferido es un metilo o terc-butilo en posición 3. Preferentemente, el fluorenilo no está sustituido.

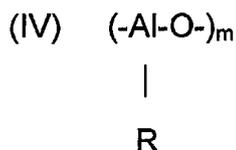
50 El agente activador tiene una baja o nula capacidad de coordinación y comprende un aluminoxano y una base de Lewis con impedimento estérico o un compuesto que comprende una o más funcionalidades básicas de Lewis. La baja capacidad de coordinación significa que el compuesto pueden unirse al metal pero es desplazado fácilmente por la olefina en el procedimiento de polimerización. El alquilo de aluminio que se encuentra inevitablemente asociado al aluminoxano es un captor de electrones (ácido de Lewis) y se neutraliza por medio de la adición de un donante de electrones. El donante de electrones debe ser suficientemente voluminoso para no interferir con hafnio.

Los aluminoxanos se conocen bien y preferentemente comprenden alquil aluminoxanos cíclicos y/o lineales

oligoméricos representados por la fórmula:



para aluminóxanos lineales y oligoméricos y



- 5 para aluminóxano cíclico y oligomérico, en la que n es 1-40, preferentemente 10-20, m es 3-40, preferentemente 3-20 y R es un grupo alquilo C₁-C₈ y preferentemente metilo.

10 La base de Lewis con impedimento estérico o el compuesto que comprende una o más funcionalidades básicas de Lewis añadido al aluminóxano con el fin de retener alquilo de aluminio es un fenol con impedimento estérico o multi-sustituido.

Compuestos apropiados que se pueden usar en la presente invención son fenol, tiofeniol, 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol.

Se mezclan el aluminóxano y la base de Lewis juntos y se dejan reaccionar durante un período de tiempo de 30 minutos a 2 horas, preferentemente de aproximadamente una hora con el fin de alcanzar el equilibrio.

- 15 La cantidad de aluminóxano añadido aporta una proporción de Al/Hf de 100 a 5000, preferentemente de 500 a 2000.

La productividad del sistema de catalizador depende de forma crítica de la proporción molar R de base de Lewis con respecto al aluminio total (aluminóxano + alquilo de aluminio). Preferentemente, R varía de 0,55 a 0,75. Si la cantidad de base de Lewis es demasiado grande puede actuar como un veneno.

- 20 La productividad del sistema de catalizador basado en hafnoceno de acuerdo con la presente invención se mejora en un factor de al menos 20.

La invención también proporciona un procedimiento de homo- o co-polimerización de olefinas que comprende las etapas de:

- 25 A. proporcionar un sistema de catalizador que comprende un componente de catalizador basado en hafnio, un agente activador que comprende un aluminóxano y una base de Lewis con impedimento estérico, y un soporte opcional;
 B. introducir el sistema de catalizador en una zona de polimerización que contiene un monómero de olefina y un comonómero opcional;
 C. mantener la zona de reacción en condiciones de polimerización;
 D. extraer la poliolefina deseada.

- 30 Se puede emplear el sistema de catalizador en un procedimiento de polimerización en solución, que sea homogéneo, o un procedimiento en suspensión, que sea heterogéneo. En un procedimiento en solución, los disolventes normales incluyen hidrocarburos que tienen de 4 a 7 átomos de carbono tal como heptano, tolueno o ciclohexano. En un procedimiento de suspensión, es necesario inmovilizar el sistema de catalizador sobre un soporte inerte, en particular un soporte sólido poroso tal como talco, óxidos inorgánicos y materiales de soporte resinosos tales como poliolefinas. Preferentemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en su forma finamente dividida.

- 40 Los materiales apropiados de óxido inorgánico que se pueden emplear de acuerdo con la presente invención incluyen óxidos metálicos del grupo IIA, IIIA, IVA o IVB tales como sílice, alúmina y sus mezclas. Otros óxidos inorgánicos que se pueden emplear bien solos o bien en combinación con sílice, o alúmina son por ejemplo magnesia, titanía o circonia. Otros materiales de soporte apropiados comprenden por ejemplo poliolefinas funcionalizadas finamente divididas tal como polietileno finamente dividido.

Preferentemente, el soporte es un soporte de sílice que tiene un área superficial de 200 a 700 m²/g y un volumen de poro de 0,5 a 3 ml/g.

Alternativamente, se puede usar un soporte de activador fluorado.

El orden de adición de los componentes de catalizador y agente activador al material de soporte puede variar. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el agente activador disuelto en un disolvente de hidrocarburo inerte apropiado se añade al material de soporte en forma de suspensión en el mismo líquido de hidrocarburo apropiado o en otro y, posteriormente, se añaden los componentes de catalizador a la suspensión.

Disolventes preferidos incluyen aceites minerales y los diversos hidrocarburos que son líquidos a la temperatura de reacción y que no reaccionan con los ingredientes individuales. Ejemplos ilustrativos de disolventes útiles incluyen los alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, heptano, octano y nonano, cicloalcanos tales como ciclopentano, ciclohexano, y compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno y dietilbenceno.

Preferentemente, el material de soporte se suspende en tolueno y los componentes de catalizador y agente activador se disuelven en tolueno antes de la adición al material de soporte.

Las condiciones empleadas para la polimerización no están particularmente limitadas, con la condición de que sean suficientes para polimerizar de manera eficaz el monómero particular usado como material de partida. La polimerización puede tener lugar en presencia de hidrógeno y de un co-monómero de alqueno tal como 1-buteno o 1-hexeno.

Opcionalmente, se puede llevar a cabo una pre-polimerización.

Preferentemente, la alfa-olefina es propileno.

Listado de Figuras

La Figura 1 representa esquemas que describen la formación de insaturaciones de vinilideno internas y terminales en una cadena polimérica en desarrollo.

La Figura 2 representa espectros de RMN ^1H de muestras de polipropileno preparadas con $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-}^i\text{Bu-Cp})(\text{Flu})\text{MCl}_2$ en la que M es Zr (2a) o Hf (2b)

Ejemplos

Polimerización de Propileno con $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{MCl}_2$:

Se seleccionó el metal M como Zr para los ejemplos no de acuerdo con la invención y Hf para los ejemplos de acuerdo con la invención, respectivamente. Se llevaron a cabo todas las reacciones de polimerización a una temperatura de 50 °C y con una solución 0,4 M de C_3H_6 en tolueno. Los agentes activadores fueron respectivamente metilaluminoxano (MAO) o una mezcla de MAO/fenol. Cuando se usó MAO como agente activador, la proporción de $[\text{Al}]/[\text{M}]$ fue de $1 \cdot 10^3$ y cuando se usó la mezcla de MAO/fenol como agente activador, la proporción de $[\text{Al}]/[\text{M}]$ fue de $(1.0 \text{ a } 1,5)10^3$ y la proporción de $[\text{fenol}]/[\text{Al}]$ fue de 0,6, en la que $[\text{Al}]$ representa la cantidad total de aluminio. Los resultados se muestran en la Tabla I, incluyen las productividades expresadas en $\text{kg}_{\text{PP}}/[\{\text{C}_3\text{H}_6\} \cdot \text{mol}_{\text{HF}} \cdot \text{h}]$ y las propiedades de los polímeros de enantioselectividad de sitio activo σ , abundancia fraccionada de inserciones a omisiones P_{sk} y masa Mv molecular media expresada en viscosidad determinada en tetralina a 135 °C.

TABLA I

| Metal | Agente activador | Productividad * 10^{-3} $\text{kg}_{\text{PP}}/[\{\text{C}_3\text{H}_6\} \cdot \text{mol}_{\text{HF}} \cdot \text{h}]$ | σ | P_{sk} | Mv* |
|-------|------------------|---|----------|-----------------|--------|
| Zr | MAO | 1,1 | 0,978 | 0,072 | 81000 |
| Zr | MAO/fenol | 2,4 | 0,983 | 0,054 | 410000 |
| Hf | MAO | 0,06 | 0,948 | 0,119 | 16000 |
| Hf | MAO/fenol | 2,1 | 0,941 | 0,082 | 610000 |

Se puede observar que la adición de fenol a MAO aumenta la productividad de ambos sistemas de catalizadores, pero el efecto fue mucho mayor para el sistema de catalizador basado en Hf que para el sistema de catalizador basado en Zr. El peso molecular de polipropileno preparado con el sistema de catalizador basado en hafnio activado con la mezcla MAO/fenol fue considerablemente mayor que el preparado con el sistema de catalizador basado en circonio, siendo todos los otros parámetros de polimerizaciones iguales.

Polimerización de propileno con $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-R-Cp})(\text{Flu})\text{MCl}_2$

Se llevó a cabo un primer conjunto de polimerizaciones con M metal seleccionado como hafnio y con el sustituyente

R sobre el ciclopentadienilo seleccionado como metilo y terc-butilo respectivamente. Se llevaron a cabo todas las reacciones de polimerización a una temperatura de 50 °C y con una solución de 0,4 M de propeno en tolueno. Cuando se usó MAO como agente activador, la proporción de $[Al]/[M]$ fue de $7 \cdot 10^2$ y cuando se usó la mezcla de MAO/fenol como agente activador la proporción de $[Al]/[M]$ fue de $6 \cdot 10^2$ y la proporción de $[fenol]/[Al]$ fue de 0,6. Los resultados se presentan en la Tabla II.

5

TABLA II

| Metal | Agente activador | R | Productividad * 10^{-3} $kg_{PP}/\{[C_3H_6] \cdot mol_{HF} \cdot h\}$ |
|-------|------------------|------|--|
| Hf | MAO | Me | 14 |
| Hf | MAO/Fenol | Me | 90 |
| Hf | MAO | t-Bu | - |
| Hf | MAO/Fenol | t-Bu | 33 |

Se llevaron a cabo polimerizaciones adicionales con el M metal seleccionado como hafnio para los ejemplos de acuerdo con la invención o como circonio para los ejemplos no de acuerdo con la invención y con el sustituyente R sobre el anillo de ciclopentadienilo seleccionado como metilo. La temperatura de polimerización y la presión parcial de propeno se seleccionaron como se indica en la Tabla III. Las propiedades poliméricas de enantioselectividad en el sitio i, σ_i ($i = 1$ o 2), de probabilidad condicionada P_{ij} de inserción de monómero en el sitio i tras un inserción previa en el sitio j ($i = 1$ o 2 y $j = 1$ o 2) también se muestran en la Tabla III. En todas las reacciones de polimerización, se activó el sistema de catalizador con una mezcla de MAO/fenol que tenía una proporción de $[fenol]/[Al]$ de 0,6.

10

15

TABLA III

| Metal | Temp. °C | Presión C_3H_6 bares | σ_1 | P_{12} | σ_2 | P_{21} |
|-------|----------|------------------------|------------|----------|------------|----------|
| Zr | 25 | 1 | 0,98 | 0,9 | 0,44 | 1 |
| Zr | 25 | 8 | 0,99 | 0,97 | 0,44 | 1 |
| Hf | 25 | 1 | 0,95 | 0,82 | 0,5 | 1 |
| Hf | 25 | 8 | 0,95 | 0,98 | 0,52 | 1 |
| Zr | 50 | 1 | 0,97 | 0,66 | 0,43 | 1 |
| Zr | 50 | 8 | 0,98 | 0,9 | 0,45 | 1 |
| Hf | 50 | 1 | 0,91 | 0,66 | 0,56 | 1 |
| Hf | 50 | 4 | 0,956 | 0,82 | 0,51 | 1 |

A una temperatura de polimerización de 25 °C, los polímeros obtenidos tuvieron todos una estructura de tipo hemioisotáctica y todos exhibieron una débil tendencia del desarrollo de cadena a la retro omisión hasta el sitio de coordinación menos impedido tras diluir el monómero. La enantioselectividad del sitio de coordinación más abierto fue menor para el hafnoceno (un 95 %) que para el circonoceno (un 98 %) y no fue sensible a la concentración de monómero.

20

A una temperatura de polimerización de 50 °C, la enantioselectividad del sitio de coordinación más abierto disminuyó con la concentración decreciente de monómero para el hafnoceno, mientras que permaneció inalterada para el circonoceno.

25

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, este comportamiento podría ser el resultado de la epimerización de la cadena en desarrollo.

Los presentes inventores han presentado, en la solicitud de patente Europea EP-03102060, que los sistemas de catalizadores basados en componente de catalizador $Me_2C(3-t-Bu-Cp)(Flu)ZrCl_2$ generaron polipropileno con un nivel elevado sin precedentes de insaturaciones de cadena internas. Estas insaturaciones de cadena internas se atribuyeron a la eliminación- β seguida de activación de cadena alílica como se resume en la Figura 1.

30

5 Los hafnocenos de la presente invención no exhibieron la tendencia a producir insaturaciones internas. Su espectro RMN indicó, por el contrario, una mayoría de insaturaciones terminales. Se registraron los espectros de RMN ^1H de la región olefinica a 400 MHz para las muestras poliméricas preparadas en tolueno con $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-}^i\text{Bu-Cp})(\text{Flu})\text{MCl}_2$ en la que M es Zr o Hf. Se representan en las Figuras 2a y 2b, respectivamente. Se puede observar a partir de estos espectros que las muestras preparadas con circonoceno (2a) tienen insaturaciones de vinilideno verdaderamente internas, mientras que las preparadas con hafnoceno (2b) muestran dos picos característicos de insaturaciones de vinilideno terminales y adicionalmente un patrón complejo a 5,0-5,1 ppm que podría representar un vinilo terminal.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de catalizador de metaloceno que comprende:

a) un componente de catalizador de metaloceno basado en hafnio descrito por la fórmula I



5 en la que Cp es un anillo de ciclopentadienilo; Flu es un anillo de fluorenilo; cada R es el igual o diferente y es hidrógeno o un radical hidrocarbilo tal como un radical alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo o arilalquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o dos átomos de carbono se unen para formar un anillo C4-C6; cada R' es igual o diferente y es hidrógeno o un radical hidrocarbilo tal como un radical alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo o arilalquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono; R'' es un puente estructural entre dos anillos Cp; Q es un radical hidrocarbilo tal como un radical arilo, alquilo, alqueno, alquilarilo o arilalquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, un radical hidrocarboxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno y pueden ser iguales o diferentes entre sí;

o por la fórmula II



15 en la que R'', Flu, R' y Q ya se han definido y en la que X es un ligando de heteroátomo con uno o dos electrones de par desapareados y seleccionados entre el grupo 15 o 16, sustituidos o no sustituidos, y el puente estructural R'' está entre el grupo fluorenilo y el heteroátomo;

20 b) un agente activador que tiene una baja o nula capacidad de coordinación que comprende un aluminóxano y un fenol multi-sustituido y en el que la proporción molar de fenol con respecto a aluminio total es de 0,55 a 0,75; c) opcionalmente un soporte.

2. El sistema de catalizador de metaloceno de la reivindicación 1, en el que en la fórmula II, X es nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre.

3. El sistema de catalizador de metaloceno de la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que todos los R y R' de los componentes I y II son hidrógeno.

25 4. El sistema de catalizador de metaloceno de la reivindicación 1, en el que en el componente I de catalizador basado en hafnio, posición 3 o posición 4 del grupo de ciclopentadienilo, en el que la posición 1 indica la posición sobre el grupo ciclopentadienilo que está unido al puente, está ocupado por un sustituyente que no es hidrógeno y todos los demás R y R' son hidrógeno.

30 5. El sistema de catalizador de metaloceno de la reivindicación 4, en el que el sustituyente de la posición 3 o la posición 4 del grupo ciclopentadienilo es metilo o terc-butilo.

6. El sistema de catalizador de metaloceno de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el aluminóxano es metilaluminóxano.

7. Un procedimiento de preparación del sistema de catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende las etapas de:

35 A. proporcionar el componente de catalizador de metaloceno basado en hafnio de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
B. proporcionar un agente activador que comprende aluminóxano y fenol multi-sustituido;
C. opcionalmente proporcionar un soporte.

8. Un procedimiento de polimerización de alfa-olefinas que comprende las etapas de:

40 A. inyectar en un reactor el sistema de catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
B. inyectar en el reactor un monómero y un comonómero opcional;
C. mantener en condiciones de polimerización;
D. recuperar una poliolefina.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el monómero es propileno.

45

FIGURA 1

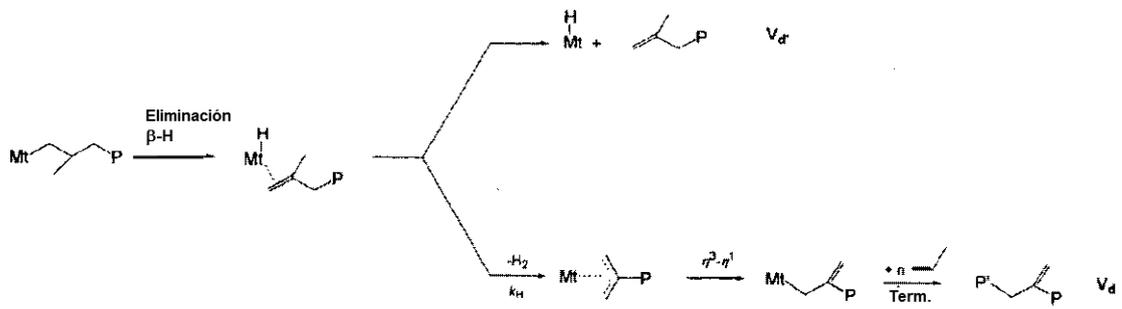


FIGURA 2

