

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 852**

51 Int. Cl.:

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2011 E 11728855 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2588501**

54 Título: **Soportes de catalizador modificados**

30 Prioridad:

12.08.2010 EP 10172640

01.07.2010 EP 10168151

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

01.07.2016

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)**

Zone Industrielle C

7181 Seneffe, BE

72 Inventor/es:

WILLOCQ, CHRISTOPHER;

VANTOMME, AURÉLIEN y

SLAWINSKI, MARTINE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 575 852 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

Soportes de catalizador modificados

Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de soportes del catalizador modificados, en particular soportes de catalizadores adecuados para los sistemas catalizadores de metaloceno.

La invención también se refiere al proceso de polimerización de olefinas usando dicho soporte.

Antecedentes de la invención

Los sistemas catalizadores de metaloceno se utilizan ampliamente en diversos sistemas de polimerización, incluyendo la polimerización de olefinas. Generalmente, con el fin de obtener la actividad más alta de los catalizadores de metaloceno, ha sido necesario su uso con un agente de activación de organoalúminoxano, tales como metilalúminoxano (MAO). Este sistema catalizador resultante se denomina generalmente sistema catalizador homogéneo, ya que al menos una parte del metaloceno o el organoaluminoxano está en solución en el medio de polimerización. Estos sistemas catalizadores homogéneos tienen la desventaja de que cuando se utilizan en condiciones de polimerización en suspensión, que producen polímeros que se adhieren a las paredes del reactor durante el proceso de polimerización (generalmente conocido como "ensuciamiento") y/o polímeros que tienen un tamaño de partícula pequeño y densidad aparente baja que limitan su utilidad comercial.

En un esfuerzo para superar las desventajas de los sistemas catalizadores de metaloceno homogéneos se han propuesto varios procedimientos. Típicamente, estos procedimientos han implicado la prepolimerización del sistema catalizador de metaloceno aluminoxano y/o el soporte de los componentes del sistema catalizador sobre un soporte poroso (también conocido como "sólido en partículas" o "soporte"). El vehículo poroso es por lo general un soporte que contiene sílice.

Otra consideración importante en el desarrollo de los catalizadores de metaloceno es el rendimiento de polímero sólido que se obtiene mediante el uso de una cantidad dada de catalizador en una cantidad de tiempo dada. Esto se conoce como la "actividad" del catalizador. Hay una búsqueda constante de catalizadores de metaloceno y de técnicas para preparar tales catalizadores, que proporcionan una mejora de la actividad para la polimerización de las olefinas. Una actividad mejorada significa que se tiene que usar menos catalizador para polimerizar más olefinas, de modo que se reducen considerablemente los costes, ya que los metalocenos son más caros que los catalizadores de Ziegler-Natta de cromo.

Se han realizado varios intentos para titanar soportes de sílice para su uso en las polimerizaciones de etileno catalizadas por metaloceno. Jongsomjit y col. (Molecules 2005, 10, 672, Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 9059 and Catalysis Letters Vol. 100, Nos. 3-4, April 2005) divulgan la titanación de sílices para la polimerización de etileno catalizada por circonoceno, en el que el soporte se prepara de acuerdo con Conway y col. (J. Chem. Soc., Faraday Trans. J, 1989, 85(1), 71-78) usando soportes mixtos de titanio y soportes mixtos de óxido y sílice. El aumento de la actividad con un soporte de este tipo es de solo un 25 %, porque el óxido de titanio está presente predominantemente en su forma de anatasa es decir, una forma cristalina. En condiciones de polimerización se puede obtener poco control morfológico con un soporte de este tipo. Es particularmente difícil su uso industrial, ya que el volumen poroso, la densidad aparente y el tamaño tanto del óxido de sílice como del óxido de titanio tienen que ser similares a fin de evitar la decantación de uno con respecto al otro. Además, la interacción de la Ti con los sitios Activos no está optimizada.

Por lo tanto, es necesario un nuevo soporte de catalizador para catalizadores de metaloceno que pueda inducir una actividad mejorada del sistema catalizador de metaloceno, en particular en condiciones industriales.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo soporte de catalizador para catalizadores de metaloceno para aumentar su actividad.

Además, es un objeto de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento para la polimerización de olefinas, preferentemente de etileno y propileno, utilizando un nuevo sistema catalizador de metaloceno en soporte.

Sumario de la invención

Al menos uno de los objetos se resuelve mediante la presente invención.

Se proporciona un procedimiento para la preparación de un sistema catalizador en soporte que comprende las etapas siguientes:

- i) impregnar un soporte de catalizador que contiene sílice que tiene un área de superficie específica de 150 m²/g a 800 m²/g, preferentemente de 280 m²/g a 600 m²/g, con uno o más compuestos de titanio seleccionados del grupo que consiste en tetraalcóxidos de titanio que tienen la fórmula general Ti(OR)₄, en la que cada R es igual o diferente y puede ser un grupo alquilo o cicloalquilo, teniendo cada uno de 3 a 5 átomos de carbono, y mezclas de los mismos, para formar un soporte catalizador que contiene sílice titanada que tiene un contenido de Ti de al menos 0,1 % en peso basado en el peso del soporte del catalizador impregnado con Ti,

en el que la impregnación del soporte por el compuesto de titanio se realiza introduciendo el compuesto de titanio en forma de una suspensión en un diluyente o introduciendo el compuesto de titanio disuelto en un disolvente acuoso; y

en el que el sistema catalizador en soporte comprende adicionalmente un aluminóxano y un metaloceno.

- 5 También se proporciona un procedimiento para preparar un polietileno que comprende la etapa de polimerizar olefinas, preferentemente etileno o propileno, en presencia de un sistema catalizador en soporte de acuerdo con la invención, preferentemente en la fase gaseosa o en la fase de suspensión. Opcionalmente, en el caso de la polimerización de etileno, el etileno se copolimeriza con uno o más comonómeros de alfa-olefina seleccionados de alfa-olefinas de C3 a C12. Opcionalmente, en el caso de la polimerización de propileno, el propileno se copolimeriza con uno o más comonómeros de alfa-olefina seleccionados de etileno y alfa-olefinas de C4 a C12.

10 El polietileno que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención tiene propiedades reológicas sorprendentes.

15 Sorprendentemente, el soporte del catalizador preparado de acuerdo con la invención mejora la actividad del metaloceno depositado sobre el mismo, ya que se optimiza la interacción del Ti dentro del soporte. Se cree, sin quedar ligado a la teoría, que la etapa de titanación de acuerdo con la invención mediante impregnación en lugar de la simple mezcla física de óxidos, hace que el compuesto de titanio forme Si-O-Ti-OH sobre la superficie de los poros dentro del soporte de sílice, incluso antes de la adición de alumóxano (por ejemplo, MAO). Adicionalmente, una vez que se añade un alumóxano, su interacción con TiOH y SiOH se optimiza. El efecto electrónico de la distribución específica de Ti sobre la superficie de grano del catalizador aumenta la actividad del sistema catalizador de metaloceno también.

20

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa una comparación de las actividades catalíticas del sistema catalizador de metaloceno que comprende el compuesto de titanio añadido de acuerdo con el procedimiento de la invención que contiene un contenido de titanio de 2 % en peso y 4 % en peso con las actividades catalíticas de los sistemas catalizadores de metaloceno que no contienen nada de titanio.

25

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un soporte de catalizador que contiene sílice y para la producción de poliolefinas con dicho sistema catalizador. El soporte preparado de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para las polimerizaciones de catalizador de metaloceno, ya que aumenta la actividad del sistema catalizador de metaloceno considerablemente.

30

Los soportes adecuados usados en la presente invención están basados en sílice y comprenden sílice amorfo que tiene un área de superficie de al menos 150 m²/g, preferentemente de al menos 200 m²/g, más preferentemente de al menos 280 m²/g, y como máximo de 800 m²/g, preferentemente a un máximo de 600 m²/g, más preferentemente como máximo 400 m²/g y, más preferentemente, a un máximo de 380 m²/g. El área de superficie específica se mide mediante adsorción N₂ utilizando la técnica BET bien conocida.

35

Los soportes que contienen sílice contienen al menos 20, 40, o 50 % en peso de sílice amorfa. El soporte que contiene sílice puede contener también uno o más de alúmina, magnesita y circonita.

Preferentemente, el soporte es un soporte de sílice, es decir esencialmente 100 % en peso de sílice, o un soporte de sílice-alúmina. En el caso de los soportes de sílice-alúmina, el soporte comprende preferentemente como máximo 15 % en peso de alúmina.

40

En general, los soportes tienen, ventajosamente, un volumen de poro de 1 cm³/g a 3 cm³/g. Los soportes con un volumen de poro de 1,3 - 2,0 cm³/g son los preferidos. El volumen de poro se mide mediante desorción de N₂ utilizando el procedimiento BJH para poros con un diámetro de menos de 1000 Å. Los soportes con una porosidad demasiado pequeña pueden dar lugar a una pérdida de potencial de índice de fusión y a una actividad menor. Los soportes con un volumen de poro de más de 2,5 cm³/g o incluso con un volumen de poros de más de 2,0 cm³/g son menos deseables debido a que pueden requerir etapas de preparación caras y especiales (por ejemplo, secado azeotrópico) durante su síntesis. Además, dado que suelen ser más sensibles al desgaste durante la manipulación del catalizador, la activación o el uso en la polimerización, estos soportes a menudo conducen a una mayor producción de finos de polímero, que es perjudicial en un procedimiento industrial.

45

El soporte que contiene sílice se puede preparar mediante diversas técnicas conocidas tales como, pero sin limitaciones, gelificación, precipitación y/o secado por pulverización. Por lo general, el tamaño de partícula D50 es de 5 µm, preferentemente de 30 µm, y más preferentemente de 35 µm, hasta 150 µm, preferentemente hasta 100 µm y lo más preferentemente hasta 70 µm. El D50 se define como el diámetro de partícula, en el que el 50 % en peso de las partículas tienen un diámetro más pequeño y el 50 % en peso de las partículas tienen un diámetro mayor. El tamaño de partícula D90 es de hasta 200 µm preferentemente de hasta 150 µm, más preferentemente hasta 110 µm. El D90 se define como el diámetro de partícula, en el que el 90 % en peso de las partículas tienen un diámetro

55

5 más pequeño y el 10 % en peso de las partículas tienen un diámetro mayor. El tamaño de partícula D10 es de al menos 2 μm , preferentemente de al menos 5 μm . El D10 se define como el diámetro de partícula, en el que el 10 % en peso de las partículas tienen un diámetro más pequeño y el 90 % en peso de las partículas tienen un diámetro mayor. La distribución del tamaño de partícula se determina usando granulometría por difracción de luz, por ejemplo, utilizando el Malvern Mastersizer 2000. La morfología de las partículas es, preferentemente, microesferoidea para favorecer la fluidización y para reducir el desgaste.

El soporte que contiene sílice se carga con uno o más compuestos de titanio seleccionados del grupo que consiste en tetraalcóxidos de titanio que tienen la fórmula general $\text{Ti}(\text{OR}')_4$, en el que cada R es el mismo o diferente y puede ser un grupo alquilo o cicloalquilo, teniendo cada uno de 3 a 5 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

10 El o los compuestos de titanio con los que se impregna el soporte se selecciona más preferentemente de titanatos de alquilo, preferentemente seleccionados de, por ejemplo, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. Más preferentemente se usa una mezcla de titanatos de alquilo, por ejemplo, una mezcla de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ and $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. Lo más preferentemente, la mezcla tiene una relación en peso de 20/80 de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ a $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. La impregnación del soporte con titanato de alquilo se lleva a cabo mediante la introducción del o los compuestos de titanio en una suspensión en un diluyente tal como un disolvente orgánico, por ejemplo, hexano o iso-hexano, o disuelto en un disolvente acuoso. La suspensión se añade preferentemente gota a gota al soporte. La suspensión se mezcla a continuación, preferentemente durante al menos 1 hora, más preferentemente al menos 2 horas.

20 La cantidad total del o los compuestos de titanio utilizados para impregnar se calcula con el fin de obtener el contenido de titanio requerido en el soporte del catalizador resultante y, preferentemente, la velocidad de flujo progresiva del compuesto de titanio se ajusta con el fin de proporcionar un periodo de reacción de titanación de 0,5 a 2 horas. El soporte impregnado resultante tiene un contenido de Ti de 0,1 a 60 % en peso, preferentemente de 0,1 a 25 % en peso, más preferentemente 0,5 a 15 % en peso, lo más preferentemente 1 a 10 % en peso.

El sistema catalizador en soporte que se puede obtener mediante este procedimiento puede comprender además la etapa:

25 – secar el soporte del catalizador impregnado con Ti antes de la adición de alumoxano y metaloceno.

30 El soporte se seca después de la titanación, preferentemente mediante calentamiento hasta una temperatura de 100 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente de al menos 250 $^{\circ}\text{C}$, más preferentemente de al menos 270 $^{\circ}\text{C}$. Esta etapa dura generalmente al menos 1 hora, más preferentemente al menos 2 horas, lo más preferentemente al menos 4 horas. El secado puede tener lugar en una atmósfera de gas seco e inerte y/o aire, preferentemente nitrógeno. El secado puede llevarse a cabo en un lecho fluidizado.

Después de la impregnación y el secado opcional, el soporte del catalizador titanado se puede almacenar en una atmósfera seca e inerte, por ejemplo, nitrógeno, a temperatura ambiente.

35 Los detalles y realizaciones mencionados anteriormente en relación con el procedimiento para la fabricación del soporte del catalizador también se aplican con respecto a la preparación del sistema catalizador en soporte según la presente invención.

El sistema catalizador en soporte que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención puede comprender adicionalmente la etapa:

– añadir alumoxano al soporte del catalizador impregnado con Ti antes de o durante la adición del metaloceno.

40 El soporte del catalizador se trata con un agente de activación del catalizador después de la impregnación. En una realización preferida, el alumoxano o una mezcla de alumoxanos se usan como agente de activación para el metaloceno, pero se puede usar cualquier otro agente de activación conocido en la técnica, por ejemplo, compuestos de borano. El alumoxano puede usarse junto con el metaloceno con el fin de mejorar la actividad del sistema catalizador durante la reacción de polimerización. Tal como se utiliza en el presente documento, el término alumoxano se utiliza de forma intercambiable con aluminóxano y se refiere a una sustancia que es capaz de activar el metaloceno.

45 Los alumoxanos utilizados de acuerdo con la presente invención comprenden alumoxanos de alquilo lineales y/o cíclicos oligoméricos. En una realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho alumoxano tiene la fórmula (III) o (IV)



50 para alumoxanos lineales oligoméricos; o



para alumoxanos cíclicos oligoméricos

en los que x es 1–40, y, preferentemente, 10–20;
 en los que y es 3–40, y, preferentemente, 3–20; y
 en los que cada R se selecciona independientemente de un alquilo C₁-C₈ y, preferentemente, es metilo.

5 En una realización preferida, el alumoxano es metilalumoxano (MAO). Generalmente, en la preparación de alumoxanos a partir de, por ejemplo, trimetilaluminio y agua, se obtiene una mezcla de compuestos lineales y cíclicos. Los procedimientos para la fabricación de alumoxano se conocen en la técnica y, por tanto, no se divulgan con detalle en el presente documento.

10 El tratamiento del soporte del catalizador con el alumoxano puede llevarse a cabo de acuerdo con cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica. De forma ventajosa, el alumoxano, preferentemente MAO, se mezcla en un diluyente/disolvente inerte, preferentemente tolueno, con el soporte del catalizador. La deposición de alumoxano se produce preferentemente a una temperatura entre 60 °C y 120 °C, más preferentemente de 80 °C a 120 °C, más preferentemente de 100 a 120 °C. La cantidad de MAO se calcula para alcanzar la carga de aluminio deseada.

15 El soporte del catalizador se trata con un metaloceno durante el tratamiento con el agente de activación del catalizador (procedimiento en 1 solo tubo) o después. Se puede aplicar cualquier metaloceno conocido en la técnica, incluyendo una mezcla de diferentes metalocenos. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "metaloceno" se refiere a un complejo de un metal de transición con una estructura coordinada, que consiste en un átomo de metal unido a uno o más ligandos. Los metalocenos se utilizan de acuerdo con la invención y se eligen preferentemente de fórmula (I) o (II):

20 $(Ar)_2MQ_2$ (I);

o

$R''(Ar)_2MQ_2$ (II)

25 en el que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos sin puentes y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos con puentes;

en el que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que pueden ser iguales o diferentes unos de otros;

30 en la que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en el que cada Ar se selecciona independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente de entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, o, F y P;

en la que M es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;

35 en la que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno; un hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F y P; y

40 en la que R'' es un grupo o resto divalente en puente entre los dos grupos Ar y seleccionado del grupo que consiste en un alquileo C₁-C₂₀, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquilfosfina y una amina, y en la que dicho R'' está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionados independientemente del grupo que comprende un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O; F y P.

45 Con el término "hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono" como se usa en el presente documento se quiere hacer referencia a un resto seleccionado del grupo que comprende un alquilo C₁-C₂₀; cicloalquilo C₃-C₂₀; arilo C₆-C₂₀; alquilarilo C₇-C₂₀ y arilalquilo C₇-C₂₀, lineal o ramificado, o cualquier combinación de los mismos.

Los ejemplos de grupos hidrocarbilo son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo, y fenilo.

Los ejemplos de átomos de halógeno incluyen cloro, bromo, flúor y yodo, y de estos átomos de halógeno se prefiere cloro.

50 Los ejemplos de grupos hidrocarboxi son metoxi, etoxi, propoxi, butoxi y amiloxi.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento en el que el monómero de etileno se polimeriza en presencia de un metaloceno con puentes o sin puentes. "Metalocenos con puentes" como se usa en el presente documento, son metalocenos en los que los dos ligandos de metales de transición aromáticos, denotados como Ar en las fórmulas (I) y (II), están unidos o conectados covalentemente por medio de un puente estructural.

55 Dicho puente estructural, denotado como R'' en las fórmulas (I) y (II), imparte estereorrigidez al metaloceno, es decir, el movimiento libre circulación de los ligandos de metal está restringido. De acuerdo con la invención, el metaloceno

con puentes consiste en un estereoisómero meso o racémico.

Los dos grupos Ar pueden ser iguales o diferentes. En una realización preferida, los dos Ar son ambos indenilo o ambos tetrahidroindenilo, en los que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F y P. Si está sustituido, ambos Ar están preferentemente sustituidos de forma idéntica. Sin embargo, en una realización preferida, ambos Ar no están sustituidos.

En una realización preferida, el metaloceno usado en un procedimiento de acuerdo con la invención está representado por la fórmula (I) o (II) como se ha indicado anteriormente, en el que Ar es como se ha definido anteriormente, y en el que ambos Ar son iguales y se seleccionan del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo y fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se define en el presente documento;

en el que M es como se ha definido anteriormente y, preferentemente, es circonio, en la que Q es como se ha definido anteriormente, y, preferentemente, ambas Q son iguales y se seleccionan del grupo que consiste en cloruro, fluoruro y metilo, y, preferentemente, son cloruro; y en la que R" cuando está presente, es como se ha definido anteriormente y, preferentemente, se selecciona del grupo que consiste en un alquileo C₁-C₂₀ y un silicio, y en la que dicho R" está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que comprende un halógeno, hidrosililo, hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento.

En otra realización preferida, el metaloceno usado en un procedimiento de acuerdo con la invención está representado por la fórmula (I) o (II) como se ha indicado anteriormente, en la que Ar es como se ha definido anteriormente, y en la que ambos Ar son diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo y fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que consiste en halógeno y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se define en el presente documento;

en la que M es como se ha definido anteriormente y, preferentemente, es circonio, en la que Q es como se ha definido anteriormente, y, preferentemente, ambas Q son iguales y se seleccionan del grupo que consiste en cloruro, fluoruro y metilo, y, preferentemente, son cloruro; y en la que R" cuando está presente, es como se ha definido anteriormente y, preferentemente, se selecciona del grupo que consiste en un alquileo C₁-C₂₀ y un silicio, y en la que dicho R" está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que comprende hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se ha definido en el presente documento.

En una realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metaloceno es un metaloceno sin puentes.

En una realización preferida, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metaloceno es un metaloceno sin puentes seleccionado del grupo que comprende dicloruro de bis(iso-butilciclopentadienilo) circonio, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienilo) circonio, dicloruro de bis(tetrahidroindenilo) circonio, dicloruro de bis(indenilo) circonio, dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienilo) circonio, dicloruro de bis(metilciclopentadienilo) circonio, dicloruro de bis(n-butilciclopentadienilo) circonio y dicloruro de bis(ciclopentadienilo) circonio; y preferentemente seleccionado del grupo que comprende dicloruro de bis(ciclopentadienilo) circonio, dicloruro de bis(tetrahidroindenilo) circonio, dicloruro de bis(indenilo) circonio y dicloruro de bis(1-metil-3-butilciclopentadienilo) circonio.

En otra realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metaloceno es un metaloceno con puentes.

En una realización preferida, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metaloceno es un metaloceno con puentes seleccionado del grupo que comprende dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenilo) circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenilo) circonio, dicloruro de dimetilsilileno bis(2-metil-4-fenil-inden-1-ilo) circonio, dicloruro de dimetilsilileno bis(2-metil-1H-ciclopenta[a]naftalen-3-ilo) circonio, dicloruro de ciclohexilmetilsilileno bis[4-(4-terc-butilfenil)-2-metil-inden-1-ilo] circonio, dicloruro de dimetilsilileno bis[4-(4-terc-butilfenil)-2-(ciclohexilmetil)inden-1-ilo] circonio. Se prefiere particularmente dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenilo) circonio.

En otra realización preferida, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho metaloceno es un metaloceno con puentes seleccionado del grupo que comprende dicloruro de difenilmetilen (3-t-butil-5-metilciclopentadienilo)(4,6-dit-butil-fluorenilo) circonio, dicloruro de di-p-clorofenilmetileno(3-t-butil-5-metilciclopentadienilo) (4,6-dit-butil-fluorenilo) circonio, dicloruro de difenilmetilen (ciclopentadienilo)(fluoren-9-il) circonio,

- dicloruro de dimetilmetileno (ciclopentadienilo) (2,7-di-terc-butil-fluoren-9-il) circonio, dicloruro de dimetilmetileno [1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienilo)] (fluoren-9-il) circonio, dicloruro de difenilmetileno [1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienilo)] (2,7-di-ter-butil-fluoren-9-il) circonio, dicloruro de dimetilmetileno [1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienilo)] (3,6-di-terc-butil-fluoren-9-il) circonio, dicloruro de dimetilmetileno (ciclopentadienilo) (fluoren-9-il) circonio y dicloruro de dibencilmetileno(2,7-difenil-3,6-di-terc-butil- fluoren-9-il) (ciclopentadienilo) circonio.
- 5 El soporte se trata con los metalocenos, de manera ventajosa, mediante la mezcla del o los metalocenos deseados con el soporte modificado con MAO. Preferentemente, la mezcla se produce a temperatura ambiente durante al menos 15 minutos, preferentemente al menos 1 hora, más preferentemente al menos 2 horas.
- 10 En una realización particular, la invención proporciona un procedimiento en el que la relación molar de aluminio proporcionado por el alumoxano, y el metal de transición, proporcionado por el metaloceno, del catalizador de polimerización es entre 20 y 200, y, por ejemplo, entre 30 y 150, o preferentemente entre 30 y 100.
- Los detalles y realizaciones mencionados anteriormente en relación con el procedimiento para la fabricación del soporte del catalizador y el sistema catalizador en soporte también se aplican con respecto al procedimiento de polimerización de olefinas de acuerdo con la presente invención.
- 15 El procedimiento de polimerización de olefinas (que incluye homo y copolimerizaciones) de la presente invención se lleva a cabo preferentemente en la fase líquida (es decir, conocida como "fase de suspensión" o "procedimiento en suspensión") o en la fase gaseosa; o en el caso de la polimerización de propileno también en un proceso a granel. Las combinaciones de diferentes procedimientos también son aplicables.
- 20 En un procedimiento en suspensión, el líquido comprende la olefina, propileno o etileno, y, en caso necesario, uno o más comonómeros alfa-olefínicos que comprenden de 2 a 10 átomos de carbono, en un diluyente inerte. El comonómero se puede seleccionar de una o más alfa-olefinas tales como etileno (por ejemplo, cuando se polimeriza propileno), 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Preferentemente, el comonómero seleccionado es etileno es se polimeriza propileno. Preferentemente, el comonómero seleccionado es 1-hexeno cuando se polimeriza etileno. En cualquier caso, el diluyente inerte es preferentemente isobutano. Preferentemente,
- 25 el etileno se polimeriza en presencia de un sistema catalizador de metaloceno de acuerdo con la invención en un reactor de doble bucle, es decir, dos reactores de bucle de suspensión conectados en serie. En este caso, se observó un aumento de la actividad del 100 % de acuerdo con la invención en comparación con un soporte del catalizador no titanado.
- 30 El procedimiento de polimerización para el etileno se lleva a cabo típicamente a una temperatura de polimerización de 80 a 110 °C y a una presión de al menos 20 bares. Preferentemente, la temperatura varía de 85 ha 110 °C y la presión es de al menos 40 bares, más preferentemente de 40 a 42 bares.
- El procedimiento de polimerización para el propileno se lleva a cabo típicamente a una temperatura de polimerización de 8 a 110 °C y a una presión de al menos 20 bares. Preferentemente, la temperatura varía de 65 a 110 °C, preferentemente 70 °C a 100 °C, más preferentemente de 65 a 78 °C, y la presión es de al menos 40 bares,
- 35 más preferentemente de 40 a 42 bares.
- Otros compuestos, tales como un alquilo metálico o hidrógeno, pueden introducirse en la reacción de polimerización para regular la actividad y las propiedades del polímero, tal como el índice de fluidez. En un procedimiento preferido de la presente invención, el procedimiento de polimerización o copolimerización se lleva a cabo en un reactor de suspensión, por ejemplo, en un reactor de bucle completo de líquido.
- 40 El sistema catalizador preparado de acuerdo con la invención también es particularmente adecuado para polimerizaciones en fase gaseosa de olefinas. Las polimerizaciones en fase gaseosa se pueden realizar en uno o más reactores de lecho fluidizado o de lecho agitado. La fase gaseosa comprende la olefina que se va a polimerizar, preferentemente etileno o propileno, si es necesario uno o más comonómeros alfa-olefínicos que comprenden de 2 a 10 átomos de carbono, tales como etileno (por ejemplo, cuando se polimeriza propileno), 1-buteno, 1-hexeno, 4-
- 45 metil-1-penteno, 1-octeno o mezclas de los mismos y un gas inerte tal como nitrógeno. Preferentemente, el comonómero seleccionado es 1-hexeno cuando se polimeriza etileno. Preferentemente, el comonómero seleccionado es etileno es se polimeriza propileno. En cualquier caso, opcionalmente también se puede inyectar un alquilo metálico en el medio de polimerización, así como uno o más de otros agentes de control de la reacción, por ejemplo, hidrógeno. La temperatura del reactor se puede ajustar a una temperatura de 60, 65, 70, 80, 85, 90 o 95 °C hasta 100, 110, 112 o 115 °C (Informe 1: Technology and Economic Evaluation, Chem Systems, January 1998).
- 50 Opcionalmente un diluyente de hidrocarburo tal como pentano, isopentano, hexano, isohexano, ciclohexano o mezclas de los mismos se puede utilizar si acciona la unidad de fase gaseosa en el llamado modo de condensación o de supercondensación.
- 55 El polipropileno también se puede obtener usando el sistema catalizador de metaloceno de la invención por polimerización de propileno en un proceso a granel, por ejemplo, en un reactor de bucle (Spheripol[®]) O un reactor de tanque con agitación continua (CSTR), o en un Spherizone[®] es decir, un reactor de circulación de múltiples zonas. Las combinaciones de los tipos de procesos anteriores también son aplicables, por ejemplo, reactor de tanque con agitación continua (CSTR) en condiciones a granel, seguido de un reactor de fase gaseosa.

Sorprendentemente, se encontró que el sistema catalizador en soporte preparado de acuerdo con la invención mejora en gran medida la actividad catalítica de los sistemas catalizadores de metalloceno.

5 En una realización, se encontró que la actividad catalítica de un sistema catalizador de metalloceno para polimerizaciones de etileno incluso aumentó hasta el 70 % mediante el uso del soporte impregnado en Ti preparado de acuerdo con la invención, en comparación con un soporte no titanado.

10 Cuando el sistema catalizador preparado de acuerdo con la invención tiene un contenido de Ti de 0,1 a 12 % en peso basado en el peso del soporte del catalizador impregnado con Ti, la poliolefina obtenida con la misma tiene una relación molar atómica de Ti y el metal de transición M es decir, Ti/M, en la que M se selecciona de uno o más de circonio, hafnio y vanadio, de 0,13 a 500. Cuando el sistema catalizador tiene un contenido de Ti de 1 a 10 % en peso basado en el peso del soporte del catalizador que contiene sílice titanada, la poliolefina obtenida con ello tiene preferentemente una relación molar atómica Ti/M de 1,3 a 420. El metal de transición M indica que la poliolefina se obtuvo en presencia de al menos un metalloceno. Además, la relación molar atómica Cl/Ti de la poliolefina debe ser inferior a 2,5. Esto indica que la poliolefina se obtuvo en ausencia de un catalizador de Ziegler-Natta, ya que los catalizadores de Ziegler-Natta incluyen grandes cantidades de Cl. La presencia de Ti indica el uso de un compuesto que contiene Ti para impulsar la actividad catalítica del metalloceno.

15 Por tanto, en otra realización, la poliolefina obtenida tiene una relación molar atómica de Ti/M de 0,13 a 500, preferentemente de 1,3 a 420, en la que M se selecciona de uno o más de circonio, hafnio y vanadio, y preferentemente una relación molar atómica Cl/Ti de menos de 2,5.

20 El contenido de Ti y M de la poliolefina se mide mediante espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) como se conoce en la técnica. El contenido de Cl se mide XRF como se conoce en la técnica. Obsérvese que las mediciones se realizan en la poliolefina obtenida a partir del reactor (la pelusa), antes de la aditivación y la extrusión.

25 Tal contenido de Ti permite la formación de una poliolefina utilizando mucho menos catalizador, debido a la mayor actividad del sistema catalizador en soporte en presencia de Ti. Como resultado, la poliolefina tiene un residuo catalítico menor, lo que a su vez mejora su uso en términos de salud y seguridad (menos residuos catalíticos que potencialmente migren a la superficie). Debido a la mayor actividad, las poliolefinas también tienen menores cantidades de sustancias volátiles, porque el monómero y el comonómero opcional se incorporan de manera más eficiente.

30 Por lo tanto, la poliolefina obtenida usando el sistema catalizador en soporte de la invención es especialmente adecuado para aplicaciones que requieren buenas propiedades organolépticas, por ejemplo, para el envasado de alimentos y bebidas.

35 Cuando se polimeriza etileno, el polietileno obtenido con el sistema catalizador preparado de acuerdo con la presente invención puede tener una distribución del peso molecular (DPM) que está representado por el índice de dispersión D, es decir, Mw/Mn (peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número, medido mediante análisis de GPC) de típicamente de 2 a 10, más típicamente de 3 a 8, una densidad medida de acuerdo con ISO 1183 de típicamente 0,920 a 0,970 g/cm³ y un índice de flujo de fusión (MI₂) Medido de acuerdo con ISO 1133, condición D, a 190 °C y 2,16 kg típicamente de 0,1 a 50 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 30 g/10 min.

40 Cuando se polimeriza propileno, el polipropileno obtenido con el sistema catalizador preparado de acuerdo con la presente invención pueden tener una densidad medida de acuerdo con ISO 1183 típicamente de 0,920 a 0,970 g/cm³ y un índice de flujo de fusión (MI₂) medido de acuerdo con ISO 1133, condición L, a 230 °C y 2,16 kg, en el intervalo de 0,05 g/10 min a 2000 g/10 min.

Las poliolefinas obtenidas usando el sistema catalizador preparado de acuerdo con la invención se pueden usar en cualquier aplicación conocida para el experto en la técnica.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención.

45 Ejemplos

Sistema catalizador en soporte "Catalizador Z1"

1. Modificación del soporte

50 En un matraz de fondo redondo de 250 ml acondicionado bajo un flujo ligero de nitrógeno, se agitaron 25 g de sílice a 60 rpm y se secaron a 110 °C durante la noche. Después se añadieron 190 ml de hexano seco. La suspensión se enfrió a 0 °C y gota a gota se añadieron 3,2 ml de VertecBip (relación en peso de Ti (OC₄H₉)₄ y Ti (OC₃H₇)₄ de 20:80) para impregnar el soporte. La suspensión se mezcló durante 20 horas a 0 °C. El disolvente se eliminó a presión reducida y la sílice resultante se secó bajo un flujo de nitrógeno a 450 °C durante 4 horas. La sílice impregnada en Ti tenía un contenido de Ti de 2 % en peso.

2. Tratamiento con MAO

5 Se introdujeron 20 g de sílice seca en un matraz de fondo redondo de 500 ml. Se añadió tolueno y la suspensión se agitó a 100 rpm. Gota a gota se añadió MAO (30 % en peso en tolueno) mediante un embudo de goteo y la suspensión resultante se calentó a 110 °C (reflujo) durante 4 horas. La cantidad de MAO añadido se calculó para llegar a la carga de Al deseada. Después del reflujo, la suspensión se enfrió hasta la temperatura ambiente y la mezcla se filtró a través de una frita de vidrio. El polvo recuperado se lavó con tolueno y pentano antes de secar a presión reducida durante la noche.

3. Tratamiento con metaloceno

10 En un matraz de fondo redondo de 250 ml se suspendieron 9,8 g de la sílice SMAO obtenida anteriormente en 80 ml de tolueno. Después, al soporte que contiene sílice suspendida se añadieron 0,2 g de dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenilo) circonio en una suspensión de 20 ml de tolueno. La suspensión resultante se agitó a 100 rpm durante 2 horas a temperatura ambiente. Finalmente, el catalizador obtenido se filtró, se lavó con tolueno y pentano antes de secar durante la noche.

Sistema catalizador en soporte "Catalizador Z2"

15 1. Modificación del soporte

20 En un matraz de fondo redondo de 250 ml acondicionado bajo un flujo ligero de nitrógeno, se agitaron 25 g de sílice a 60 rpm y se secaron a 110 °C durante la noche. Después se añadieron 190 ml de hexano seco. La suspensión se enfrió a 0 °C y gota a gota se añadieron 6,4 ml de VertecBip (relación en peso de Ti (OC₄H₉)₄ y Ti (OC₃H₇)₄ de 20:80) para impregnar el soporte. La suspensión se mezcló durante 20 horas a 0 °C. El disolvente se eliminó a presión reducida y la sílice resultante se secó bajo un flujo de nitrógeno a 450 °C durante 4 horas. La sílice impregnada en Ti tenía un contenido de Ti de 4 % en peso.

2. Tratamiento con MAO

25 Se introdujeron 20 g de sílice seca en un matraz de fondo redondo de 500 ml. Se añadió tolueno y la suspensión se agitó a 100 rpm. Gota a gota se añadió MAO (30 % en peso en tolueno) mediante un embudo de goteo y la suspensión resultante se calentó a 110 °C (reflujo) durante 4 horas. La cantidad de MAO añadido se calculó para llegar a la carga de Al deseada. Después del reflujo, la suspensión se enfrió hasta la temperatura ambiente y la mezcla se filtró a través de una frita de vidrio. El polvo recuperado se lavó con tolueno y pentano antes de secar a presión reducida durante la noche.

3. Tratamiento con metaloceno

30 En un matraz de fondo redondo de 250 ml se suspendieron 9,8 g de la sílice SMAO obtenida anteriormente en 80 ml de tolueno. Después, al soporte que contiene sílice suspendida se añadieron 0,2 g de dicloruro de etilen-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenilo) circonio en una suspensión de 20 ml de tolueno. La suspensión resultante se agitó a 100 rpm durante 2 horas a temperatura ambiente. Finalmente, el catalizador obtenido se filtró, se lavó con tolueno y pentano antes de secar durante la noche.

35 "Catalizador Z1" un contenido de Ti de 1,5 % en peso de Ti y una relación molar atómica Ti/Zr de 3,07.
"Catalizador Z2" un contenido de Ti de 3 % en peso de Ti y una relación molar atómica Ti/Zr de 6,14.

El contenido de Cl estaba por debajo del límite de detección, sólo pequeñas cantidades presentes.
El contenido de Ti, Zr y Cl se midieron utilizando XRF.

Sistema catalizador en soporte "Catalizador C1"

40 1. Modificación del soporte

El soporte de sílice se secó en un flujo de nitrógeno a 450 °C.

2. Tratamiento con MAO

El MAO se mezcló en tolueno con el soporte modificado a 110 °C. Después de la filtración, el polvo recuperado se lavó y se secó durante la noche para obtener el soporte modificado con MAO.

45 3. Tratamiento con metaloceno

El metaloceno dicloruro de etileno-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenilo) circonio se agitó con el soporte modificado con MAO a temperatura ambiente durante 2 horas. Después de la filtración, el polvo recuperado se lavó y se secó durante la noche para obtener el sistema catalizador en soporte. No se llevó a cabo ninguna titanación.

Polimerizaciones

Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo con el "Catalizador Z1" y el "Catalizador Z2" y se compararon con las polimerizaciones de etileno utilizando el "Catalizador C1" en las mismas condiciones de reacción.

- 5 El sistema catalizador se inyectó en un reactor de 130 ml que contenía 75 ml de isobutano a una presión de etileno de 23,8 bares a 85 °C para la copolimerización con una concentración de 2,4 % en peso de hexeno.

La Figura 1 muestra la comparación de la actividad catalítica entre las diferentes carreras, siendo el "Catalizador C1" el ejemplo comparativo. Tal como se presenta, la impregnación del soporte de acuerdo con la invención proporciona un aumento de las actividades. Un porcentaje en peso de solamente 2 y 4 % en peso de Ti aumentó la actividad catalítica en un 45% y 36 % respectivamente, en comparación con el catalizador C1.

- 10 El polietileno obtenido con el "Catalizador Z1" tenía una relación molar atómica Ti/Zr de 3,07. El polietileno obtenido con el "Catalizador Z2" tenía una relación molar atómica Ti/Zr de 6,14.

El contenido de Cl estaba por debajo del límite de detección medido mediante XRF, sólo pequeñas cantidades presentes. El contenido de Si se midió usando XRF también.

El contenido de Ti y Zr se midieron utilizando ICP-AES.

- 15 Los residuos catalíticos se midieron como sigue:

| | PE usando el CATALIZADOR Z1 (invención) | PE usando el CATALIZADOR C1 (comparativo) |
|---------------|--|--|
| Si/ppm | 286,8 | 403 |
| Ti/ppm | 1,86 | Sin Ti |
| Zr/ppm | 0,78 | 1,1 |

Por tanto, el residuo catalítico en el polietileno de acuerdo con la invención usando el "Catalizador Z1" fue menor que el polietileno obtenido usando el "Catalizador C1", lo que indica que el titanio impregnado de forma homogénea en todo el grano del catalizador aumentaba en gran medida la actividad catalítica del metaloceno.

- 20 Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo con el "Catalizador Z 1" y se compararon con las polimerizaciones de etileno utilizando el "Catalizador C1" en un proceso de ADL (bucle doble avanzado). El catalizador Z1 mostró una actividad del catalizador un 100 % más alta en comparación con el "Catalizador C1".

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un sistema catalizador en soporte que comprende la etapa siguiente:

i) impregnar un soporte de catalizador que contiene sílice que tiene un área de superficie específica de 150 m²/g a 800 m²/g, preferentemente de 280 m²/g a 600 m²/g, con uno o más compuestos de titanio seleccionados del grupo que consiste en tetraalcóxidos de titanio que tienen la fórmula general Ti(OR')₄, en la que cada R es igual o diferente y puede ser un grupo alquilo o cicloalquilo, teniendo cada uno de 3 a 5 átomos de carbono y mezclas de los mismos, para formar un soporte catalizador que contiene sílice titanada que tiene un contenido de Ti de al menos 0,1 % en peso en base a el peso del soporte del catalizador impregnado con Ti, en el que la impregnación del soporte por el compuesto de titanio se realiza introduciendo el compuesto de titanio en forma de una suspensión en un diluyente o introduciendo el compuesto de titanio disuelto en un disolvente acuoso; y en el que el sistema catalizador en soporte comprende adicionalmente un aluminóxano y un metaloceno.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende la etapa:

ii) secar el soporte del catalizador impregnado con Ti antes de la adición de aluminóxano y metaloceno.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que además comprende la etapa:

iii) añadir aluminóxano antes de o durante la adición del metaloceno.

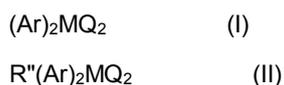
4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tienen un contenido de Ti de 0,1 a 60 % en peso, preferentemente de 0,5 a 25 % en peso, más preferentemente de 1 a 15 % en peso, lo más preferentemente de 1 a 10 % en peso.

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, que tiene un contenido de Ti de 0,1 a 12 % en peso en base a el peso del soporte del catalizador impregnado con Ti y una relación molar atómica Ti/M, en la que M es el metal de transición del metaloceno y se selecciona de uno o más de circonio, hafnio y vanadio, de 0,13 a 500, y preferentemente una relación molar atómica Cl/Ti menor de 2,5.

6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos de titanio se seleccionan de Ti(OC₄H₉)₄ y Ti(OC₃H₇)₄, preferentemente una mezcla de ambos, más preferentemente una mezcla que tiene una relación en peso de 20:80 de Ti(OC₄H₉)₄ a Ti(OC₃H₇)₄.

7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el aluminóxano es metilaluminóxano (MAO).

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el metaloceno se selecciona de la fórmula (I) o (II):



en el que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos sin puentes y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos con puentes;

en el que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que pueden ser iguales o diferentes unos de otros;

en las que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en las que cada Ar se selecciona independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente de entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y en las que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F y P; en las que M es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;

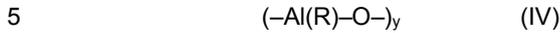
en las que cada Q se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno; un hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en las que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F y P; y en la que R'' es un grupo o resto divalente en puente entre los dos grupos Ar y seleccionado del grupo que consiste en un alquileo C₁-C₂₀, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquifosfina y una amina, y en la que dicho R'' está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionados independientemente del grupo que comprende un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y en las que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O; F y P.

9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el metaloceno se selecciona de (I) o (II), en las que cada Ar se selecciona independientemente de un indenilo o un tetrahidroindenilo, preferentemente siendo cada Ar igual.

10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alumoxano es un alumoxano oligomérico lineal o cíclico seleccionado de



para alumoxanos lineales oligoméricos; o



para alumoxanos cíclicos oligoméricos en la que x es 1-40; en la que y es 3-40; y en las que cada R se selecciona independientemente de un alquilo C₁-C₈, preferentemente metilo.

10 11. Un procedimiento de preparación de una poliolefina que comprende la etapa de polimerizar una olefina en presencia de un sistema catalizador en soporte preparado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

12. El procedimiento de acuerdo la reivindicación 11, en el que se lleva a cabo la polimerización:

- 15
 - en un proceso en fase gaseosa, llevado a cabo preferentemente en un reactor de lecho fluidizado, y/o
 - en un proceso en fase de suspensión, preferentemente en uno o más reactores de bucle de suspensión, más preferentemente en dos reactores de bucle de suspensión conectados en serie.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en el que la olefina es etileno, opcionalmente copolimerizada con un comonomero de alfa-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente 1-hexeno.

20 14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en el que la olefina es propileno, opcionalmente copolimerizado con un comonomero de alfa-olefina que tiene de 4 a 12 átomos de carbono o etileno, en el que la polimerización se lleva a cabo preferentemente en un procedimiento en masa, más preferentemente en un reactor de bucle.

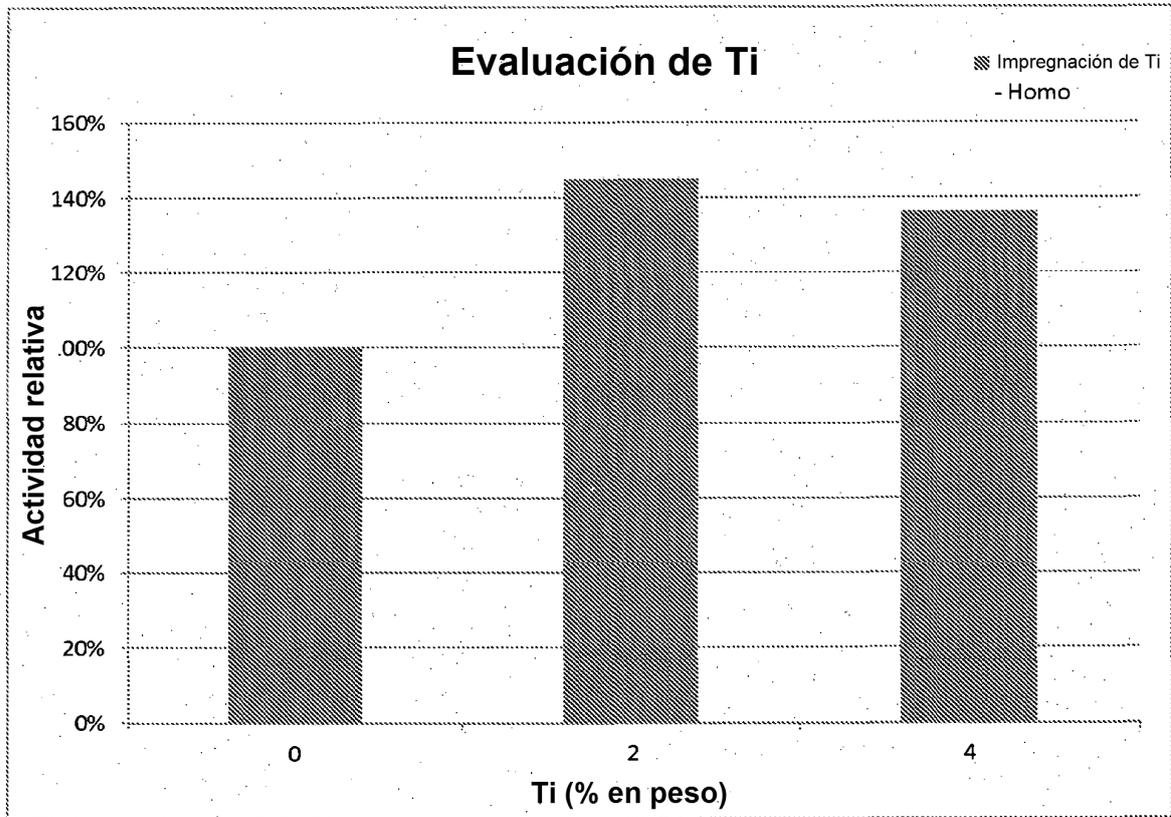


Fig. 1