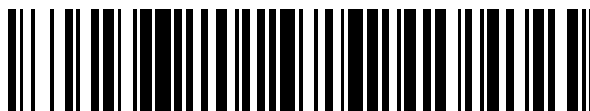


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 053**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08F 4/00** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2013 E 13171308 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2813517**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un polímero de propileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.11.2016**

73 Titular/es:  
**BOREALIS AG (100.0%)  
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19  
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:  
**TÖLTSCHE, WILFRIED;  
RESONI, LUIGI y  
REICHELTE, KRISTIN**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 589 053 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la preparación de un polímero de propileno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un polipropileno multimodal usando un catalizador de sitio único en un procedimiento de polimerización de múltiples etapas. En particular, la invención se refiere a un procedimiento en el que la productividad del catalizador en cada etapa puede controlarse y ajustarse a un nivel deseado haciendo posible controlar las propiedades del polímero final. Esto se consigue a través de la manipulación de la concentración de hidrógeno en el reactor de prepolimerización y en el primer reactor de polimerización principal del procedimiento, en particular mediante la reducción al mínimo de la concentración de hidrógeno en la etapa de prepolimerización.

**ANTECEDENTES**

15 Los procedimientos de polimerización de múltiples etapas se conocen bien y se usan ampliamente en la técnica para polimerizar polipropileno. Las configuraciones de procedimiento que contienen al menos un reactor de polimerización en fase de suspensión y al menos un reactor de polimerización en fase gaseosa se dan a conocer por ejemplo en el documento US4740550 y adicionalmente por ejemplo en los documentos WO98/058975 y WO98/058976. Un reactor de prepolimerización se incluye a menudo en la configuración del procedimiento, por lo general para maximizar el rendimiento de los catalizadores. El uso de prepolimerización también evita el sobrecalentamiento de las partículas de catalizador. La prepolimerización también ayuda a asegurar una polimerización más uniforme sobre las partículas de catalizador, reduciendo la probabilidad de la creación de finos en las etapas de reacción posteriores.

25 Los catalizadores de sitio único se han utilizado para fabricar poliolefinas durante muchos años. Innumerables publicaciones académicas y de patentes describen el uso de estos catalizadores en la polimerización de olefinas. Un gran grupo de catalizadores de sitio único son los metalocenos, que se utilizan hoy en día industrialmente y los polietilenos y polipropilenos, en particular se producen a menudo utilizando sistemas de catalizador basados en ciclopentadienilo con diferentes patrones de sustitución.

30 Los catalizadores de sitio único se utilizan en la polimerización de propileno con el fin de alcanzar algunas de las propiedades deseadas del polímero. Sin embargo, hay problemas en el uso de catalizadores de sitio único a escala industrial en las configuraciones de polimerización de múltiples etapas.

35 Los metalocenos están soportados de manera convencional sobre un soporte tal como sílice. La investigación ha encontrado que la catálisis heterogénea (en la que las partículas de catalizador no se disuelven en el medio de reacción) da lugar a productos poliméricos más ventajosos que la catálisis homogénea (en solución). Por lo tanto el uso de un soporte es un lugar común. El uso de catalizadores soportados sin embargo está asociado con problemas tales como residuos de sílice en el producto final. Además, todavía hay margen para actividad mejorada y formación de partículas de polímero mejorada.

40 En el documento WO03/051934, los autores de la invención proponen una forma alternativa de catalizador que se proporciona en forma sólida pero que no requiere un material soporte externo convencional tal como sílice. La invención se basa en el hallazgo de que un sistema catalizador homogéneo que contiene un compuesto organometálico de un metal de transición se puede convertir, de una manera controlada, en partículas de catalizador sólido uniforme formando en primer lugar un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende como la fase dispersa dicha solución del sistema catalizador homogéneo y como la fase continua un disolvente inmiscible con la misma y luego solidificando dichas gotitas dispersas para formar partículas sólidas que comprenden dicho catalizador.

50 La invención descrita en el documento WO03/051934 activaba la formación de partículas de catalizador esféricas sólidas de dicho catalizador organometálico de transición sin usar por ejemplo partículas de vehículo porosas externas, tales como sílice, que normalmente se requieren en la técnica. Por tanto, los problemas relacionados con los residuos de sílice de catalizador pueden resolverse por este tipo de catalizador. Además, se pudo ver que las partículas de catalizador que tienen mejor morfología, darán, debido al efecto réplica, partículas poliméricas que tienen una morfología mejorada también.

60 Algunas polimerizaciones de múltiples etapas utilizan una configuración en suspensión y a continuación en fase gaseosa. Una de las posibles limitaciones de los catalizadores de polimerización en general y de los catalizadores basados en metaloceno en particular, es que cuando el catalizador tiene una alta actividad en suspensión, por ejemplo, en masa, la actividad en la fase gaseosa es a menudo baja. Esto hace que sea difícil lograr una baja proporción de fase en masa a gaseosa del material producido (la llamada división de en masa/FG). En otras palabras, una fuerte actividad (inicial) en la etapa en masa puede conducir a la desactivación del catalizador más rápida, que a su vez conduce a un catalizador pobremente activo en el reactor en fase gaseosa. Este problema es especialmente relevante para copolimerizaciones en fase gaseosa en una secuencia de tres etapas, en fase de suspensión, fase gaseosa, en fase gaseosa donde el copolímero se produce en la tercera etapa.

Para ser relevante para la producción de polipropileno industrial, un catalizador de sitio único tiene que tener un buen rendimiento en todas las condiciones de polimerización, en particular en condiciones en donde la temperatura de polimerización es de al menos 70 °C y en todos los reactores de polimerización reales del procedimiento de múltiples etapas que incluyen tanto líquido (suspensión en masa) como reactores de fase gaseosa. La presente invención intenta solucionar esta cuestión.

Los autores de la presente invención han encontrado ahora que cuando todo o la mayor parte del hidrógeno necesario para controlar el MFR del polímero producido en el primer reactor de polimerización principal se alimenta directamente en el primer reactor de polimerización principal (por lo general una etapa de suspensión en masa) del procedimiento de polimerización, en lugar de en la etapa de prepolimerización, la productividad (actividad) del catalizador en la etapa de fase gaseosa posterior y en particular una segunda etapa de fase gaseosa, es mucho mayor que en el caso en que una parte importante o todo el hidrógeno se alimenta a la etapa de prepolimerización. La productividad general permanece aproximadamente en el mismo nivel pero cambia la actividad dentro de diferentes reactores. Por lo tanto esto permite un aumento en la cantidad de polímero realizado en la fase gaseosa en relación con la cantidad de polímero realizado en la fase en masa - nos referimos a la división en masa/FG.

Los autores de la invención han encontrado que la manera en que se distribuye el hidrógeno entre la prepolimerización y las etapas en masa tiene una clara influencia sobre las productividades de cada etapa individual, en particular las una o más etapas posteriores en fase gaseosa. A través de la manipulación de hidrógeno por lo tanto, la persona experta en la técnica puede afectar a la composición del polímero final.

Así, al cambiar la forma de alimentación de hidrógeno, es decir mediante la variación de la cantidad de hidrógeno alimentado en una etapa de prepolimerización y la cantidad alimentada en la etapa en masa, la productividad del catalizador se puede variar en cada etapa de polimerización (aunque no de forma independiente). Esto significa que, para un polímero producido en un procedimiento de 3 etapas (es decir, un procedimiento que comprende tres etapas de polimerización real), tales como una composición de copolímero de etileno-propileno heterofásico, la productividad en la segunda etapa de fase gaseosa, en la que se lleva a cabo la copolimerización de C2/C3, se puede aumentar.

El documento US2009/0270566 describe un procedimiento de polimerización en el que un catalizador de sitio único se utiliza en conjunción con un tensioactivo no iónico. El documento WO02/074817 describe un procedimiento de polimerización usando dos catalizadores que proporcionan componentes de bajo peso molecular y de alto peso molecular respectivamente.

Los catalizadores de mayor interés en el procedimiento de la invención se describen en los documentos WO2013/007664 y WO2013/007650. Ambos documentos también consideran la formación de copolímeros de etileno-propileno heterofásicos basada en una reacción en fase de suspensión (en masa) y gaseosa. En los documentos WO2013/007664 y WO2013/007650 sin embargo, el hidrógeno se utiliza en la etapa de prepolimerización y se añaden cantidades muy pequeñas de hidrógeno en el inicio de la polimerización en masa sin más hidrógeno añadido. No hay apreciación por lo tanto de la importancia de los niveles de hidrógeno entre la prepolimerización y la primera etapa de polimerización principal en términos de lograr un equilibrio diferente de actividad en los reactores y por lo tanto una ventana más amplia de la operación y por lo tanto una composición manipulada en el polímero final.

Por tanto, los autores de la presente invención permiten un procedimiento en el que la relación del material producido en cada etapa se puede cambiar y especialmente la cantidad de copolímero producido en el último reactor de un procedimiento de tres reactores en suspensión en masa/fase gaseosa/fase gaseosa se puede aumentar sin la necesidad de aumentar el tiempo de residencia en este último reactor.

## SUMARIO DE LA INVENCION

Por tanto, vista desde un aspecto la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un polímero de propileno en un procedimiento de polimerización de múltiples etapas en presencia de un catalizador de sitio único, comprendiendo dicho procedimiento:

(I) prepolimerización de un catalizador de sitio único en presencia de propileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa-olefina C2-10 y en presencia de hidrógeno o en ausencia de hidrógeno;

(II) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerización de propileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa-olefina C2-10, con el catalizador prepolimerizado de la etapa (I) en presencia de hidrógeno; y posteriormente

(III) en una etapa de polimerización gaseosa, polimerización de propileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa-olefina C2-10, en presencia de catalizador y el polímero de la etapa (II) y opcionalmente en presencia de hidrógeno;

en el que la cantidad de hidrógeno alimentado para la etapa de prepolimerización (I) es como máximo un 15 % de la cantidad total de hidrógeno alimentado a las etapas (I) y (II) del procedimiento de polimerización.

5 Vista desde otro aspecto la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero de propileno en un procedimiento de polimerización de múltiples etapas en presencia de un catalizador de sitio único que comprende:

10 (I) prepolimerización de un catalizador de sitio único en presencia de propileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa-olefina C2-10 y en presencia de hidrógeno o en ausencia de hidrógeno;

(II) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerización de propileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa-olefina C2-10 con el catalizador prepolimerizado de la etapa (I) en presencia de hidrógeno; y posteriormente

15 (III) en una primera etapa de polimerización gaseosa, polimerización de propileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa-olefina C2-10 en presencia de catalizador y el polímero de la etapa (II) y opcionalmente en presencia de hidrógeno; y posteriormente

20 (IV) en una segunda etapa de polimerización gaseosa, polimerización de propileno y al menos un comonomero de alfa-olefina C2-10 en presencia del catalizador y el polímero de la etapa (III) y opcionalmente, en presencia de hidrógeno;

en el que la cantidad de hidrógeno alimentado a la etapa de prepolimerización es como máximo un 15 % de la cantidad total de hidrógeno alimentado a las etapas (I) y (II) del procedimiento de polimerización.

25 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización de múltiples etapas usando un catalizador de sitio único, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de prepolimerización, una etapa de polimerización en suspensión, preferiblemente una etapa de polimerización en fase de suspensión en masa y al menos una, preferiblemente dos etapas de polimerización en fase gaseosa. El procedimiento se caracteriza porque la totalidad o una parte importante del hidrógeno utilizado en el procedimiento se alimenta a la etapa de polimerización en suspensión y la(s) etapa(s) en fase gaseosa y poco o nada de hidrógeno se alimenta a la prepolimerización. Preferiblemente el mismo catalizador se utiliza en cada etapa e idealmente, se transfiere de la prepolimerización a las etapas en suspensión y fase gaseosa en secuencia, como se conoce bien, tal como en una cascada de tipo Borstar<sup>®</sup>.

La productividad del catalizador más alta en la etapa de polimerización en fase gaseosa se consigue cuando no se alimenta hidrógeno en la etapa de prepolimerización y el hidrógeno se alimenta directamente en la etapa en masa.

40 PREPOLIMERIZACIÓN - ETAPA (I)

El procedimiento de la invención requiere una etapa de prepolimerización en línea que precede a la primera etapa de polimerización real. Esta etapa es independiente de la prepolimerización fuera de línea del catalizador usando propileno que se describe a continuación. La etapa de prepolimerización del catalizador fuera de línea es una parte de la síntesis del catalizador en lugar de una parte del procedimiento de polimerización de propileno. La etapa de prepolimerización en línea tiene lugar justo antes de la etapa de polimerización en suspensión y puede efectuarse en presencia de hidrógeno aunque la concentración de hidrógeno debe ser baja si está presente. La concentración de hidrógeno puede ser de 0,01 % en moles o menos, tal como de 0,01 hasta 0,001 % en moles de los contenidos del reactor. Se prefiere si no hay alimentación de hidrógeno para la reacción de prepolimerización en absoluto.

Las condiciones de temperatura dentro de la etapa de prepolimerización se mantienen idealmente bajas, tales como de 0 a 50 °C, preferiblemente de 5 a 40 °C, más preferiblemente 10 a 30 °C

55 En la etapa de prepolimerización, preferiblemente el propileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa-olefina C2-10, está/están polimerizados. Se apreciará que el comonomero no puede ser propileno (debe ser etileno o una alfa-olefina C4-10). Si está presente el comonomero es idealmente etileno. Lo más especialmente sin embargo, es que no haya comonomero y la prepolimerización se efectúe usando solamente propileno.

60 El tiempo de residencia en la etapa de reacción de prepolimerización es corto, típicamente de 5 a 30 min.

La etapa de prepolimerización genera preferiblemente menos de un 5 % en peso del polímero total formado, tal como un 3 % en peso o menos.

65 La prepolimerización tiene lugar preferiblemente en su propio reactor dedicado, idealmente en suspensión. El catalizador prepolimerizado se transfiere luego a la etapa de fase de suspensión.

## POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN - ETAPA (II)

La polimerización en suspensión puede producir un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con una alfa-olefina C2-10. El comonómero polimerizado con el propileno puede por lo tanto ser etileno o puede utilizarse una alfa-olefina C4-10 o una mezcla de comonómeros tal como una mezcla de etileno y una  $\alpha$ -olefina C4-10.

Como comonómeros de propileno, se usan preferiblemente etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o cualquiera de sus mezclas, preferiblemente etileno. Dicho copolímero realizado en la polimerización en fase de suspensión tiene generalmente un bajo contenido de comonómero tal como hasta un 5 % en peso.

Se prefiere sin embargo si la etapa de polimerización en suspensión produce un homopolímero de propileno.

La polimerización en fase de suspensión se efectúa idealmente en un reactor de bucle. Idealmente, la polimerización se lleva a cabo en masa, es decir, en un medio de propileno líquido. Para reactores de suspensión en general y en particular para reactores en masa, la temperatura de reacción estará generalmente en el intervalo de 70 a 100 ° C, preferiblemente de 70 a 85 ° C. La presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bar (por ejemplo, 20 a 60 bar), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0,1 a 5 horas (por ejemplo, 0,3 a 2 horas). Es un requisito que se utiliza hidrógeno en la polimerización en suspensión. La cantidad de hidrógeno empleada en la fase de suspensión es considerablemente mayor que la cantidad usada en la etapa de prepolimerización. La cantidad de hidrógeno utilizado en la prepolimerización debe ser no más de un 15 % de la cantidad total utilizada en la prepolimerización y polimerización en suspensión. Preferiblemente, la cantidad de hidrógeno utilizado en la etapa de prepolimerización es un 10 % o menos de la cantidad utilizada en la prepolimerización y suspensión, tal como un 5 % o menos.

Lo ideal sería, por supuesto no utilizar hidrógeno en la etapa de prepolimerización.

Se apreciará que el hidrógeno añadido a la etapa de prepolimerización se transfiere a la etapa de fase de suspensión. Así la cantidad de hidrógeno en la fase de suspensión es la suma de lo añadido a la prepolimerización y lo que se añade directamente a la etapa de suspensión. La cantidad de hidrógeno consumido en la etapa de prepolimerización es insignificante. Por tanto, la fase de suspensión contiene todo el hidrógeno alimentado en la etapa I + etapa II.

## ETAPAS DE POLIMERIZACIÓN EN FASE GASEOSA

Puede haber una etapa de polimerización en fase gaseosa o dos o más etapas en fase gaseosa. Idealmente, hay dos etapas en fase gaseosa.

Una etapa en fase gaseosa puede producir un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno. Si solo hay una etapa en fase gaseosa sin embargo, a continuación idealmente el reactor de fase gaseosa produce un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio con menos de un 10 % en peso de comonómero.

Sin embargo, si hay dos o más etapas en fase gaseosa, a continuación la etapa en fase gaseosa inmediatamente después de la etapa en fase de suspensión produce preferiblemente un homopolímero o un copolímero aleatorio con menos de un 10 % en peso de comonómero, mientras que el reactor de la segunda fase gaseosa (etapa IV) puede producir un copolímero aleatorio con más de un 10 % en peso de comonómero. Lo más preferiblemente, hay dos etapas en fase gaseosa, una primera etapa que forma un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio con menos de un 10 % en peso de comonómero y una segunda que forma un copolímero de propileno con más de un 10 % en peso de al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10.

El comonómero polimerizado con el propileno en cualquier etapa en fase gaseosa puede ser etileno o una alfa-olefina C4-10 o puede utilizarse una mezcla de comonómeros tal como una mezcla de etileno y una  $\alpha$ -olefina C4-10.

Como comonómeros de propileno, se usan preferiblemente etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o cualquiera de sus mezclas, preferiblemente etileno.

Se prefiere especialmente si el copolímero de propileno producido en la fase gaseosa en el procedimiento de la invención es un copolímero de propileno- etileno.

El polímero de propileno formado en el procedimiento como un todo puede ser un copolímero aleatorio o un copolímero heterofásico, preferiblemente un copolímero de propileno heterofásico. Los copolímeros heterofásicos pueden contener un homopolímero de propileno o matriz de copolímero (con generalmente un bajo contenido de comonómero) y un componente de copolímero de propileno amorfo. Es el componente amorfo el que se forma preferiblemente en al menos uno de los reactores de fase gaseosa. Se prefiere realizar el componente de la matriz en fase de suspensión y opcionalmente, también en la primera fase gaseosa si hay un segundo procedimiento en fase gaseosa.

El contenido de etileno en el polímero como un todo puede ser de hasta un 20 % en peso, por ejemplo 0,5 al 15 % en peso, dependiendo de las propiedades deseadas del polímero. El contenido de etileno del copolímero de propileno realizado en la fase gaseosa puede ser del 5 al 70 % en peso. Si solo hay una etapa en fase gaseosa, entonces ella puede producir el componente amorfo de un copolímero heterofásico si no hay una etapa más.

El procedimiento más preferido de la invención sin embargo implica una etapa de prepolimerización y luego tres etapas adicionales de polimerización, una polimerización en fase de suspensión (preferiblemente fase en masa) y dos polimerizaciones en fase gaseosa. Se apreciará que las etapas de fase de suspensión y/o gaseosa pueden tener lugar en el mismo reactor real (con condiciones cambiadas para cada etapa) o en diferentes reactores. Idealmente por supuesto, se utiliza una serie de reactores. En la realización más preferida hay reactores separados para cada una de las etapas de prepolimerización, suspensión y dos fases gaseosas.

Lo más preferido es si las dos etapas de prepolimerización y suspensión se llevan a cabo en un reactor de bucle con una transferencia a un reactor de fase gaseosa para una o más etapas en fase gaseosa. Si hay dos o más etapas en fase gaseosa, entonces, a escala industrial, se prefiere si se utilizan dos reactores de fase gaseosa separados.

Para el primer reactor de fase gaseosa en el procedimiento de la invención, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 60 a 90 °C, preferiblemente de 70 a 85 °C. La presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 15 a 35 bar, preferiblemente de 20 a 33 bar.

Para el segundo y adicionales reactores de fase gaseosa en el procedimiento de la invención, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 60 a 80 °C, preferiblemente de 65 a 75 °C. La presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 33 bar, preferiblemente de 18 a 30 bar.

El tiempo de residencia dentro de cualquier reactor de fase gaseosa será generalmente de 0,5 a 8 horas (por ejemplo, de 0,5 a 4 horas). El gas usado será la mezcla de monómeros, opcionalmente como mezcla con un gas no reactivo tal como nitrógeno o propano.

El contenido de hidrógeno dentro de los reactores de fase gaseosa es importante para controlar las propiedades del polímero, pero es independiente del hidrógeno añadido a las etapas de prepolimerización y en suspensión. El hidrógeno que queda en la etapa en suspensión puede ventilarse parcialmente antes de efectuar una transferencia a la fase gaseosa, pero también puede transferirse junto con la suspensión al reactor de fase gaseosa, donde se puede añadir más hidrógeno para controlar el MFR al valor deseado.

La primera etapa de fase gaseosa puede o no contener hidrógeno, idealmente el hidrógeno está presente sin embargo. Cuando se utiliza la etapa en fase gaseosa para producir un copolímero amorfo, entonces el reactor se hace funcionar preferiblemente con una menor concentración de hidrógeno en comparación con el reactor de suspensión. Cuando este reactor es la cuarta etapa de la secuencia de reacción de polimerización, la cantidad de hidrógeno utilizado es en gran parte independiente de la cantidad de hidrógeno usado en las etapas I y II. En este caso se puede funcionar también en ausencia de hidrógeno.

Preferiblemente, es la segunda etapa de polimerización en fase gaseosa la que tiene lugar en ausencia de hidrógeno.

Preferiblemente, se aplica una o más de las siguientes limitaciones:

la cantidad de hidrógeno alimentado a la etapa de prepolimerización es como máximo un 10 % de la cantidad total de hidrógeno alimentado a las etapas (I) y (II) del procedimiento de polimerización, preferiblemente como máximo un 5 %;

no se añade hidrógeno en la etapa de prepolimerización (I);

la etapa de prepolimerización se lleva a cabo solo con propileno;

el homopolímero se produce en la etapa (II);

el polímero de propileno formado en el procedimiento es un copolímero de propileno heterofásico;

la división de peso entre el polímero en suspensión y el polímero en fase gaseosa es suspensión/FG1 (+ FG2) 25:75 a 60:40, preferiblemente de 50:50 a 35:65; y

el catalizador de la invención está en forma de partículas sólidas libres de un soporte externo.

Por tanto, visto desde otro aspecto la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero de propileno en un procedimiento de polimerización de múltiples etapas en presencia de un catalizador de sitio único, comprendiendo dicho procedimiento:

(I) prepolimerización de un catalizador de sitio único en presencia de propileno como monómero único y en presencia de hidrógeno o en ausencia de hidrógeno;

5 (II) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerización de propileno solo con el catalizador prepolimerizado de la etapa (I) en presencia de hidrógeno; y posteriormente

(III) en una primera etapa de polimerización gaseosa polimerización de propileno solo en presencia del catalizador y el polímero de la etapa (II) y en presencia de hidrógeno; y posteriormente

10 (IV) en una segunda etapa de polimerización gaseosa, polimerización de propileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10 en presencia del catalizador y el polímero de la etapa (III);

en el que la cantidad de hidrógeno alimentado a la etapa de prepolimerización es como máximo un 15 % de la cantidad total de hidrógeno alimentado a las etapas I + II.

15 Las relaciones de división entre los reactores son importantes. En un procedimiento de producción de copolímero heterofásico conocido típico, la etapa de fase en masa produce un gran exceso del polímero total. En el presente caso, las relaciones pueden controlarse a través de una gama más amplia. Por lo tanto, la fase de suspensión puede producir del 60 al 25 % en peso del polímero total, preferiblemente del 50 al 30% en peso.

20 En general la primera polimerización en fase gaseosa produce una mayor cantidad de polímero que una segunda etapa en fase gaseosa. La división (en peso) entre el polímero en suspensión y el polímero en fase gaseosa es idealmente (suspensión/FG1 (+ FG2)): 25:75 a 60:40, preferiblemente 50:50 a 35:65. Téngase en cuenta que cualquier pequeña cantidad de polímero formado en prepolimerización se cuenta como parte del polímero en suspensión.

25 Como se señaló anteriormente, la manipulación de hidrógeno permite manipular la productividad dentro de los diversos reactores.

30 Manipulando la concentración de hidrógeno por lo tanto los autores de la invención son capaces de aumentar la contribución de los reactores de fase gaseosa. Por lo tanto los autores de la invención pueden producir un polímero con un componente de copolímero más grande, sin la necesidad de aumentar el tiempo(s) de residencia en el/los reactor(es) de fase gaseosa.

### 35 PROPIEDADES DEL POLÍMERO

Los polímeros de propileno producidos por el procedimiento de la invención son preferiblemente multimodales. Por lo general, una composición de polímero que comprende al menos dos fracciones, que se han producido bajo diferentes condiciones de polimerización dando como resultado diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y composición de comonómero para las fracciones, se conoce como "multimodal". Por consiguiente, en este sentido, los polímeros realizados por el procedimiento de la invención son multimodales. El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas en las que consiste la composición. Así, por ejemplo, una composición que consiste en solo dos fracciones se denomina "bimodal".

45 La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir la apariencia de la gráfica de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular, de un polímero multimodal tal podría mostrar dos o más máximos o al menos podría estar claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

50 La multimodalidad es también una función de las diferencias en composición comonomérica entre las fracciones. Más preferiblemente, el polímero realizado por el procedimiento de la invención es un copolímero de propileno heterofásico.

Los polímeros realizados por el procedimiento de la invención pueden por lo tanto tener un MFR<sub>2</sub> (caudal de fusión medido de acuerdo con la norma ISO1133 a 230 °C con 2,16 kg de carga) de 2 a 100 g/10 min, tal como 10 a 75 g/10 min.

55 Cuando se produce una composición de copolímero heterofásico, entonces la fracción soluble en xileno del polímero de la invención puede ser de 10 a 40 % en peso, tal como 15 a 34 % en peso.

60 La viscosidad intrínseca de los polímeros de la invención puede ser 0,8 a 4 dl/g, tal como 1,0 a 3 dl/g.

El contenido de comonómeros, preferiblemente el contenido de etileno, de la fracción soluble en xileno del polímero puede ser del 10 al 70 % en peso, tal como del 15 al 65 % en peso.

### 65 CATALIZADOR

El catalizador utilizado en la invención se puede utilizar en forma no soportada o en forma sólida. El catalizador de la invención sin embargo se debe utilizar como un catalizador heterogéneo (sólido).

5 Generalmente la cantidad de catalizador utilizado en el procedimiento de la invención dependerá de la naturaleza del catalizador, los tipos y condiciones del reactor y las propiedades deseadas para el producto polimérico.

10 El catalizador de la invención en forma sólida, preferiblemente en forma de partículas sólidas puede bien estar soportado sobre un material soporte externo, como sílice o alúmina, o bien, en una realización particularmente preferida, está libre de un soporte externo, estando sin embargo todavía en forma sólida. Por ejemplo, el catalizador sólido se puede obtener mediante un procedimiento en el que

15 (a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de los componentes del catalizador (i) un complejo y (ii) un cocatalizador; dispersados en un disolvente con el fin de formar gotitas dispersas; y

(b) se forman partículas sólidas por solidificación de dichas gotitas dispersas.

20 El catalizador está idealmente fabricado mediante la obtención de (i) un complejo por ejemplo de fórmula (I) y (ii) un cocatalizador; que forma un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende una solución de componentes del catalizador (i) y (ii) dispersados en un disolvente y la solidificación de dichas gotitas dispersadas para formar partículas sólidas.

25 Por libre de un soporte externo se entiende que el catalizador no contiene un soporte externo, tal como un soporte inorgánico, por ejemplo, sílice o alúmina, o un material de soporte polimérico orgánico.

30 En las definiciones que siguen, el término grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> por lo tanto incluye alquilo C<sub>1-20</sub>, alqueno C<sub>2-20</sub>, alquino C<sub>3-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-20</sub>, cicloalqueno C<sub>3-20</sub>, grupos arilo C<sub>6-20</sub>, grupos alquilarilo C<sub>7-20</sub> o grupos arilalquilo C<sub>7-20</sub> o por supuesto mezclas de estos grupos tales como cicloalquilo sustituido por alquilo. Los grupos hidrocarbilo lineales y ramificados no pueden contener unidades cíclicas. Los grupos hidrocarbilo alifáticos no pueden contener anillos arilo.

35 A menos que se indique lo contrario, los grupos hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> preferidos son alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>4-20</sub>, grupos cicloalquilalquilo C<sub>5-20</sub>, grupos alquilarilo C<sub>7-20</sub>, grupos arilalquilo C<sub>7-20</sub> o grupos arilo C<sub>6-20</sub>, especialmente grupos alquilo C<sub>1-10</sub>, grupos arilo C<sub>6-10</sub>, o grupos arilalquilo C<sub>7-12</sub>, por ejemplo grupos alquilo C<sub>1-8</sub>. Lo más especialmente los grupos hidrocarbilo preferidos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc-butilo, isobutilo, cicloalquilo C<sub>5-6</sub>, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo.

40 El término halógeno incluye grupos fluoro, cloro, bromo y yodo, especialmente grupos cloro, cuando se refieren a la definición de complejo.

El estado de oxidación del ion metálico se rige principalmente por la naturaleza del ion metálico en cuestión y la estabilidad de los estados de oxidación individuales de cada ion metálico.

45 Se apreciará que en los complejos de la invención, el ion metálico M se coordina por ligandos X con el fin de satisfacer la valencia del ion metálico y para llenar sus sitios de coordinación disponibles. La naturaleza de estos ligandos sigma puede variar enormemente.

50 La actividad del catalizador se define en esta solicitud por ser la cantidad de polímero producido/g de catalizador/h. El término productividad a veces también se usa para indicar la actividad del catalizador, aunque en el presente documento se designa la cantidad de polímero producido por unidad de peso de catalizador.

55 El catalizador de sitio único es preferiblemente un metaloceno. La preparación del catalizador de metaloceno puede llevarse a cabo de acuerdo con o análogamente a los procedimientos conocidos de la bibliografía y está dentro de las habilidades de un experto en la técnica. Dichos metalocenos típicamente llevan al menos un ligando orgánico, generalmente 1, 2 o 3, por ejemplo 1 o 2, que está η-unido al metal, por ejemplo un ligando η<sup>2-6</sup>, tal como un ligando η<sup>5</sup>. Preferiblemente, un metaloceno es un metal de transición del grupo 4 a 6, adecuadamente titanoceno, zirconoceno o hafnoceno, que contiene al menos un ligando η<sup>5</sup>, que es por ejemplo un ciclopentadienilo opcionalmente sustituido, un indenilo opcionalmente sustituido, un tetrahidroindenilo opcionalmente sustituido o un fluorenilo opcionalmente sustituido.

60 El compuesto de metaloceno puede tener una fórmula I:



65 en la que:



5 cada Cp es independientemente un ligando homo- o heterociclopentadienilo no sustituido o sustituido y/o fusionado, por ejemplo un ligando ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido; el uno o más sustituyente(s) opcionales se seleccionan preferiblemente de halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomo(s) en el resto de anillo, heteroarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, -SiR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -OSiR<sup>n</sup>, -SR<sup>n</sup>, -PR<sup>n</sup><sub>2</sub> o -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, siendo cada R<sup>n</sup> independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; o por ejemplo en el caso de -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, los dos sustituyentes R<sup>n</sup> pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno en el que están unidos.

10 T es un puente de 1-3 átomos, por ejemplo un puente de 1-2 átomos de C o 1-2 heteroátomos, en el que el(los) heteroátomo(s) pueden ser, por ejemplo átomo(s) de Si, Ge y/u O, en el que cada uno de los átomos del puente pueden soportar independientemente sustituyentes, tales como sustituyentes alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, trialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)sililo, trialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxilo o arilo (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) o un puente de 1-3, por ejemplo uno o dos, heteroátomos, tales como silicio, germanio y/o átomo(s) de oxígeno, por ejemplo -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>, en el que cada R<sup>1</sup> es independientemente un residuo de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o trialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)sililo, tal como un residuo de trimetilsililo.

M es un metal de transición del grupo 4 a 6, tal como del grupo 4, por ejemplo Ti, Zr o Hf.

20 Cada A es independientemente un ligando sigma, tal como H, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-20, alcoxi C<sub>1</sub>-20, alquenilo C<sub>2</sub>-20, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquenilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, -CH<sub>2</sub>-Y, en el que Y es arilo C<sub>6</sub>-20, heteroarilo C<sub>6</sub>-20, alcoxi C<sub>1</sub>-20, ariloxi C<sub>6</sub>-20, -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, -SiR<sup>n</sup><sub>3</sub> o OSiR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -SR<sup>n</sup>, -PR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -SiR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -OSiR<sup>n</sup><sub>3</sub> o -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, cada R<sup>n</sup> es independientemente un ligando sigma, tal como H, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-20, alcoxi C<sub>1</sub>-20, alquenilo C<sub>2</sub>-20, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; o por ejemplo en el caso de -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, los dos sustituyentes R<sup>n</sup> pueden formar un anillo, por ejemplo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno en el que están unidos.

30 Cada uno de los restos de anillo mencionados anteriormente solos o como parte de un resto como el sustituyente para Cp, A, R<sup>n</sup> o R<sup>1</sup> más pueden estar sustituidos por ejemplo con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que puede contener de átomos de Si y/o átomos de O

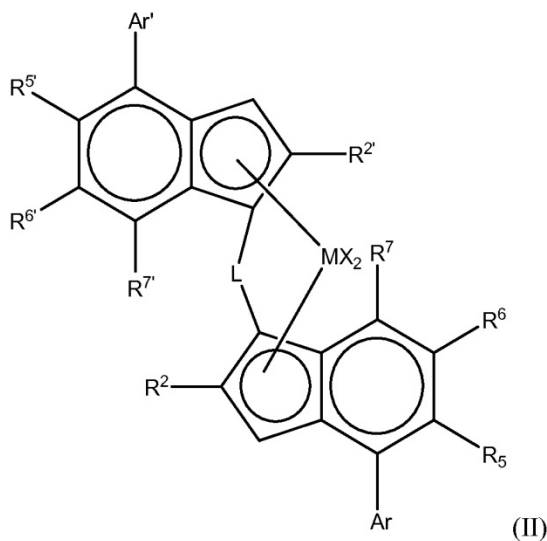
n es 1, 2 o 1;

35 m es 1, 2, 3, 1 o 2;

q es 1, 2 o 3, por ejemplo 2 o 3, en el que m + q es igual a la valencia de M.

40 Mientras que por lo tanto la invención es aplicable en general a un catalizador de sitio único estereoespecifico, la invención se utiliza idealmente con un metaloceno de la fórmula (II). Se entiende que el complejo usado en la invención consiste en su mezcla racémica.

Los metalocenos de la fórmula (II) por lo tanto incluyen:



45

en los que

M es zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

5 L es un puente divalente seleccionado de  $-R^1_2C-$ ,  $-R^1_2C-CR^1_2-$ ,  $-R^1_2Si-$ ,  $-R^1_2Si-SiR^1_2-$ ,  $-R^1_2Ge-$ , en la que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo  $C_{1-20}$ , tri(alquil  $C_{1-20}$ )sililo, arilo  $C_6-C_{20}$ , arilalquilo  $C_7-C_{20}$  o alquilarilo  $C_7-C_{20}$ ;  $R^2$  y  $R^2'$  son cada uno, independientemente un radical hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

10  $R^5$  y  $R^5'$  son cada uno independientemente hidrógeno, grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y opcionalmente están sustituidos por uno o más átomos de halo;

15  $R^6$  y  $R^6'$  son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16; o

$R^5$  y  $R^6$  tomados juntos pueden formar un anillo de carbono de 5 o 6 miembros de anillo saturado o insaturado fusionado al anillo de 6 miembros del grupo indenilo; o

20  $R^5'$  y  $R^6'$  tomados juntos pueden formar un anillo de carbono de 5 o 6 miembros saturado o insaturado fusionado al anillo de 6 miembros del grupo indenilo;

25  $R^7$  y  $R^7'$  son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

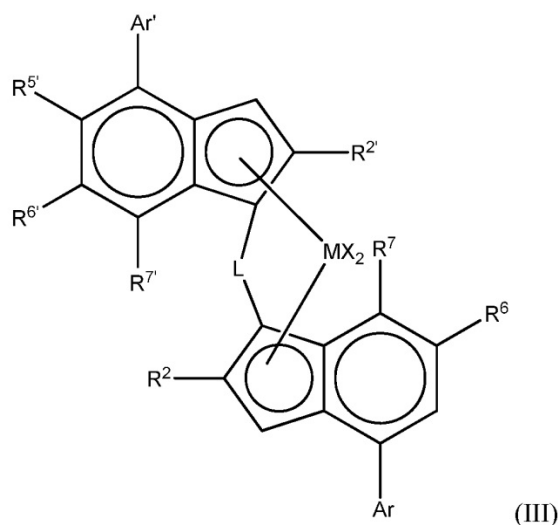
Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituidos por uno o más grupos  $R^1$ ;

30  $Ar'$  es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituidos por uno o más grupos  $R^1$ ;

35 cada  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  o dos grupos  $R^1$  en átomos de carbono adyacentes tomados juntos pueden formar un anillo fusionado de 5 o 6 miembros no aromático con el grupo Ar, estando dicho anillo en sí mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^4$ ; y

cada  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$ .

Más preferiblemente, el complejo es de fórmula (III)



40 en la que

M es zirconio o hafnio;

45 cada X es un ligando sigma;

L es un puente divalente seleccionado de  $-R'_2C-$ ,  $-R'_2C-CR'_{2-}$ ,  $-R'_2Si-$ ,  $-R'_2Si-SiR'_{2-}$ ,  $-R'_2Ge-$ , en la que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo  $C_{1-20}$ , tri(alquil  $C_{1-20}$ )sililo, arilo  $C_6-C_{20}$ , arilalquilo  $C_7-C_{20}$  o alquilarilo  $C_7-C_{20}$ ;  $R^2$  y  $R^2$  son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

5  $R^{5i}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y está opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halo;

10  $R^6$  y  $R^6$  son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

$R^7$  y  $R^7$  son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

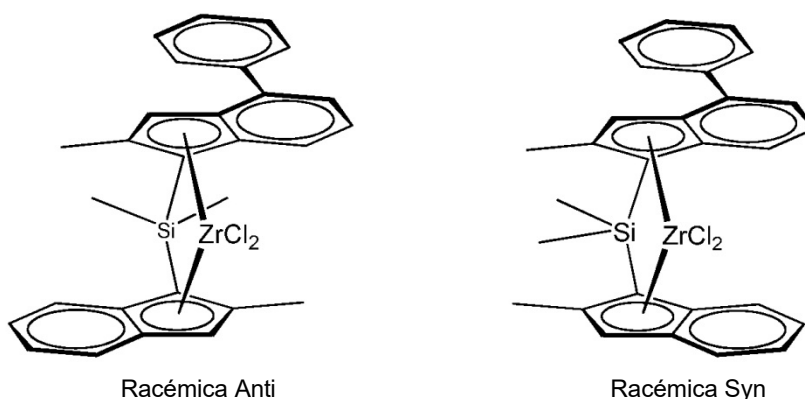
15 Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituidos por uno o más grupos  $R^1$ ;

Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituidos por uno o más grupos  $R^1$ ;

20 cada  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  o dos grupos  $R^1$  en átomos de carbono adyacentes tomados juntos pueden formar un anillo fusionado de 5 o 6 miembros no aromático con el grupo Ar, estando dicho anillo en sí mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^4$ ; y

25 cada  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$ .

Los complejos de la invención son simétricos o asimétricos, preferiblemente asimétricos. Esto significa simplemente que los dos ligandos de indenilo que forman el metaloceno son diferentes, es decir, cada ligando indenilo lleva un conjunto de sustituyentes que bien son químicamente diferentes, o bien están localizados en diferentes posiciones con respecto al otro ligando indenilo. Más precisamente, son metalocenos quirales, racémicos de bisindenilo con puente. Mientras que los complejos de la invención pueden estar en su configuración syn idealmente, están en su configuración anti. Para el propósito de esta invención, racémica-anti significa que los dos ligandos indenilo están orientados en direcciones opuestas con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, mientras racémica-syn significa que los dos ligandos indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, como se muestra en la siguiente figura.



40 La fórmula (III) se desea para abarcar tanto configuraciones syn como configuraciones anti, preferiblemente anti. Se requiere además en compuestos de fórmula (III), que el grupo  $R^{5i}$  no sea hidrógeno donde la posición 5 en el otro ligando lleva un hidrógeno.

45 De hecho, los metalocenos de la invención son idealmente  $C_1$ -simétricos pero mantienen una pseudo- $C_2$ -simetría ya que mantienen  $C_2$ -simetría en las proximidades del centro metálico, aunque no en la periferia de ligandos. Como se verá, el uso de dos ligandos de indenilo diferentes como se describe en esta invención permite una variación estructural mucho más fina, por lo tanto, una sintonización más precisa del comportamiento del catalizador, en comparación con los típicos catalizadores  $C_2$ -simétricos. Por la naturaleza de su química, los dos pares de enantiómeros anti y syn se forman durante la síntesis de los complejos. Sin embargo, mediante el uso de los ligandos de esta invención, la separación de los isómeros anti preferidos de los isómeros syn está clara.

50 Se prefiere si los metalocenos de la invención se emplean como el isómero anti rac. Idealmente, por tanto, al menos el 95 % en moles, tal como al menos el 98 % en moles, especialmente al menos el 99 % en moles del metaloceno se

encuentra en la forma isomérica anti racémica.

En otra realización de la invención:

5 M es preferiblemente Zr.

Cada X, que puede ser el mismo o diferente, es preferentemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCOR, SR, NR<sub>2</sub> o PR<sub>2</sub> en el que R es radical alquilo C<sub>1-20</sub>, alqueno C<sub>2-20</sub>, alquino C<sub>6-20</sub>, alqueno C<sub>7-20</sub> o arilalquilo C<sub>7-20</sub>; que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 14-16. R es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo.

Lo más preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C<sub>1-6</sub> o un grupo R, por ejemplo, preferiblemente un alquilo, fenilo o bencilo C<sub>1-6</sub>. Más preferiblemente X es cloro o un radical metilo. Preferentemente ambos grupos X son los mismos.

L es preferiblemente un enlazador alqueno o un puente que comprende un heteroátomo, tal como silicio o germanio, por ejemplo -SiR<sup>8</sup><sub>2</sub>-, en donde cada R<sup>8</sup> es independientemente alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub>, arilo C<sub>6-20</sub> o tri(alquil C<sub>1-20</sub>)sililo, tal como trimetilsililo. Más preferiblemente R<sup>8</sup> es alquilo C<sub>1-6</sub>, especialmente metilo o cicloalquilo C<sub>3-7</sub>, tal como ciclohexilo. Más preferiblemente, L es un puente dimetilsililo o un puente metilciclohexilsililo (es decir, Me-Si-ciclohexilo). También puede ser un puente de etileno.

R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> pueden ser diferentes pero son preferiblemente el mismo. R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> son preferiblemente un grupo hidrocarbilo C<sub>1-10</sub> tal como grupo hidrocarbilo C<sub>1-6</sub>. Más preferiblemente es un grupo lineal o ramificado alquilo C<sub>1-10</sub>. Más preferiblemente es un grupo lineal o ramificado alquilo C<sub>1-6</sub>, un grupo alquilo lineal especialmente C<sub>1-6</sub> tal como metilo o etilo.

Los grupos R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> pueden estar interrumpidos por uno o más heteroátomos, tales como 1 o 2 heteroátomos, por ejemplo, un heteroátomo, seleccionado de los Grupos 14 a 16 de la tabla periódica. Tal heteroátomo es preferiblemente O, N o S, especialmente O. Más preferiblemente sin embargo los grupos R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> no están libres de heteroátomos. Más especialmente R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> son metilo, especialmente ambos metilo.

Los dos grupos R pueden ser iguales o diferentes. Se prefiere sin embargo si los grupos Ar son diferentes. El grupo Ar' puede no estar sustituido. El Ar es preferiblemente un grupo bencilo fenilo opcionalmente sustituido por grupos R<sup>1</sup>, especialmente un grupo fenilo no sustituido.

El grupo Ar es preferiblemente un grupo arilo C<sub>6-20</sub> tal como un grupo fenilo o grupo naftilo. Mientras que el grupo Ar puede ser un grupo heteroarilo, tal como carbazolilo, es preferible que Ar no sea un grupo heteroarilo. El grupo Ar puede estar sin sustituir o sustituido por uno o más grupos R<sup>1</sup>, más preferiblemente por uno o dos grupos R<sup>1</sup> especialmente en la posición 4 del anillo de arilo unido al ligando indenilo o en las posiciones 3, 5.

En una realización, tanto Ar y Ar' no están sustituidos. En otra forma de realización Ar no está sustituido y Ar está sustituido con uno o dos grupos R<sup>1</sup>.

R<sup>1</sup> es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub>, tal como un grupo alquilo C<sub>1-20</sub>. Grupos R<sup>1</sup> pueden ser iguales o diferentes, preferiblemente el mismo. Más preferiblemente, R<sup>1</sup> es un grupo alquilo C<sub>2-10</sub> tal como grupo alquilo C<sub>3-8</sub>. Grupos altamente preferidos son grupos terc-butilo o isopropilo. Se prefiere si el grupo R<sup>1</sup> es voluminoso, es decir está ramificado. La ramificación puede ser alfa o beta con respecto al anillo. Grupos alquilo C<sub>3-8</sub> ramificados también se ven favorecidos por lo tanto.

En una realización adicional, dos grupos R<sup>1</sup> en átomos de carbono adyacentes tomados juntos pueden formar un anillo fusionado de 5 o 6 miembros no aromático con el grupo Ar, estando dicho anillo en sí mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R<sup>4</sup> del anillo. Un anillo tal puede formar un grupo de tetrahidroindenilo con el anillo de Ar o un grupo tetrahidronaftilo.

Si un grupo R<sup>4</sup> está presente, no es preferiblemente solo 1 grupo tal. Es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>.

Se prefiere si hay uno o dos grupos R<sup>1</sup> presentes en el grupo Ar. Donde hay un R<sup>1</sup> grupo presente, el grupo es preferiblemente para con respecto al anillo de indenilo (posición 4). Cuando dos grupos R<sup>1</sup> están presentes estos están preferentemente en las posiciones 3 y 5.

R<sup>5</sup> es preferiblemente H.

R<sup>5</sup> es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y está opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halo o R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>, tal como metilo pero más preferiblemente es un grupo Z'R<sup>3</sup>.

5  $R^6$  y  $R^{6'}$  pueden ser iguales o diferentes. En una realización preferida uno de  $R^6$  y  $R^{6'}$  es hidrógeno, especialmente  $R^{6'}$ . Se prefiere que si  $R^6$  y  $R^{6'}$  no son ambos hidrógeno. Si no es hidrógeno, se prefiere si cada  $R^6$  y  $R^{6'}$  es preferiblemente un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$ , tal como un grupo alquilo  $C_{1-20}$  o grupo arilo  $C_{6-10}$ . Más preferiblemente,  $R^6$  y  $R^{6'}$  son un grupo alquilo  $C_{2-10}$  tal como grupo alquilo  $C_{3-8}$ . Grupos altamente preferidos son grupos terc-butilo. Se prefiere si  $R^6$  y  $R^{6'}$  son voluminosos, es decir están ramificados. La ramificación puede ser alfa o beta con respecto al anillo. Grupos alquilo  $C_{3-8}$  ramificados también se ven favorecidos por lo tanto.

10 En una realización adicional,  $R^5$  y  $R^6$  tomados juntos forman un anillo de carbono de 5 miembros con los átomos a los que están unidos.

10 En una realización adicional,  $R^5$  y  $R^{6'}$  tomados juntos forman un anillo de carbono de 5 miembros con los átomos a los que están unidos.

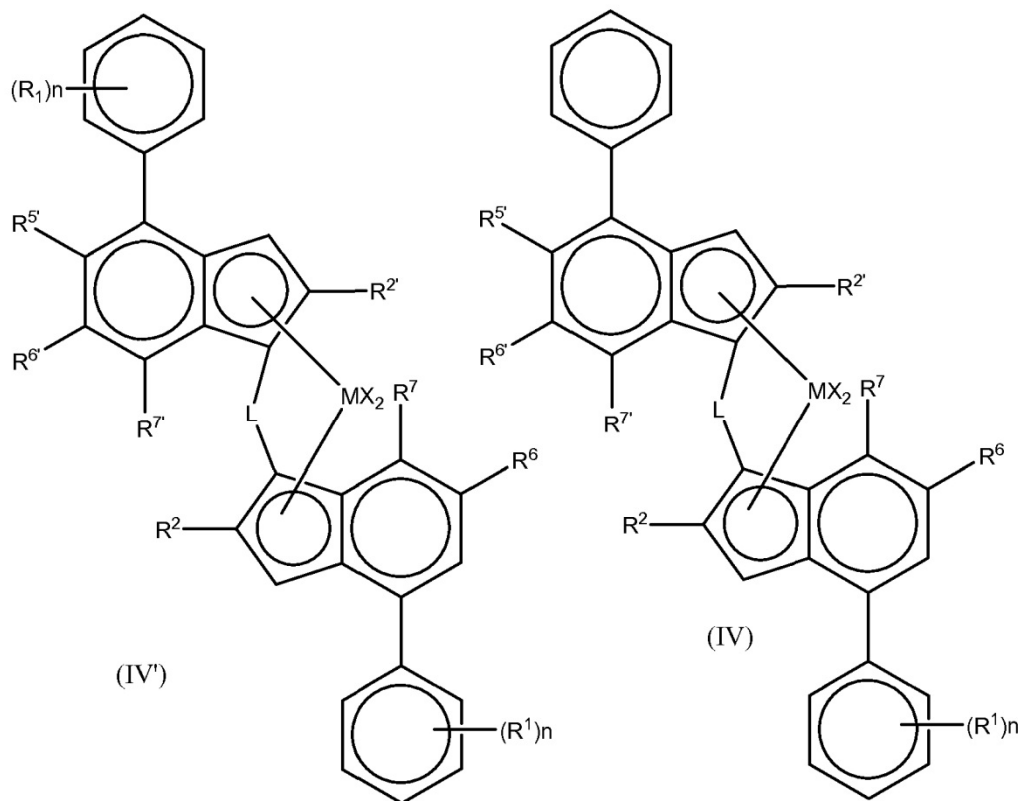
15 Los dos grupos  $R^7$  y  $R^{7'}$  pueden ser iguales o diferentes. Cada grupo  $R^7$  y  $R^{7'}$  es preferiblemente hidrógeno, un grupo alquilo  $C_{1-6}$  o es un grupo  $ZR^3$ . Se prefiere que si  $R^7$  es hidrógeno. Se prefiere que  $R^7$  es hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$  o  $ZR^3$ . El más preferido es la combinación de ambos  $R^7$  y  $R^{7'}$ , siendo hidrógeno. También se prefiere si  $ZR^3$  representa O-alquilo  $C_{1-6}$ , tal como metoxi. También se prefiere si  $R^7$  representa alquilo  $C_{1-6}$  tal como metilo.

20 Z y Z' son O o S, preferiblemente O.

$R^3$  es preferiblemente un grupo hidrocarbilo  $C_{1-10}$ , especialmente un grupo alquilo  $C_{1-10}$ , o un grupo arilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo. Más especialmente  $R^3$  es un grupo alquilo  $C_{1-6}$ , tal como un grupo alquilo  $C_{1-6}$  lineal, por ejemplo metilo o etilo

25  $R^{3'}$  es preferiblemente un grupo hidrocarbilo  $C_{1-10}$ , especialmente un grupo alquilo  $C_{1-10}$ , o un grupo arilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo. Más especialmente  $R^{3'}$  es un grupo alquilo  $C_{1-6}$ , tal como un grupo alquilo  $C_{1-6}$  lineal, por ejemplo metilo o etilo, o es un radical basado en fenilo basado opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo tales como el p-H o C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>.

30 Por lo tanto, los complejos preferidos de la invención son de fórmula (IV') o (IV)



35 en las que

M es zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, de preferencia cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilo o bencilo;

5 L es un puente divalente seleccionado de -R<sup>1</sup>C-, R<sup>2</sup><sub>2</sub>C-CR<sup>2</sup><sub>2</sub>-, -R<sup>1</sup>Si-, R<sup>2</sup><sub>2</sub>Si-SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, -R<sup>1</sup>Ge-, en la que cada R<sup>1</sup> es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub>, tri(alquilo C<sub>1-20</sub>)sililo, arilo C<sub>6-20</sub>, arilalquilo C<sub>7-20</sub> o C<sub>7-20</sub> alquilarilo;

cada R<sup>2</sup> o R<sup>2</sup>' es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>;

10 R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub> o grupo Z'R<sup>3</sup>';

R<sup>6</sup> hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>;

15 R<sup>6</sup>' es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub> o un grupo arilo C<sub>6-10</sub>;

R<sup>7</sup> es hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> o grupo ZR<sup>3</sup>;

R<sup>7</sup> es hidrógeno o un alquilo C<sub>1-10</sub>;

20 Z y Z' son independientemente O o S;

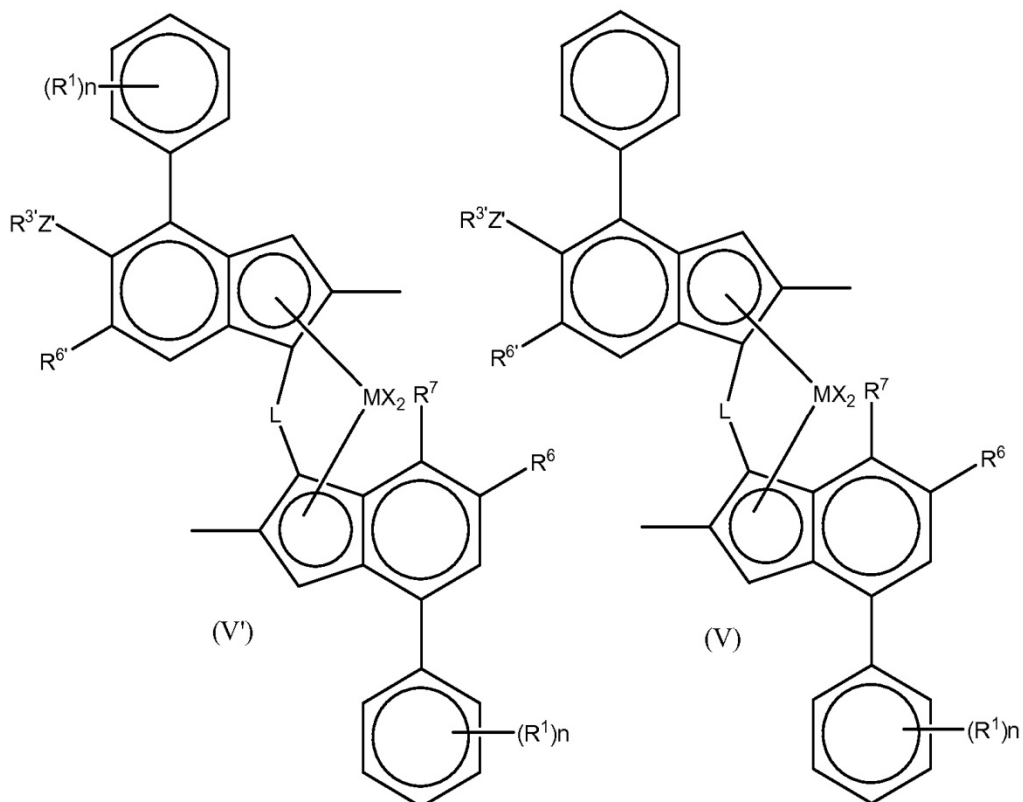
R<sup>3</sup>' es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>, o un grupo arilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo;

25 R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-10</sub>;

cada n es independientemente 0 a 4, por ejemplo 0, 1 o 2;

y cada R<sub>1</sub> es independientemente un grupo hidrocarbilo C<sub>1-20</sub>, por ejemplo, grupo alquilo C<sub>1-10</sub>.

30 Visto desde otro aspecto la invención proporciona un complejo de fórmula (V') o (V):



35 M es zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma, de preferencia cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilo o grupo bencilo;

L es un puente divalente seleccionado de  $-R_2 C-$  o  $-R'_2 Si-$  en la que cada  $R'$  es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$  o cicloalquilo  $C_{3-10}$ ;

$R^6$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_{1-10}$ ;

$R^{6'}$  es un grupo alquilo  $C_{1-10}$  o grupo arilo  $C_{6-10}$ ;

$R^7$  es hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$  u O-alquilo  $C_{1-6}$ ;

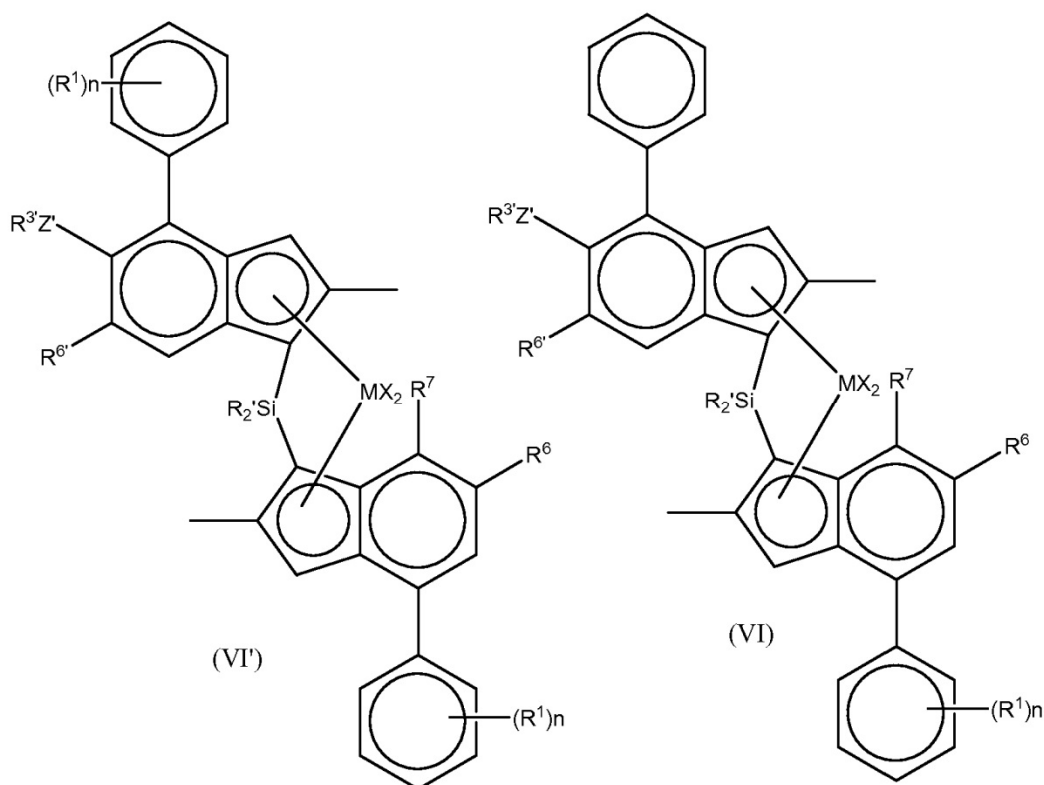
$Z'$  es O o S;

$R^{3'}$  es un grupo alquilo  $C_{1-10}$ , o grupo arilo  $C_{6-10}$  opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo;

$n$  es independientemente 0 a 4, por ejemplo, 0, 1 o 2; y

cada  $R^1$  es independientemente un grupo alquilo  $C_{1-10}$ .

Visto desde un aspecto preferido adicional la invención proporciona un complejo de fórmula (VI') o (VI):



$M$  es zirconio o hafnio;

cada  $X$  es un ligando sigma, de preferencia cada  $X$  es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxi  $C_{1-6}$ , alquilo  $C_{1-6}$ , fenilo o grupo bencilo;

cada  $R'$  es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo  $C_{1-20}$  o cicloalquilo  $C_{3-7}$ ;

$R^6$  es hidrógeno o un alquilo  $C_{1-10}$ ;

$R^{6'}$  es un grupo alquilo  $C_{1-10}$  o grupo arilo  $C_{6-10}$ ;

$R^7$  es hidrógeno, alquilo  $C_{1-6}$  o O-alquilo  $C_{1-6}$ ;

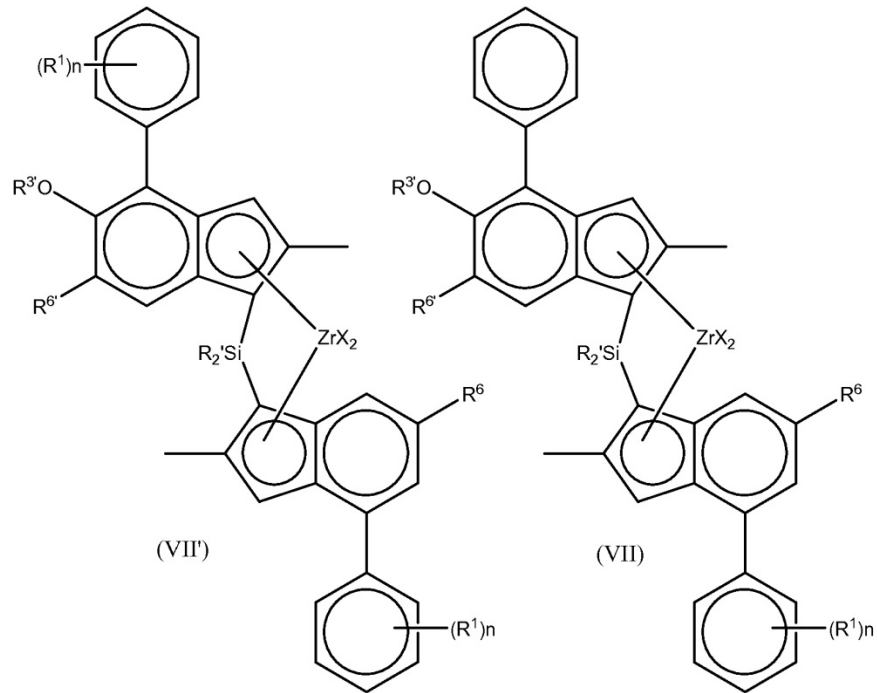
$Z$  es O o S;

$R^{3'}$  es un grupo alquilo  $C_{1-10}$ , o grupo arilo  $C_{6-10}$  opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo;

n es independientemente 0, 1 a 2 y

cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo alquilo C<sub>3-8</sub>.

5 Lo más especialmente, el complejo de la invención es de fórmula (VII') o (VII):



10 en el que cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupo alcoxilo C<sub>1-6</sub>, alquilo C<sub>1-6</sub>, fenilo o grupo bencilo;

R' es independientemente alquilo C<sub>1-6</sub> o cicloalquilo C<sub>3-10</sub>;

15 R<sup>1</sup> es independientemente alquilo C<sub>3-8</sub>;

R<sup>6</sup> es hidrógeno o un alquilo C<sub>3-8</sub>;

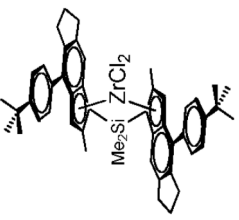
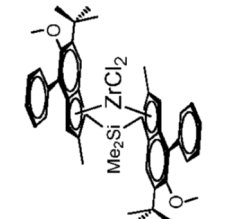
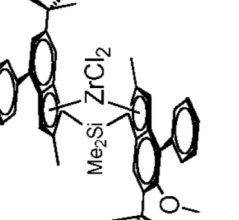
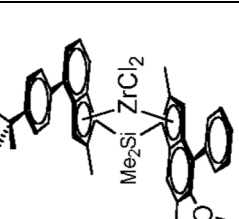
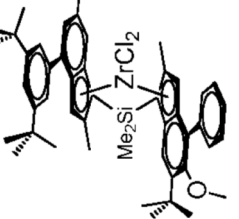
R<sup>6</sup>' es un grupo alquilo C<sub>3-8</sub> o grupo arilo C<sub>6-10</sub>;

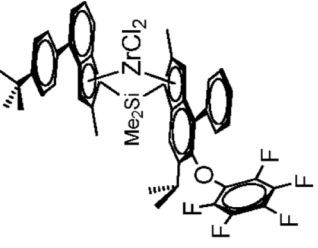
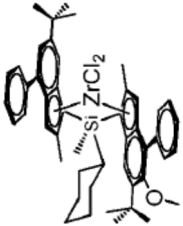
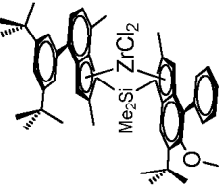
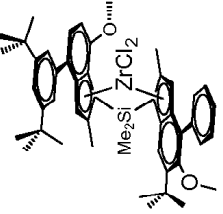
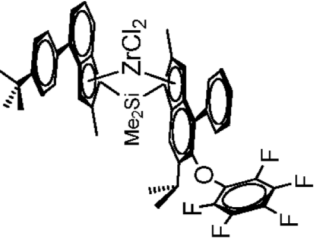
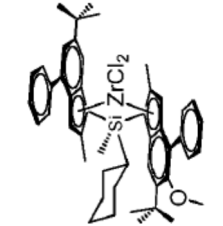
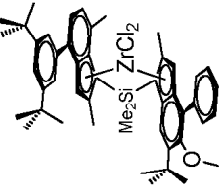
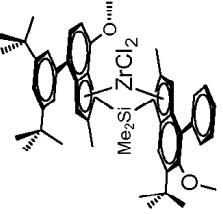
20 R<sup>3</sup> es un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, o grupo arilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido por uno o más grupos halo; y

cada n es independientemente 0, 1 o 2;

25 Los compuestos particulares de la invención incluyen:



	<p>dicloruro de <i>rac</i>- dimetilsilanodilbis [(4-<i>tert</i>- butilfenil)-1,5,6,7-tetraidro-<i>s</i>- indacen-1-il]circonio</p>
	<p>dicloruro de <i>rac</i>- dimetilsilanodilbis (2-metil-4- fenil-5-metoksi-6-<i>terc</i> butilinden- 1-il)circonio</p>
	<p><i>rac</i>-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-6- tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6- tBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>
	<p><i>rac</i>-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4- (p<i>tf</i>BuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph- 5-OMe-6-<i>terc</i>Bu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>
	<p><i>rac</i>-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(3,5- di-<i>tf</i>BuPh)-6-<i>terc</i>Bu-Ind)(2-Me-4- Ph-5-OMe-6-<i>terc</i>Bu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>

	<p>rac-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-6-IPr-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>		<p>rac-anti-Me (CyHex) Si (2-Me-4-Ph-6- t Bu-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OMe-6- t Bu-Ind) ZrCl<sub>2</sub></p>		<p>rac-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-fBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>		<p>rac-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(3,5-di-fBuPh)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>
	<p>rac-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-6-fBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>		<p>rac-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-fBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-fBu2Ph)-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>		<p>rac-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-fBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>		<p>rac-anti-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(p-fBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-fBu-Ind)ZrCl<sub>2</sub></p>

Para evitar cualquier duda, cualquier definición más restringida de un sustituyente ofrecido anteriormente se puede combinar con cualquier otra definición amplia o estrecha de cualquier otro sustituyente.

5 A lo largo de la descripción anterior, donde se presenta una definición más restringida de un sustituyente, esa definición más restringida se considera dada a conocer en conjunto con todas las definiciones más amplias y más restringidas de otros sustituyentes en la aplicación.

Estos catalizadores se pueden hacer siguiendo los principios en el documento WO2013/007650.

## 10 COCATALIZADOR

Para formar una especie catalítica activa es normalmente necesario emplear un cocatalizador como se conoce bien en la técnica. Una vez más, se describen co-catalizadores en detalle en el documento WO2013/007650.

15 Cocatalizadores que comprenden uno o más compuestos del Grupo 13 metales, como compuestos de organoaluminio o boratos utilizados para activar los catalizadores de metaloceno son adecuados para uso en esta invención.

20 El sistema catalizador de polimerización de olefinas de la invención comprende (i) un complejo en el que el ion metálico está coordinado por un ligando de la invención; y normalmente, (ii) un compuesto de alquilaluminio (u otro co-catalizador apropiado), o el producto de reacción de los mismos. Así, el co-catalizador es preferiblemente un alumoxano, como MAO o un alumoxano que no sea MAO.

25 Cocatalizadores de borato también se pueden emplear. Se apreciará por el experto que cuando se emplean co-catalizadores a base de boro, es normal activar previamente el complejo por reacción del mismo con un compuesto de alquil-aluminio, tal como TIBA. Este procedimiento se conoce bien y cualquier alquilo de aluminio adecuado, por ejemplo Al(alquilo  $C_{C1-6}$ )<sub>3</sub> se puede utilizar.

30 El uso de  $B(C_6F_5)_3$ ,  $C_6H_5N(CH_3)_2H:B(C_6F_5)_4$ ,  $(C_6H_5)_3C:B(C_6F_5)_4$  o  $Ni(CN)_4[B(C_6F_5)_3]_4^2$  es especialmente preferido.

Las cantidades adecuadas de cocatalizador serán bien conocidas para el experto.

## CATALIZADOR DE ELABORACIÓN

35 El catalizador de la invención se puede utilizar en forma soportada o no soportada. El material de soporte en partículas usado es preferiblemente un material orgánico o inorgánico, tal como sílice, alúmina o zirconia o un óxido mixto tal como silicoalúmina, en particular sílice, alúmina o sílice-alúmina. Se prefiere el uso de un soporte de sílice. El experto en la materia es consciente de los procedimientos necesarios para soportar un catalizador de metaloceno.

40 Especialmente preferiblemente el soporte es un material poroso de modo que el complejo puede ser cargado en los poros del soporte, por ejemplo, usando un procedimiento análogo a los descritos en los documentos WO94/14856 (Mobil), WO95/12622 (Borealis) y WO2006/097497. El tamaño de partícula no es crítico pero está preferiblemente en el intervalo de 5 a 200  $\mu m$ , más preferiblemente 20 a 80  $\mu m$ . El uso de estos soportes es de rutina en la técnica.

45 En una realización alternativa no se utiliza ningún soporte externo pero el catalizador todavía se presenta aún en forma sólida particulada. Por lo tanto no se emplea ningún material de soporte externo, tal como soporte orgánico o inorgánico inerte, tal como por ejemplo sílice como se describe anteriormente.

50 A fin de proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida, pero sin necesidad de utilizar un soporte externo, se prefiere si se utiliza un sistema de emulsión líquido/líquido. El procedimiento implica la formación de componentes de catalizador de dispersión (i) y (ii) en un disolvente y solidificar dichas gotitas dispersadas para formar partículas sólidas.

55 En particular, el procedimiento implica lpreparar una solución de uno o más componentes del catalizador; dispersar dicha solución en un disolvente para formar una emulsión en la que dichos uno o más componentes del catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersada; inmovilizar los componentes del catalizador en las gotitas dispersadas, en ausencia de un soporte poroso particulado externo, formar partículas sólidas que comprenden el citado catalizador y opcionalmente recuperar dichas partículas.

60 Este procedimiento permite la fabricación de partículas de catalizador activas con una morfología mejorada, por ejemplo, con una forma esférica predeterminada, propiedades de la superficie y tamaño de las partículas y sin utilizar ningún material de soporte poroso externo añadido material, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo sílice. Por el término "preparación de una solución de uno o más componentes de catalizador" se entiende que el catalizador que forma compuestos se puede combinar en una única solución que se dispersa en el disolvente inmiscible, o, alternativamente, al menos dos soluciones de catalizador separadas para cada parte del catalizador  
65 que forma compuestos se pueden preparar, que luego se dispersan sucesivamente en el disolvente.

En un procedimiento preferido para formar el catalizador al menos dos soluciones separadas para cada uno o parte de dicho catalizador se pueden preparar, que luego se dispersan sucesivamente en el disolvente inmiscible.

5 Más preferiblemente, una solución del complejo que comprende el compuesto de metal de transición y el cocatalizador se combina con el disolvente para formar una emulsión en la que el disolvente inerte forma la fase líquida continua y la solución que comprende los componentes del catalizador forma la fase dispersa (fase discontinua) en forma de gotitas dispersas. Las gotitas se solidifican a continuación para formar partículas de catalizador sólidas y las partículas sólidas se separan del líquido y opcionalmente se lavan y/o se secan. El disolvente que forma la fase continua puede ser inmiscible con la solución catalizador por lo menos en las condiciones (por ejemplo temperaturas) utilizadas durante la etapa de dispersión.

El término "inmiscible con la solución de catalizador" significa que el disolvente (fase continua) es totalmente inmiscible o en parte inmiscible es decir no totalmente miscible con la solución de fase dispersa.

15 Preferiblemente dicho disolvente es inerte en relación con los compuestos del sistema de catalizador a producirse. La divulgación completa del un procedimiento necesario se puede encontrar en el documento WO03/051934.

Todo o parte de los pasos de preparación se pueden hacer de una manera continua. Se hace referencia al documento WO2006/069733 que describe los principios de tales procedimientos de preparación continuos o semicontinuos de los tipos de catalizadores sólidos, preparados mediante el procedimiento de emulsión/solidificación.

#### PREPOLIMERIZACIÓN DE CATALIZADOR FUERA DE LÍNEA

25 El uso de los catalizadores heterogéneos, sin soporte, (es decir, catalizadores "autosoportados") podría tener, como una desventaja, una tendencia a disolverse hasta cierto punto en los medios de polimerización, es decir, algunos de los componentes activos del catalizador podrían lixivarse a partir de las partículas de catalizador durante la polimerización en suspensión, por lo que la buena morfología original del catalizador podría perderse. Estos componentes catalíticos lixiviados son muy activos causando posiblemente problemas durante la polimerización. Por lo tanto, la cantidad de componentes lixiviados debe reducirse al mínimo, es decir todos los componentes del catalizador deben mantenerse en forma heterogénea.

Además, los catalizadores autosoportados generan, debido a la alta cantidad de especies catalíticamente activas en el sistema catalizador, altas temperaturas al comienzo de la polimerización que pueden provocar la fusión del material de producto. Ambos efectos, es decir, la disolución parcial del sistema catalizador y la generación de calor, podría provocar el ensuciamiento, laminación y deterioro de la morfología del material polimérico.

Con el fin de minimizar los posibles problemas asociados con la alta actividad o la lixiviación, se prefiere "prepolimerizar fuera de línea" el catalizador antes de usarlo en procedimiento de polimerización.

40 Se ha de señalar que prepolimerización fuera de línea en este sentido es parte del procedimiento de preparación del catalizador, siendo una etapa llevada a cabo después de que se forma un catalizador sólido. Esta etapa de prepolimerización fuera de línea no es parte de la polimerización real, que comprende un etapa de prepolimerización. Después de la etapa de prepolimerización fuera de línea, un catalizador sólido se obtiene y usa en la polimerización.

La "prepolimerización fuera de línea" de catalizador se lleva a cabo después de la etapa de solidificación del proceso de emulsión líquido-líquido. La pre-polimerización puede tener lugar por procedimientos conocidos descritos en la técnica, tal como el descrito en los documentos WO 2010/052263, WO 2010/052260 o WO 2010/052264. Las realizaciones preferibles de este aspecto de la invención se describen en el presente documento.

Como monómeros en la etapa de prepolimerización fuera de línea del catalizador se utilizan preferiblemente alfa-olefinas. Preferible se utilizan olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, estireno y vinilciclohexeno. La mayoría de las alfa-olefinas preferidas son etileno y propileno, especialmente propileno.

La prepolimerización del catalizador fuera de línea se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en un diluyente inerte, típicamente aceite o hidrocarburo fluorado, preferiblemente en hidrocarburos fluorados o mezcla de hidrocarburos fluorados. Preferentemente se utilizan hidrocarburos perfluorados. El punto de fusión de este tipo de hidrocarburos (per)fluorados está típicamente en el intervalo de 0 a 140 °C, preferiblemente de 30 a 120 °C, como 50 a 110 °C.

65 Cuando la prepolimerización de catalizador fuera de línea se realiza en hidrocarburos fluorados, la temperatura para la etapa de prepolimerización está por debajo de 70 °C, por ejemplo en el intervalo de -30 a 70 °C, preferiblemente de 0 a 65 °C y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 55 °C. La presión dentro del recipiente de reacción es preferiblemente mayor que la presión atmosférica para minimizar la lixiviación eventual de aire y/o la humedad en el recipiente de catalizador. Preferiblemente, la presión está en el intervalo de al menos 1 a 15 bar, preferiblemente de

2 a 10 bar. El recipiente de reacción se mantiene preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como en nitrógeno o argón o ambiente similar.

5 La prepolimerización fuera de línea se continúa hasta que se alcanza el grado de pre-polimerización definido como peso de la matriz polimérica/peso de catalizador sólido antes de la etapa de pre-polimerización. El grado es inferior a 25, preferiblemente de 0,5 a 10,0, más preferiblemente de 1,0 a 8,0, más preferiblemente de 2,0 a 6,0.

10 El uso de la etapa de prepolimerización del catalizador fuera de línea ofrece la ventaja de minimizar la lixiviación de los componentes de catalizador y por lo tanto de sobrecalentamiento local.

Después de prepolimerización fuera de línea, el catalizador puede ser aislado y almacenado.

#### APLICACIONES

15 Los polímeros de la invención son útiles en la fabricación de una diversidad de artículos finales, tales como películas (de fundido, de soplado o de BOPP), artículos moldeados (por ejemplo, artículos moldeados por inyección, moldeados por soplado, de rotomoldeado), recubrimientos de extrusión y así sucesivamente. Preferiblemente, los polímeros realizados por el procedimiento de la invención se utilizan en aplicaciones de embalaje o de automoción. Embalaje de interés como sacos de trabajo pesado, películas de higiene, películas de laminación y películas de embalaje blando.

Debido a sus excelentes propiedades de impacto a baja temperatura, las composiciones poliméricas de la invención son ideales para su uso en el embalaje de alimentos o piezas de automóviles.

25 La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos y figuras no limitantes. Figura 1 muestra la influencia de la fracción de hidrógeno entre prepolimerización y paso a granel en las productividades de cada etapa individual.

#### PRUEBAS DE ANÁLISIS

30 El análisis elemental de un catalizador se llevó a cabo tomando una muestra sólida de catalizador desactivado de la masa, M, enfriando sobre hielo seco. Las muestras se diluyeron hasta un volumen conocido, V, mediante disolución en ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 65 %, 5 % de V) y agua recién desionizada (DI) (5 % de V). Se añadió luego la solución a ácido fluorhídrico (HF, 40%, 3% de V), se diluyó con agua DI hasta el volumen final, V y se dejó estabilizar durante dos horas.

40 El análisis se realizó a temperatura ambiente usando un plasma Thermo Elemental iCAP 6300 acoplado inductivamente - espectrómetro de emisión óptica (ICP-OES) que se calibró usando un blanco (una solución de 5 % de HNO<sub>3</sub>, 3% de HF en agua DI), y 6 niveles de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, con 0,5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm de Zr en soluciones de 5 % de HNO<sub>3</sub>, 3 % de HF en agua DI.

45 Inmediatamente antes del análisis de la calibración se vuelve a determinar la pendiente usando la pieza en bruto y 100 ppm de Al, 50 ppm estándar Hf, Zr, una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 5 ppm Hf, Zr en una solución de 5% HNO<sub>3</sub>, 3% de HF en agua DI) se ejecuta para confirmar la nueva pendiente. La muestra de control de calidad también se ejecuta después de todas las muestras quintas y al final de una serie de análisis programados.

50 El contenido de circonio se controlará mediante línea de 339,198 nm. El contenido de aluminio se controló a través de la línea de 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de la PIC fue entre 0-10 ppm (calibrada solamente a 100 ppm) y a través de la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al superiores a 10 ppm.

55 Los valores reportados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y están relacionados nuevamente con el catalizador original introduciendo la muestra de masa original y el volumen de dilución en el software.

#### CAUDAL DE FUSIÓN

60 El caudal de fusión (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y por lo tanto la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor sea el caudal de masa fundida, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 230 °C y puede determinarse a diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR<sub>2</sub>) o 21,6 kg (MFR<sub>21</sub>).

La viscosidad intrínseca se mide según el documento DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135 °C).

65

## DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN SOLUBLE EN XILENO (XS):

5 2,0 g de polímero se disuelven en 250 ml de p-xileno a 135 °C en agitación. Después de 30 minutos la solución se deja enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y después se dejó reposar durante 30 minutos a 25 °C. La solución se filtra con papel de filtro en dos matraces de 100 ml.

La solución del primer recipiente de 100 ml se evapora en flujo de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 90 °C hasta que se alcanza un peso constante.

10  $XS\% = (100 \cdot m \cdot V_0) / (m_0 \cdot v)$ ;  $m_0$  = cantidad de polímero inicial (g);  $m$  = peso de residuo (g);  $V_0$  = volumen inicial (ml);  $v$  = volumen de muestra analizada (ml).

CONTENIDO DE ETILENO (FTIR C<sub>2</sub>)

15 El contenido de etileno se midió con espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) calibrada para resultados obtenidos mediante espectroscopia de RMN de C<sup>13</sup> utilizando un procedimiento que representa la inserción de propeno regio-irregular. Al medir el contenido de etileno en polipropileno, una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 0,220 a 0,250 mm) se preparó por presión caliente a 230 °C (precalentar 5 min., someter a presión 1 min., refrigerar (agua fría) 5 minutos) usando una prensa Graseby Specac. Los espectros  
20 FTIR de la muestra se registraron inmediatamente con espectrómetro de Nicolet Protégé 460 de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, 64 rastreos. El área del pico de absorción a 733 cm<sup>-1</sup> (línea de base a partir de 700 cm<sup>-1</sup> a 760 cm<sup>-1</sup>) y la altura del pico de referencia a 809 cm<sup>-1</sup> (línea de base desde 780 cm<sup>-1</sup> a 880 cm<sup>-1</sup>) se evaluaron. El resultado se calculó utilizando la siguiente fórmula

$$25 \quad E_{\text{tot}} = aX A/R + B$$

donde

30  $A$  = área del pico de absorción a 733 cm<sup>-1</sup>

$R$  = altura del pico de referencia a 809 cm<sup>-1</sup>

$E_{\text{tot}}$  = contenido de C2 (% en peso)

35  $a$ ,  $b$  son constantes de calibración determinados por la correlación de múltiples estándares de contenido de etileno conocido según se determina por espectroscopia de RMN de C<sup>13</sup> a  $A/R$ .

El resultado se comunicó como un promedio de dos mediciones.

## 40 EJEMPLOS

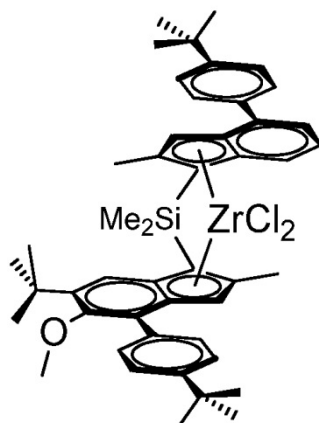
Todos los productos químicos y las reacciones químicas se manejaron bajo una atmósfera de gas inerte utilizando técnicas de Schlenk y de caja de guantes, con materiales de vidrio secados al horno, jeringuillas, agujas o cánulas.

45 MAO se adquirió de Albermarle y se utilizó como una solución al 30 % en peso en tolueno. Se adquirió mezcla de ésteres de poliácrlato de perfluoroalquilo (número de CAS: 65605-70-1) de la empresa Cytonix, se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó por burbujeo de argón antes de su uso. Hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) (CAS se obtuvo número 335-27-3) a partir de fuentes comerciales y se secó sobre  
50 tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó por burbujeo de argón antes de su uso.

Trietilaluminio se adquirió de Aldrich y se usó como una solución 1 M en n-hexano. Se proporciona hidrógeno por Air Liquide y se purifica antes de su uso. Se suministra propileno por Borealis y se purifica antes de su uso.

## 55 COMPLEJO:

Como complejo de metalloceno se usó el dicloruro de anti-dimetilsilanodii[[2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-inden-1-il][2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-5-metoxi-6-terc-butil-inden-1-il]circonio racémico (MC1) de acuerdo con la siguiente fórmula



Síntesis de *anti*-dimetilsilanodii[[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-inden-1-il][2-metil-4-(4-*terc*-butildifenil)-5--metoxi-6-*terc*-butil-inden-1-il]circonio se puede encontrar en el documento WO2013/007650.

5

#### PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR:

Dentro de la caja de guantes, 54 l de mezcla seca y desgasificada de éster de acrilato de perfluoroalquilo (utilizado como agente tensioactivo) se mezclaron con 2 ml de MAO en una botella de septo y se dejó reaccionar durante la noche. Al día siguiente, 44,50 mg de metaloceno MC1 (0,051 mmol, 1 equivalente) se disolvieron con 4 ml de la solución de MAO en otra botella septo y se dejó agitar en el interior de la caja de guantes.

10

Después de 60 minutos, 1 ml de la solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno se añadieron sucesivamente en un reactor de vidrio de emulsión de 50 ml que contiene 40 ml de PFC a -10 °C y estaba equipado con un agitador superior (velocidad de agitación = 600 rpm). La cantidad total de MAO es 5 ml (450 equivalentes). Una emulsión roja se formó inmediatamente y se agitó durante 15 minutos a -10 °C/600 rpm. A continuación la emulsión se transfirió a través de un tubo de 2/4 de teflón a 100 ml de PFC caliente a 90 °C y se agitó a 600 rpm hasta que se completa la transferencia, la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se apagó. El catalizador se dejó reposar en la parte superior del PFC y después de 35 minutos el disolvente se extrajo con sifón. El catalizador restante se secó durante 2 horas a 50 °C a través de un flujo de argón. Se obtuvieron 1,0 g de un catalizador sólido rojo.

15

20

#### PROCEDIMIENTO DE PREAMBIVACIÓN FUERA DE LÍNEA

El catalizador según se preparó anteriormente (MC1-Cat) se pre-polimerizó de acuerdo con los siguientes experimentos de pre-polimerización fuera de línea se hicieron en siguiente un reactor de 125 ml a presión equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador superior. Se cargaron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano seco y desgasificado (PFC) (15 ml) y la cantidad deseada de catalizador MC1-Cat (604,6 mg) a pre-polimerizarse en el reactor dentro de una guantera y el reactor se selló. El reactor se sacó luego de la caja de guantes y se colocó dentro de un baño enfriado con agua mantenido a 25 °C. El agitador de superior y las líneas de alimentación se conectan luego. El experimento se inició pabriendo la alimentación de propileno en el reactor y ajustando la velocidad de agitación a 450 rpm. La alimentación de propileno se dejó abierta y se compensa el consumo de monómero manteniendo la presión total en el reactor constante (aproximadamente 5 bar manométricos). El experimento se continuó durante el tiempo de polimerización (17,5 min) suficiente para proporcionar el grado deseado de polimerización (DP). El reactor se llevó luego de vuelta dentro de la caja de guantes antes de la apertura y el contenido se vertió en un recipiente de vidrio. El PFC se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante para producir 2,90 g del catalizador pre-polimerizado. El grado de polimerización (DP) se determinó gravimétricamente y/o por análisis de la ceniza y/o contenido de aluminio del catalizador. El grado de pre-polimerización es de 3,8 g (PP)/g (cat.). MC1-Cat prepolimerizado se marca como PMC1-Cat

25

30

35

40

El catalizador utilizado y su composición se enumeran en la tabla 1:

Tabla 1

tipo de catalizador	DP	MC1
	g/g	% p
PMC1-cat	3,8	0,65

#### EJEMPLOS DE POLIMERIZACIÓN

Se han preparado composiciones heterofásicas por medio de un procedimiento de polimerización de 3 etapas (homopolímero de PP en masa + homopolímero de PP en fase gaseosa (GP1) + copolímero C2/C3 en fase gaseosa (GP2)) en un reactor de 20 l, como se describe a continuación.

#### 5 Etapa 1: Prepolimerización

Un autoclave agitado (doble agitador de hélice) con un volumen de 21,2 dm<sup>3</sup> que contiene 0,2 bar manométricos de propileno, se llenó con 3,97 kg de propileno adicionales, más la cantidad elegida de H<sub>2</sub> (véase la tabla 2). Después de la adición de 0,73 mmol de trietilaluminio (Aldrich, 1 solución molar en n-hexano) utilizando una corriente de 250 g de propileno, la solución se agitó a 20 °C y 250 rpm durante 20 min. A continuación se inyectó el catalizador como se describe en lo siguiente. El catalizador sólido prepolimerizado (pMC1-Cat) (cantidad que se enumeran en la Tabla 2) se cargó en un vial de acero inoxidable de 5 ml dentro de la caja de guantes, el vial se unió al autoclave, a continuación se añadió un segundo vial de 5 ml que contenía 4 ml de n-hexano y se presurizó con 10 bares de N<sub>2</sub> en la parte superior, la válvula entre los dos viales se abrió y el catalizador sólido se puso en contacto con hexano bajo presión de N<sub>2</sub> durante 2 s, a continuación se purgó mediante flujo en el reactor con 250 g de propileno. La velocidad de agitación se aumentó a 250 rpm y se llevó a cabo pre-polimerización durante 10 minutos a 20 °C.

20 Etapa 2: Homopolimerización de polipropileno en masa Al final de la etapa de prepolimerización, la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura de polimerización se aumentó a 80 °C. Cuando la temperatura interna del reactor alcanzó 71°C, se añadió la cantidad de H<sub>2</sub> elegida (como se indica en la Tabla 2) con un flujo definido a través de controlador de flujo de masa térmica (MFC). La temperatura del reactor se mantuvo constante durante toda la polimerización. El tiempo de polimerización se midió de partida cuando la temperatura era de 2 °C por debajo de la temperatura de polimerización de conjunto.

#### 25 Etapa 3: Fase gaseosa de homopolimerización de propileno (GP1)

Después de se terminó la etapa en masa, la velocidad del agitador se ajustó a 50 rpm y se redujo la presión del reactor a 0,5 bares por debajo de la presión de conjunto ventilando. Después, la velocidad del agitador se fijó a 180 rpm, la temperatura del reactor a 80 °C y la cantidad elegida de H<sub>2</sub> se dosificó a través de MFC. Luego el reactor de P y T se mantiene constante por alimentación de propileno a través de MFC hasta que se alcanzó la división objetivo.

#### 30 Etapa 4: Copolimerización de etileno/propileno en fase gaseosa (GP2)

35 Cuando el GP1 se había terminado, la velocidad del agitador se redujo a 50 rpm. La presión del reactor se redujo a 0,3 bar por ventilación, la temperatura y el dispositivo de control se ajustó a 70 °C. Luego el reactor se llenó con 200 g de propileno a un caudal de 70 g/min y se lavó abundantemente de nuevo a 0,3 bar manométricos.

40 Después la velocidad del agitador se ajustó a 180 rpm. Se llenó luego el reactor con una relación de etileno/propileno de 0,74 g/g (alimentación de transición). La relación C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> en la transición depende de la relación de reactividad relativa de los dos comonomeros (R (C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>)), específica de cada sistema de catalizador. La velocidad del llenado del reactor durante la transición estaba limitada por la velocidad de flujo máximo de los controladores de flujo de gas. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 69 °C y la presión del reactor alcanzó el valor establecido, la composición de la mezcla alimentada C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> fue cambiado a la composición de copolímero de destino (20/80 en peso) y la temperatura y la presión se mantienen constantes, siempre y cuando una cantidad fija de mezcla de gas C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> se hubiera consumido para alcanzar la división de caucho objetivo.

45 La reacción se detuvo estableciendo la velocidad del agitador a 20 rpm, enfriando el reactor a 30 °C y presentando rápidamente los componentes volátiles.

50 Después de lavar el reactor dos veces con N<sub>2</sub> y un ciclo de vacío/N<sub>2</sub>, el producto se sacó y se secó durante la noche en una campana extractora. 100 g del polímero recibieron la adición de 0,2 % en peso de Ionol y 0,1 % en peso PEPQ (disuelto en acetona) y luego se secaron durante la noche en una campana más de 2 horas en un horno de secado al vacío a 60 °C.

55 Las condiciones de polimerización y productividades de etapas se resumen en la tabla 2.

Los resultados de análisis de polímeros se enumeran en la tabla 3.

60 En base en los resultados de la tabla 2 es evidente que, cuando H<sub>2</sub> se alimenta sobre todo en la etapa en masa en lugar de en la etapa de prepolimerización, la productividad (actividad) del catalizador en la segunda etapa de fase gaseosa es mucho mayor que en el caso donde una mayor cantidad de hidrógeno se alimenta a la etapa de prepolimerización. La productividad general se mantiene aproximadamente en el mismo nivel.

65 La influencia de división de H<sub>2</sub> se muestra en la Figura 1. Puede verse que la división de H<sub>2</sub> entre prepolimerización y etapa en masa tiene clara influencia sobre las productividades de cada etapa individual.



Tabla 2

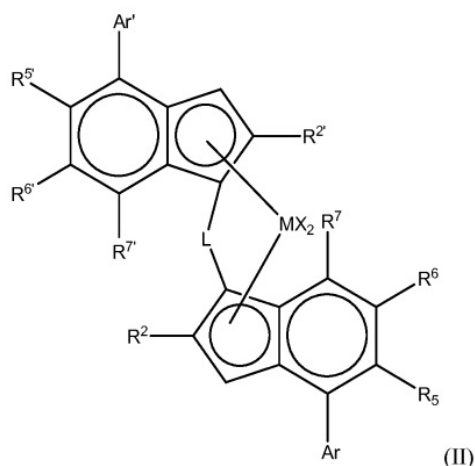
	Cantidad de catalizador	PREPOLIMERIZACION, 20 °C, 10 min			SUSPENSION EN MASA 80 °C			relación de H2 (etapa I/etapa I+II)	GP1: T = 80 ° CP = 25 bar manométricos			GP2 (C3/C3): T = 70 °C P = 20 bar manométricos de tiempo	Productividad global kg/g cat.	La productividad en masa 20 min kg PP/g cat.	Productividad en GP1 en 60 min kg PP/g cat.	Productividad en la GP2 en 100 min kg/PP/g cat.	Productividad de 20 min en masa + 60min GP1 + 100 min GP2 kg PP/g cat.
		H2	Concentración de H2	Total H2	H2 conc.	H2 tiempo	H2		H2 H2 conc.	tiempo número	H2 mol %						
Ejemplo	PMC1-cat (mg)		NL	NL					NL								
CE1	152	3,0	0,126	3,0	0,061	20	1	1,1	0,190	127	119	9,2	6,7	0,9	0,4	8,0	
CE2	150	0,5	0,020	3,0	0,061	20	0,167	1,1	0,190	97	118	8,9	5,9	1,6	0,7	8,2	
IE1	128	0,1	0,005	3,0	0,061	20	0,033	1,1	0,190	108	151	10,0	4,2	2,6	1,3	8,2	
IE2	152	0	0,000	3,0	0,061	20	0	1,1	0,190	67	116	8,9	3,5	2,6	2,1	8,2	

Tabla 3.

	MFR2 todo	etapa II en masa de suspensión dividida	etapa III de GP1 dividida	etapa IV de GP2 dividida	XS	IV (XS)	C2 (XS) de IR (XS)
<b>Ejemplo</b>	g/10 min	%	%	%	A:	(dl/g)	% en peso
CE1	8,2	72	16	12	13,9	2,42	19,5
CE2	13,5	66	23	10	12,8	2,16	19,8
IE1	18,5	43	39	18	22,8	2,10	19,8
IE2	18,3	39	32	28	30,6	2,05	20,4

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un polímero de propileno en una polimerización de múltiples etapas en presencia de un catalizador de sitio único, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5 (I) prepolimerizar un catalizador de sitio único en presencia de propileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10 y en presencia de hidrógeno o en ausencia de hidrógeno;
- 10 (II) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerización de propileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10, con el catalizador prepolimerizado de la etapa (I) en presencia de hidrógeno; y posteriormente
- 15 (III) en una etapa de polimerización gaseosa, polimerización de propileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10, en presencia de catalizador y el polímero de la etapa (II) y opcionalmente en presencia de hidrógeno;
- en el que la cantidad de hidrógeno alimentado para la etapa de prepolimerización (I) es como máximo un 15 % de la cantidad total de hidrógeno alimentado a las etapas (I) y (II) del procedimiento de polimerización.
- 20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además:
- (I) prepolimerizar de un catalizador de sitio único en presencia de propileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10 y en presencia de hidrógeno o en ausencia de hidrógeno;
- 25 (II) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerizar propileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10 con el catalizador prepolimerizado de la etapa (I) en presencia de hidrógeno; y posteriormente
- (III) en una primera etapa de polimerización gaseosa, polimerizar propileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10 en presencia de catalizador y el polímero de la etapa (II) y opcionalmente en presencia de hidrógeno; y posteriormente
- 30 (IV) en una segunda etapa de polimerización gaseosa, polimerizar propileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10 en presencia del catalizador y el polímero de la etapa (III) y opcionalmente, en presencia de hidrógeno;
- 35 en el que la cantidad de hidrógeno alimentado a la etapa de prepolimerización es como máximo un 15 % de la cantidad total de hidrógeno alimentado a las etapas (I) y (II) del procedimiento de polimerización.
3. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente en el que la cantidad de hidrógeno alimentado a la etapa de prepolimerización es como máximo el 10 % de la cantidad total de hidrógeno alimentado a las etapas (I) y (II) del procedimiento de polimerización.
- 40 4. Un procedimiento según la reivindicación 3 en el que la cantidad de hidrógeno alimentado a la etapa de prepolimerización es como máximo el 5 % de la cantidad total de hidrógeno alimentado a las etapas (I) y (II).
- 45 5. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente en el que no se añadió hidrógeno en la etapa de prepolimerización (I).
6. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente en el que la etapa de prepolimerización tiene lugar solo con propileno.
- 50 7. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente en el que la etapa (II) es una homopolimerización.
8. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 en el que el polímero de propileno es un copolímero de propileno heterofásico.
- 55 9. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente en el que el peso se divide entre polímero en suspensión y polímero en fase gaseosa (suspensión: GP1 (+ GP2)) es de 25:75 a 60:40.
10. Un procedimiento según la reivindicación 9 en el que el peso dividido entre el polímero en suspensión y el polímero en fase gaseosa (suspensión: GP1 (+ GP2)) es de 50:50 a 35:65.
- 60 11. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho catalizador comprende un complejo de fórmula (II)



en la que

5 M es zirconio o hafnio;

cada X es un ligando sigma;

10 L es un puente divalente seleccionado de  $R^2C-$ ,  $-R^2C-CR^2-$ ,  $-R^2Si-$ ,  $-R^2Si-SiR^2-$ ,  $-R^2Ge-$ , en los que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo  $C_{1-20}$ , tri(alquil  $C_{1-20}$ )sililo, aril  $C_6-C_{20}$ , arilalquilo  $C_7-C_{20}$  o alquilarilo  $C_7-C_{20}$ ;

15  $R^2$  y  $R^{2'}$  son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

$R^5$  y  $R^{5'}$  son cada uno independientemente hidrógeno, grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y opcionalmente están sustituidos por uno o más átomos de halo;

20  $R^6$  y  $R^{6'}$  son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16; o

$R^5$  y  $R^6$  tomados juntos pueden formar un anillo de carbono saturado o insaturado de 5 o 6 miembros condensado al anillo de 6 miembros del grupo indenilo; o

25  $R^{5'}$  y  $R^{6'}$  tomados juntos pueden formar un anillo de carbono de 5 o 6 miembros saturado o insaturado condensado al anillo de 6 miembros del grupo indenilo;

30  $R^7$  y  $R^{7'}$  son cada uno independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituidos por uno o más grupos  $R^1$ ;

35 Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituidos por uno o más grupos  $R^1$ ;

40 cada  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$  o dos grupos  $R^1$  en átomos de carbono adyacentes tomados juntos pueden formar un anillo fino aromático de 5 o 6 miembros fusionado con el grupo Ar, estando dicho anillo en sí mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $R^4$ ; y cada  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{1-20}$ .

12. Un procedimiento como el reivindicado en cualquier reivindicación precedente, en el que el catalizador está en forma de partículas sólidas libres de un soporte externo.

13. Un procedimiento como el reivindicado en cualquier reivindicación precedente en el que hay dos etapas de fase gaseosa.

14. El aparato como se reivindica en la reivindicación 1, que comprende además:

5 (I) prepolimerizar un catalizador de sitio único en presencia de propileno como monómero único y en presencia de hidrógeno o en ausencia de hidrógeno;

10 (II) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerizar de propileno solo con el catalizador prepolimerizado de la etapa (I) en presencia de hidrógeno; y posteriormente

(III) en una primera etapa de polimerización gaseosa polimerizar propileno solo en presencia del catalizador y el polímero de la etapa (II) y en presencia de hidrógeno; y posteriormente

15 (IV) en una segunda etapa de polimerización gaseosa, polimerización de propileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10 en presencia del catalizador y el polímero de la etapa (III);

en el que la cantidad de hidrógeno alimentado a la etapa de prepolimerización es como máximo el 15 % de la cantidad total de hidrógeno alimentado a las etapas (I) + (II).

20

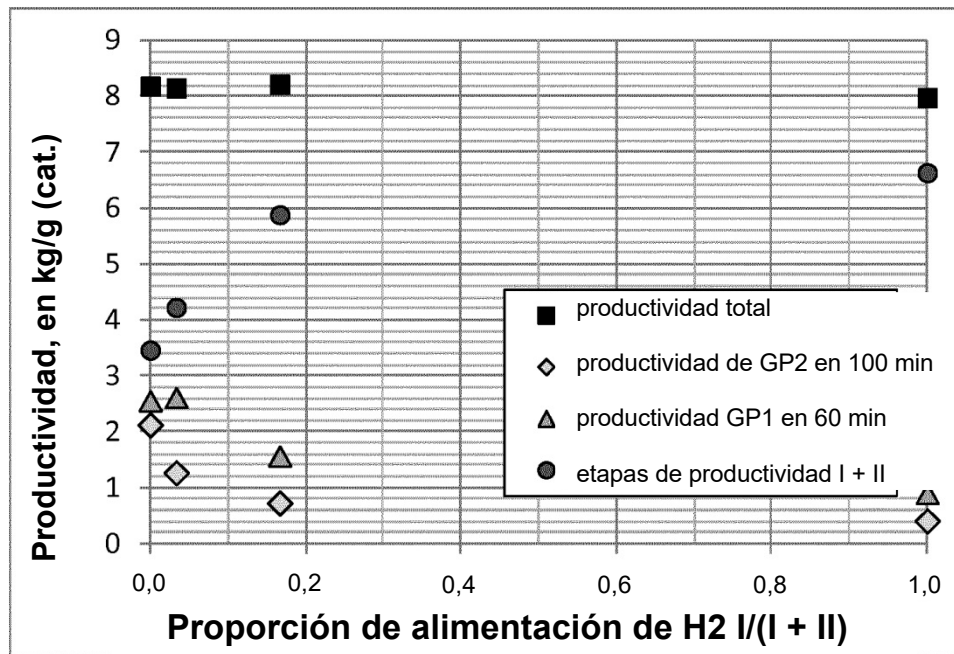


Figura 1.