

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 378**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/657 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2013** **E 13177881 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016** **EP 2829556**

54 Título: **Proceso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.03.2017

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

72 Inventor/es:
RESONI, LUIGI;
TÖLTSCHE, WILFRIED;
AJELLAL, NOUREDDINE;
VIRKKUNEN, VILLE y
LEHTINIEMI, ISMO

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 607 378 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

Proceso

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir a homopolímero de polipropileno multimodal usando un catalizador de un solo sitio en un proceso de polimerización multietapa. En particular, la invención se refiere a un proceso en el que la productividad y actividad del catalizador en la fase gaseosa se potencia en una cascada de polimerización en fase gaseosa a granel en suspensión.

10 Esto se consigue a través del uso de un complejo de metaloceno particular junto con un aluminóxano y un cocatalizador a base de boro. El catalizador está en forma sólida pero libre de un portador externo. Notablemente, esta combinación da lugar a catalizadores que ofrecen propiedades sorprendentes en el contexto de una polimerización en suspensión a granel/fase gaseosa.

15 Antecedentes

Los procesos de polimerización multietapa son bien conocidos y ampliamente usados en la técnica para polimerizar polipropileno. Las configuraciones del proceso que contienen al menos un reactor de polimerización en fase de suspensión y al menos un reactor de polimerización en fase gaseosa se desvelan, por ejemplo, en el documento
20 US4740550 y adicionalmente, por ejemplo, en los documentos WO98/058975 y WO98/058976. Habitualmente se incluye un reactor de prepolimerización en la configuración del proceso, típicamente para maximizar el rendimiento del catalizador. El uso de prepolimerización también evita el sobrecalentamiento de las partículas de catalizador. La prepolimerización también ayuda a asegurar una polimerización más igualada en las partículas de catalizador reduciendo la posibilidad de crear nervios en etapas de reacción posteriores.

25 Durante muchos años se han usado catalizadores de un solo sitio para fabricar poliolefinas. Innumerables publicaciones académicas y de patente describen el uso estos catalizadores en la polimerización de olefina. Un gran grupo de catalizadores de un solo sitio son metalocenos, que actualmente se utilizan industrialmente, y habitualmente se producen polietilenos y polipropilenos en particular usando sistemas de catalizador basados en ciclopentadienilo con diferentes patrones de sustitución.

Los catalizadores de un solo sitio se usan en la polimerización de propileno para conseguir algunas propiedades de polímero deseadas. Sin embargo, también hay algunos problemas en el uso de catalizadores de un solo sitio a escala industrial en configuraciones de polimerización multietapa y por tanto, hay espacio para mejorar el proceso y el
35 comportamiento del catalizador en el proceso.

En procesos de fase gaseosa y en suspensión parecidos, se necesita que los catalizadores estén hechos de partículas uniformes y sólidas con un tamaño de partícula, morfología y estabilidad mecánica adecuadas para evitar el ensuciamiento del reactor, laminado y taponado de la línea. Por tanto, es común el uso de un soporte de catalizador.
40 Los metalocenos se soportan convencionalmente en un portador, tal como sílice, por ejemplo. Sin embargo, el uso de catalizadores soportados está asociado con problemas, tales como residuos de sílice en el producto final. Además, todavía hay espacio para una actividad mejorada y formación de partícula de polímero mejorada.

En el documento WO03/051934, los inventores propusieron una forma de catalizador alternativa que se proporciona en forma sólida pero no requiere un material portador externo convencional, tal como sílice. La invención está basada en el hallazgo de que un sistema de catalizador homogéneo que contiene un compuesto organometálico de un metal de transición puede convertirse, de una manera controlada, en partículas de catalizador uniformes y sólidas formando en primer lugar un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende, como la fase dispersa, dicha solución del sistema de catalizador homogéneo, y como la fase continua, un disolvente inmiscible con el mismo, y después solidificando dichas gotitas dispersas para formar partículas que comprenden el catalizador mencionado.
50

La invención descrita en el documento WO03/051934 hace posible la formación de partículas de catalizador esféricas sólidas de dicho catalizador de metal de transición orgánico sin usar, por ejemplo, partículas de portador poroso externas, tales como sílice, que normalmente se requerían en la técnica. Por lo tanto, los problemas relacionados con residuos de sílice en el catalizador pueden resolverse por este tipo de catalizador. Además, puede verse que las partículas de catalizador que tienen una morfología mejorada, producirán, debido al efecto réplica, partículas de polímero que tienen del mismo modo una morfología mejorada.
55

Algunas polimerizaciones multietapa utilizan una suspensión y después se establece una fase gaseosa. Una de las posibles limitaciones de los catalizadores de polimerización en general, y de catalizadores basados en metaloceno en particular, es que cuando el catalizador tiene una actividad alta en la suspensión, por ejemplo masificación, la actividad en la fase gaseosa es habitualmente baja. Esto hace difícil conseguir una proporción de masificación baja con respecto a fase gaseosa del material producido (la denominada división masa/FG). En otras palabras, una actividad fuerte (inicial) en la etapa de masificado puede conducir a una desactivación más rápida del catalizador, conduciendo a su vez a un catalizador más escasamente activo en el reactor de fase gaseosa.
60
65

5 Para que sea relevante para una producción industrial de polipropileno, un catalizador de un solo sitio debe tener buen rendimiento en todas las condiciones de polimerización, en particular en condiciones, donde la temperatura de polimerización sea de al menos 60 °C, y en todos los reactores de polimerización reales de los procesos multietapa incluyendo reactores tanto de fase líquida (idealmente suspensión a granel) y de fase gaseosa. La presente invención trata de abordar este problema.

10 Ahora, los inventores de la presente invención han descubierto una nueva clase de catalizadores de polimerización de olefina, que son capaces de resolver los problemas descritos anteriormente. En particular, la invención combina el uso de catalizadores basado en catalizadores sólidos que no contienen ningún material de soporte externo, preparado esencialmente usando los principios básicos del documento WO03/051934.

15 La invención proporciona un material de catalizador sólido, donde no se usa ningún material de soporte de sílice y que muestra un aumento notable en la actividad en la fase gaseosa en una cascada de polimerización en fase de suspensión - gaseosa. Este proceso también evita cualquier problema relacionado con el uso de los catalizadores soportados convencionalmente, tales como catalizadores soportados por sílice, sin perjudicar su actividad y productividad.

20 Mientras que ambos catalizadores basados en boro y aluminóxano son bien conocidos en la técnica, se usan típicamente como alternativas. Sin embargo, también es conocido el uso de activadores de boro junto con aluminóxanos en algunas circunstancias.

25 El documento EP-A-0574258 desvela el uso de compuesto de boro junto con aluminóxanos en catalizadores de un solo sitio. Los catalizadores son homogéneos, sin embargo, y se usan en polimerización homogénea donde puede observarse el aumento de actividad.

30 En J Macromol. Chem Phys, 199, 2409-2416 (1998), hay una divulgación del uso de catalizadores de tipo metaloceno de geometría restringida con un activador de metil aluminóxano y trispentafluorofenil boro. En el contexto de polimerización de polietileno en fase de solución, se descubrió que la mezcla aumenta la actividad del catalizador. En la bibliografía, también hay otras observaciones similares, de que la actividad de catalizador homogénea (polimerización en fase de solución) se mejoró usando modificación de boro, pero cuando se intentó una catálisis heterogénea, es decir cuando se soportaron catalizadores sobre sílice, la actividad fue menor que la conseguida usando solamente activadores de MAO.

35 Sin embargo, el documento WO1998/040418 desvela que cuando se usan tipos específicos de compuestos de boro, en particular ácidos alquil o aril borónicos ($\text{RB}(\text{OR}')_2$) o compuestos cíclicos de boro, boroxanos, con catalizadores de metaloceno soportados por sílice junto con aluminóxanos, se observó una actividad mayor para la polimerización de etileno-buteno.

40 El documento US2011294972 desvela el uso de catalizadores de complejos de metal de transición específicos que comprenden ligandos mono-aniónicos de bidentato triazol junto con MAO y activadores de tipo borato soportados sobre sílice en polimerización de etileno-buteno.

45 En Macromol. Chem. Phys. 200, 2127-2135 (1999) página 2128, se describe polimerización de propileno usando un catalizador de tipo bisciclopentadienilo puenteado en presencia de MAO y tetraquis(pentafluorofenil)borato de dimetilaniolinio. Cuando el metaloceno se activa solo con MAO, existe un cambio en el punto de fusión del polímero (T_m). En este caso, la presencia de MAO y el activador de boro disminuyó el punto de fusión que es lo opuesto del resultado en la presente invención. Es sorprendente que la combinación cubierta en la presente invención permita por tanto un aumento en el punto de fusión.

50 El documento WO 2009/054832 desvela un sistema de catalizador de metaloceno puenteado. Las mezclas de cocatalizador comprenden aluminóxanos y un compuesto iónico y/o un ácido de Lewis.

55 Los inventores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que el uso de cocatalizadores a base de boro, especialmente boratos, y cocatalizadores de aluminóxano en combinación en un catalizador de metaloceno sólido, pero no soportado, permite la formación de un catalizador que aborda la cuestión de la división de masa de suspensión con respecto a fase gaseosa en el contexto de un homopolímero de propileno.

60 Usando los catalizadores modificados de la presente invención, puede obtenerse una etapa de fase gaseosa con una actividad muy alta, mucho mayor que la actividad de catalizadores similares sin modificación de borato.

65 La ventaja de tener alta actividad en fase gaseosa no es solo la productividad total mayor del proceso, sino también en el intervalo alcanzable de propiedades de polímero: por ejemplo, una división de fase gaseosa mayor posibilita la producción de polipropilenos con una distribución de peso molecular más amplia. Además, un aumento en la temperatura de fusión T_m se consigue usando el proceso de la invención.

Sumario de la invención

Visto así, desde un aspecto la invención proporciona un proceso para la preparación de un homopolímero de propileno en un proceso de polimerización multietapa en presencia de un catalizador de un solo sitio, comprendiendo dicho proceso:

(I) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerizar propileno en presencia de dicho catalizador de un solo sitio; y a continuación

(II) en una etapa de polimerización gaseosa, polimerizar propileno en presencia de catalizador y polímero de la etapa (I) para formar un homopolímero de propileno;

en el que dicho catalizador comprende

(i) un complejo de metaloceno de un metal del Grupo 4, comprendiendo dicho metaloceno al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo;

(ii) un cocatalizador a base de boro; y

(iii) un cocatalizador de aluminóxano;

estando dicho catalizador en forma sólida, preferiblemente en forma particulada sólida, y estando libre de un portador externo.

Preferiblemente, la etapa (I) es una etapa a granel y la proporción de masa con respecto a fase gaseosa del material producido (división masa/FG) es inferior a 80:20, o incluso inferior a 60:40 (es decir al menos 20 %p del polímero producido, preferiblemente se forma al menos un 40 %p del polímero producido en la fase de etapa o etapas gaseosas). Las temperaturas ideales de polimerización son ≥ 70 °C.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de un homopolímero de propileno en un proceso de polimerización multietapa en presencia de un catalizador de un solo sitio, comprendiendo dicho proceso:

(Ia) prepolimerizar un catalizador de un solo sitio en presencia de propileno;

(Ib) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerizar propileno con el catalizador prepolimerizado de la etapa (Ia); y a continuación

(II) en una etapa de polimerización gaseosa, polimerizar propileno en presencia de catalizador y polímero de la etapa (Ib) para formar un homopolímero de propileno;

en el que dicho catalizador comprende

(i) un complejo de metaloceno de un metal del Grupo 4, comprendiendo dicho metaloceno al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo;

(ii) un cocatalizador a base de boro; y

(iii) un cocatalizador de aluminóxano;

estando dicho catalizador en forma sólida, preferiblemente en forma particulada sólida, y estando libre de un portador externo.

Preferiblemente los cocatalizadores a base de boro son cocatalizadores de tipo borato.

Idealmente, el catalizador sólido de la invención puede obtenerse por un proceso en el que

(a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de los componentes de catalizador (i) a (iii) dispersados en un disolvente para formar gotitas dispersas; y

(b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotitas dispersas.

Preferiblemente, el proceso para obtener el catalizador sólido de la invención implica además una etapa de prepolimerización de catalizador ("prepolimerización fuera de línea") (c) en la que el catalizador sólido de la etapa (b) se prepolimeriza con al menos un monómero de alfa-olefina y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina C_3-C_{10} . Idealmente, esta prepolimerización fuera de línea del catalizador se efectúa usando propileno.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un homopolímero obtenido por un proceso como se define más adelante en el presente documento.

Definiciones

Los catalizadores de la invención son sólidos pero no contienen ningún portador externo. Por portador externo se pretende un soporte, tal como sílice o alúmina sobre el que puede portare el metaloceno. El catalizador sólido de la

invención está diseñado para su uso en polimerizaciones heterogéneas. Los catalizadores en polimerización heterogéneos permanecen esencialmente forma sólida en el medio de reacción en las condiciones de polimerización.

5 La expresión homopolímero de polipropileno se refiere a un polímero en el que las el propileno forma la única unidad de monómero presente.

Descripción detallada de la invención

Complejo de metalloceno

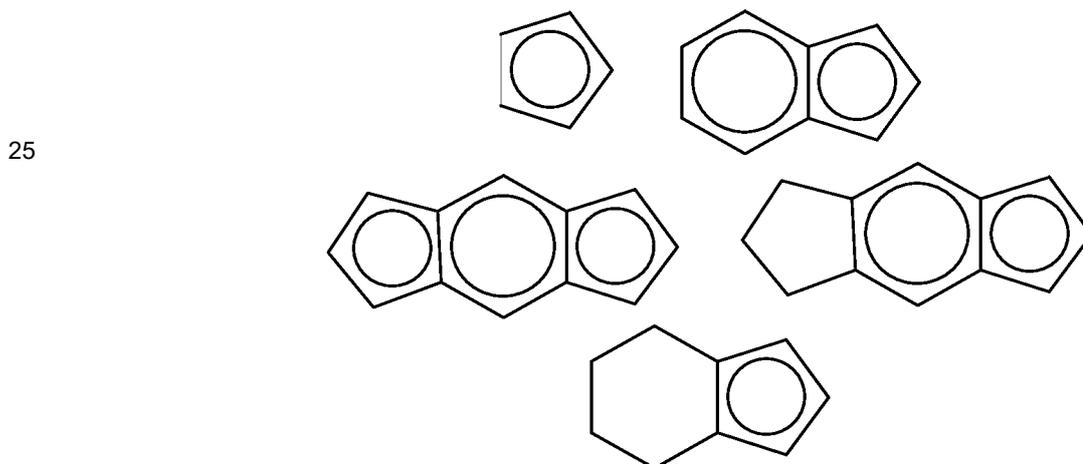
10 La invención puede efectuarse con cualquier complejo de metalloceno de un metal del Grupo 4 que tenga al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo.

15 El ligando de grupo de tipo ciclopentadienilo se ha descrito ampliamente en la literatura científica y de patente durante aproximadamente cincuenta años. Esencialmente, puede emplearse en el presente documento cualquier ligando que contenga la estructura general:



20 El ligando de tipo ciclopentadienilo puede ser un ligando de ciclopentadienilo sin sustituir o sustituido y/o condensado, por ejemplo ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido, tetrahidroindenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido.

Por tanto, los ligandos adecuados incluyen:

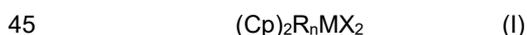


30 que, obviamente, pueden estar sustituidos. Se prefiere el uso de ligandos de indenilo. El complejo de metalloceno de la invención no debe comprender por tanto un solo ligando de tipo ciclopentadienilo. Preferiblemente están presentes dos de tales ligandos de tipo ciclopentadienilo, idealmente unidos mediante un grupo de formación de puentes. El patrón de sustitución en los dos ligandos puede ser igual o diferente. Por tanto, los metallocenos de uso en la presente invención pueden ser simétricos o antisimétricos.

35 Los dos ligandos de ciclopentadienilo de la presente invención pueden ser puenteados o no puenteados, como se sabe bien en la técnica. Se contempla generalmente que los principios de esta invención pueden aplicarse a cualquier sistema de ligando de tipo bis ciclopentadienilo.

40 El complejo de metalloceno comprenderá al menos un ion metálico del Grupo 4 como es bien sabido. Este estará n-enlazado a los anillos del tipo ciclopentadienilo. Tales metales n-enlazados son típicamente Zr, Hf o Ti, especialmente Zr o Hf.

En una realización preferida, el complejo de metalloceno es un compuesto de fórmula (I)



en la que:

5 cada Cp es independientemente un ligando de ciclopentadienilo sin sustituir o sustituido y/o condensado, por ejemplo un ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido; seleccionándose independientemente el uno o más sustituyentes opcionales preferiblemente entre halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C1-C20, alqueno C2-C20, alquino C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20 o arilalquilo C7-C20), cicloalquilo C3-C12 que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en el resto de anillo, heteroarilo C6-C20, haloalquilo C1-C20, $-\text{SiR}^n_3$, $-\text{OSiR}^n_3$, $-\text{SR}^n$, $-\text{PR}^n_2$, ORⁿ o $-\text{NR}^n_2$, cada Rⁿ es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C1-C20, alqueno C2-C20, alquino C2-C20, cicloalquilo C3-C12 o arilo C6-C20; o, por ejemplo en el caso de $-\text{NR}^n_2$, los dos sustituyentes Rⁿ pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos;

10 R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo un puente de 1-4 átomos de C y 0-4 heteroátomos, en el que el heteroátomo o heteroátomos pueden ser, por ejemplo, átomos de Si, Ge y/u O, en el que cada uno de los átomos del puente puede portar independientemente sustituyentes, tales como sustituyentes alquilo C1-C20, tri(alquil C1-C20)sililo, tri(alquil C1-C20)siloxi o arilo C6-C20); o un puente de 1-3, por ejemplo uno o dos, heteroátomos, tales como uno o más átomos de silicio, germanio y/u oxígeno, por ejemplo $-\text{SiR}^{10}_2$, en el que cada R¹⁰ es independientemente un resto alquilo C1-C20, cicloalquilo C3-12, arilo C6-C20 o tri(alquil C1-C20)sililo, tal como trimetilsililo;

15 M es un metal de transición del Grupo 4, por ejemplo Ti, Zr o Hf, especialmente Zr o Hf; cada X es independientemente un ligando sigma, tal como H, halógeno, alquilo C1-C20, alcoxi C1-C20, alqueno C2-C20, alquino C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20, ariloxi C6-C20, arilalquilo C7-C20, arilalqueno C7-C20, $-\text{SR}^n$, $-\text{PR}^n_3$, $-\text{SiR}^n_3$, $-\text{OSiR}^n_3$, $-\text{NR}^n_2$ o $-\text{CH}_2\text{-Y}$, en el que Y es arilo C6-C20, heteroarilo C6-C20, alcoxi C1-C20, ariloxi C6-C20, NRⁿ₂, $-\text{SR}^n$, $-\text{PR}^n_3$, $-\text{SiR}^n_3$ u $-\text{OSiR}^n_3$; cada uno de los restos de anillo mencionados anteriormente solos o como parte de otro resto como el sustituyente para Cp, X, Rⁿ o R¹ puede estar adicionalmente sustituido por ejemplo con alquilo C1-C20 que puede contener átomos de Si y/u O;

25 n es 0 o 1.

30 Adecuadamente, en cada X como $-\text{CH}_2\text{-Y}$, cada Y se selecciona independientemente entre arilo C6-C20, NRⁿ₂, $-\text{SiR}^n_3$ u $-\text{OSiR}^n_3$. Más preferiblemente, X como $-\text{CH}_2\text{-Y}$ es bencilo. Cada X distinto de $-\text{CH}_2\text{-Y}$ es independientemente halógeno, alquilo C1-C20, alcoxi C1-C20, arilo C6-C20, arilalqueno C7-C20 o $-\text{NR}^n_2$ como se ha definido anteriormente, por ejemplo $-\text{N}(\text{alquilo C1-C20})_2$.

35 Preferiblemente, cada X es halógeno, metilo, fenilo o $-\text{CH}_2\text{-Y}$, y cada Y es independientemente como se ha definido anteriormente.

Cp es preferiblemente ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente. Idealmente, Cp es un ciclopentadienilo o indenilo.

40 En un subgrupo adecuado de los compuestos de fórmula (I), cada Cp porta independientemente 1, 2, 3 o 4 sustituyentes como se ha definido anteriormente, preferiblemente 1, 2 o 3, tal como 1 o 2 sustituyentes, que se seleccionan preferiblemente entre alquilo C1-C20, arilo C6-C20, arilalquilo C7-C20 (en los que el anillo arilo solo o como parte de un resto adicional puede estar adicionalmente sustituido como se ha indicado anteriormente), $-\text{OSiR}^n_3$, en el que Rⁿ es como se ha indicado anteriormente, preferiblemente alquilo C1-C20.

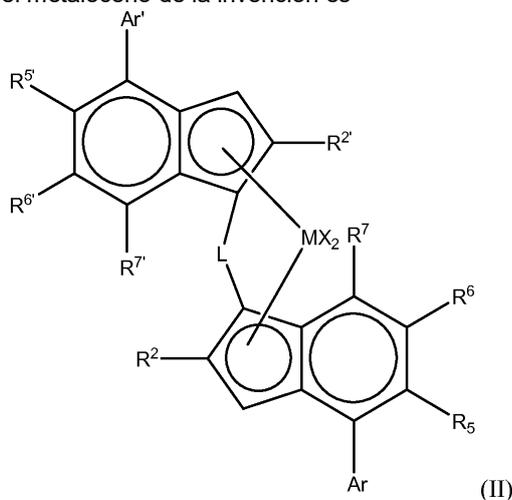
45 R, si está presente, es preferiblemente un metileno, etileno o puente de sililo, mediante el cual el sililo puede estar sustituido como se ha definido anteriormente, por ejemplo un (dimetil)Si=, (metilfenil)Si=, (metilciclohexil)silil= o (trimetilsililmetil)Si=; n es 0 o 1. Preferiblemente, Rⁿ es distinto de hidrógeno.

50 Un subgrupo específico incluye los metalocenos bien conocidos de Zr, Hf y Ti con dos ligandos de eta5 que pueden ser ligandos de ciclopentadienilo puenteados o no puenteados opcionalmente sustituidos con, por ejemplo siloxi o alquilo (por ejemplo, alquilo C1-6) como se ha definido anteriormente, o con dos ligandos de indenilo puenteados o no puenteados opcionalmente sustituidos en cualquiera de los restos de anillo con, por ejemplo, siloxi o alquilo como se ha definido anteriormente, por ejemplo en las posiciones 2, 3, 4 y/o 7. Son puentes preferidos, etileno o $-\text{SiMe}_2$.

55 La preparación de los metalocenos puede realizarse de acuerdo o análogamente a los métodos conocidos de la literatura y está dentro de las habilidades de un experto en el campo. Por tanto, para la preparación véase por ejemplo el documento EP-A-129 368, véanse ejemplos de compuestos en los que el átomo de metal porta un ligando de $-\text{NR}^n_2$, entre otros, en los documentos WO-A-9856831 y WO-A-0034341. Para la preparación, véase también, por ejemplo en los documentos EP-A-260 130, WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A- 9919335, WO-A-9856831, WO-A-00/34341, EP-A-423101 y EP-A-537 130.

60

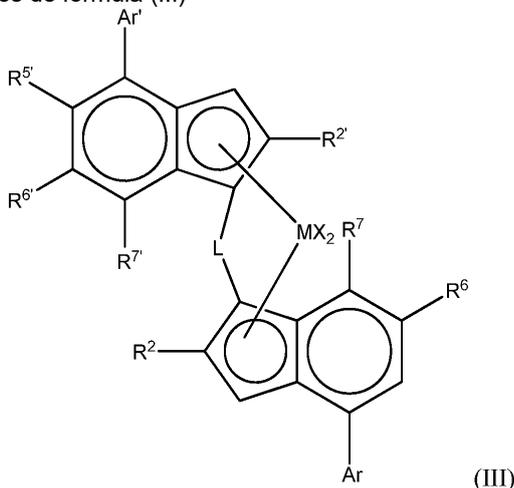
En una realización más preferida, el metaloceno de la invención es



en la que

- 5 M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando de sigma;
 L es un puente divalente seleccionado entre $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en el 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
 10 C_7-C_{20} o alquilarilo C_7-C_{20} ;
 cada uno de R^2 y $R^{2'}$ es independientemente un radical hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más
 heteroátomos de los grupos 14-16;
 cada uno de R^5 y $R^{5'}$ es independientemente hidrógeno, grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o
 más heteroátomos de los grupos 14-16 y está opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halo;
 cada uno de R^6 y $R^{6'}$ es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente
 15 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, saturado o insaturado condensado
 con el anillo de 6 miembros del grupo indenilo; o
 $R^{5'}$ y $R^{6'}$ tomados juntos pueden formar un anillo de carbono de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado condensado
 con el anillo de 6 miembros del grupo indenilo;
 20 cada uno de R^7 y $R^{7'}$ es independientemente hidrógeno o un 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
 sustituido con uno o más grupos R^1 ;
 Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente
 25 sustituido con uno o más grupos R^1 ;
 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 no aromático condensado de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando en sí mismo opcionalmente
 sustituido con uno o más grupos R^4 ; y
 cada R^4 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} .

30 Más preferiblemente, el complejo es de fórmula (III)



en la que

M es circonio o hafnio; cada X es un ligando de sigma;

L es un puente divalente seleccionado entre $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ o alquilario C₇-C₂₀;

cada uno de R² y R^{2'} es independientemente un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R^{5'} es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y está opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halo;

cada uno de R⁶ y R^{6'} es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

cada uno de R⁷ y R^{7'} es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

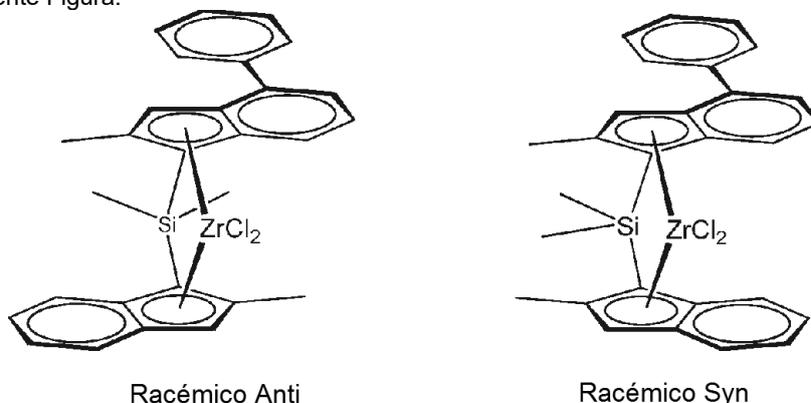
Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

Ar' es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

cada R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ o dos grupos R¹ en átomos de carbono adyacentes tomados juntos pueden formar un anillo no aromático condensado de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando en sí mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴; y

cada R⁴ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀.

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



La Fórmula (III) está destinada a cubrir ambas configuraciones syn y anti, preferiblemente anti. Se requiere además que en compuestos de fórmula (III), el grupo R^{5'} no sea hidrógeno donde la posición 5 en el otro ligando porte un hidrógeno.

De hecho, los metalocenos de la invención son idealmente C₁-simétricos pero mantienen unan pseudo simetría-C₂ puesto que mantienen simetría C₂ en proximidad estrecha del centro metálico, aunque no en la periferia del ligando. 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 tanto un ajuste más preciso del rendimiento del catalizador, en comparación con los catalizadores C₂-simétricos típicos. Por la naturaleza de su química, ambos pares de enantiómeros anti y syn se forman durante la síntesis de los complejos. Sin embargo, usando los ligandos de esta invención, la separación de los isómeros anti preferidos de los isómeros syn es directa.

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

En el catalizador de la invención:

M es preferiblemente Zr.

- 5 Cada X, que puede ser igual o diferente, es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ o PR₂, en el que R es un radical, alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, arilo C₆₋₂₀, alquilarilo C₇₋₂₀ o arilalquilo C₇₋₂₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16. R es preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo.
- 10 Más preferiblemente, cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆ o un grupo R, por ejemplo preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo. Más preferiblemente, X es cloro o un radical metilo. Preferiblemente ambos grupos X son iguales.
- 15 L es preferiblemente un grupo enlazador de alqueno o un puente que comprende un heteroátomo, tal como silicio o germanio, por ejemplo -SiR^b₂, en el que cada R^b es independientemente alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, arilo C₆₋₂₀ o tri(alquil C₁₋₂₀)sililo, tal como trimetilsililo. Más preferiblemente R^b es alquilo C₁₋₆, especialmente metilo o cicloalquilo C₃₋₇, tal como ciclohexilo. Más preferiblemente, L es un dimetilsililo o un puente de metilciclohexilsililo (es decir Me-Si-ciclohexilo). Este también puede ser un puente de etileno.
- 20 R² y R^{2'} pueden ser diferentes, pero preferiblemente son iguales. R² y R^{2'} son preferiblemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₁₀, tal como un grupo hidrocarbilo C₁₋₆. Más preferiblemente es un grupo alquilo C₁₋₁₀ lineal o ramificado. Más preferiblemente, es un grupo alquilo C₁₋₆ lineal o ramificado, especialmente un grupo alquilo C₁₋₆ lineal, tal como metilo o etilo.
- 25 Los grupos R² y R^{2'} pueden estar interrumpidos por uno o más heteroátomos, tales como 1 o 2 heteroátomos, por ejemplo un heteroátomo, seleccionado entre 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 R² y R^{2'} están libre de heteroátomos. De la manera más especial R² y R^{2'} son metilo, especialmente ambos metilo.
- 30 Los dos grupos Ar, Ar y Ar', pueden ser iguales o diferentes. Sin embargo, se prefiere si los grupos Ar son diferentes. El grupo Ar' puede estar sustituido. El Ar' es preferiblemente un grupo basado en fenilo opcionalmente sustituido con grupos R¹, especialmente un grupo fenilo sin sustituir.
- 35 El grupo Ar es preferiblemente un grupo arilo C₆₋₂₀, tal como un grupo fenilo o grupo naftilo. Aunque 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 con uno o más grupos R¹, más preferiblemente con uno o dos grupos R¹, especialmente en la posición 4 del anillo arilo enlazado al ligando de indenilo o en las posiciones 3 y 5.
- 40 En una realización Ar y Ar' están sin sustituir. En otra realización Ar' está sin sustituir y Ar está sustituido con uno o dos grupos R¹.
- 45 R¹ es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, tal como un grupo alquilo C₁₋₂₀. Los grupos R¹ pueden ser iguales o diferentes, preferiblemente iguales. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo C₂₋₁₀, tal como un grupo alquilo C₃₋₈. Son grupos altamente preferidos, grupos *tert*-butilo o isopropilo. Se prefiere si el grupo R¹ es voluminoso, es decir es ramificado. La ramificación puede ser alfa o beta en el anillo. Por tanto, también se favorecen los grupos alquilo C₃₋₈ ramificados.
- 50 En una realización más, dos grupos R¹ en átomos de carbono adyacentes tomados juntos pueden formar un anillo no aromático condensado de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando en sí mismo opcionalmente sustituido con uno o más grupos R⁴. Tal anillo puede formar un grupo tetrahidroindenilo con el anillo Ar o un grupo tetrahidronaftilo.
- Si un grupo R⁴ está presente, solo hay preferiblemente 1 de tales grupos. Este es preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₁₀.
- 55 Se prefiere si hay uno o dos grupos R¹ presentes en el grupo Ar. Donde hay presente un grupo R¹, el grupo es preferiblemente para con respecto al anillo indenilo (posición 4). Donde están presentes dos grupos R¹ estos están preferiblemente en las posiciones 3 y 5.
- 60 R⁵ es preferiblemente H.
- 65 R⁵ es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y está opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halo o R^{5'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀, tal como metilo, del modo más preferido es un grupo Z'R³.
- R⁶ y R^{6'} pueden ser iguales o diferentes. En una realización preferida, uno de R⁶ y R^{6'} es hidrógeno, especialmente R⁶. Se prefiere si R⁶ y R^{6'} no son ambos hidrógeno. Si no es hidrógeno, se prefiere si cada R⁶ y R^{6'} es preferiblemente un

grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, tal como un grupo alquilo C₁₋₂₀ o grupo arilo C₆₋₁₀. Más preferiblemente, R⁶ y R^{6'} son un grupo alquilo C₂₋₁₀, tal como un grupo alquilo C₃₋₈. Son grupos altamente preferidos, grupos *terc*-butilo. Se prefiere si R⁶ y R^{6'} son voluminosos, es decir están ramificados. La ramificación puede ser alfa o beta en el anillo. Por tanto, también se favorecen los grupos alquilo C₃₋₈ ramificados.

5 En una realización más, R⁵ y R⁶ tomados juntos forman un anillo de carbono de 5 miembros con los átomos a los que están unidos.

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

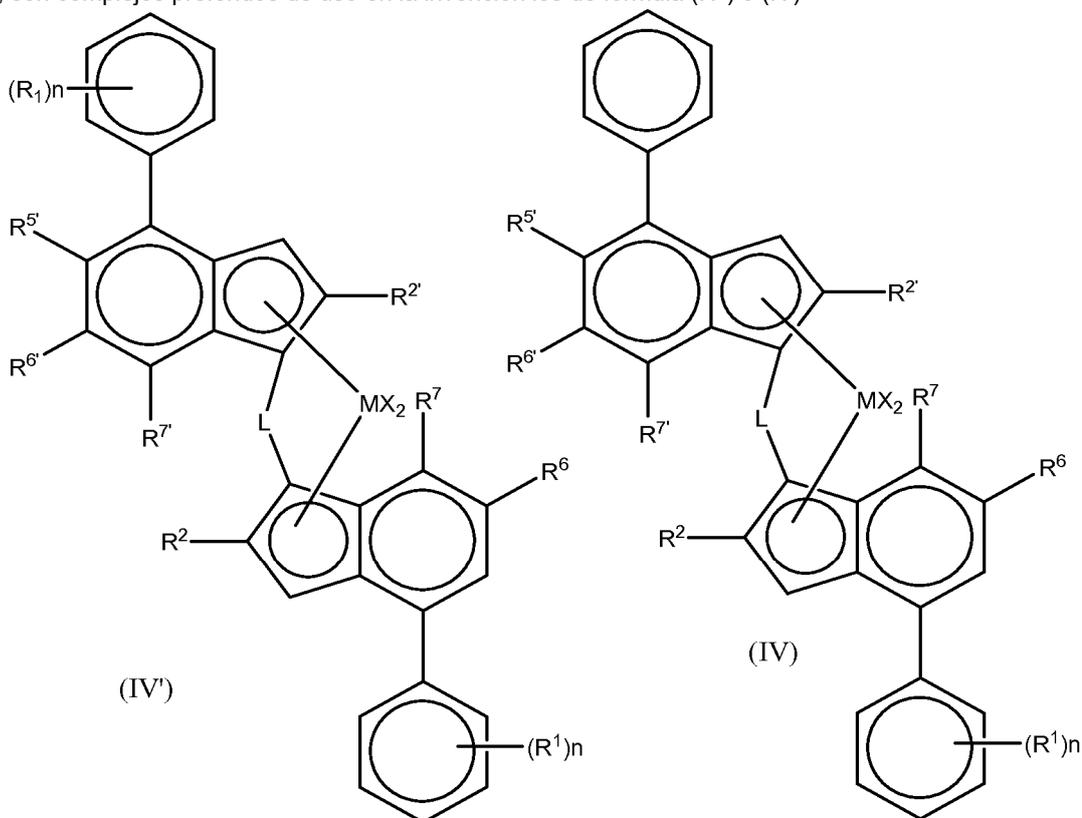
Los grupos R⁷ y R^{7'} pueden ser iguales o diferentes. Cada grupo R⁷ y R^{7'} es preferiblemente hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o es un grupo ZR³. Se prefiere si R^{7'} es hidrógeno. Se prefiere si R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o ZR³. Siendo lo más preferido que la combinación de ambos R⁷ y R^{7'} sea hidrógeno. También se prefiere si ZR³ representa Oalquilo C₁₋₆, tal como metoxi. También se prefiere si R⁷ representa alquilo C₁₋₆, tal como metilo.

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

20 R³ es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₁₀, especialmente un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo. Del modo más especial, R³ es un grupo alquilo C₁₋₆, tal como un grupo alquilo C₁₋₆ lineal, por ejemplo metilo o etilo.

25 R^{3'} es preferiblemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₁₀, especialmente un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo. Del modo más especial, R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₆, tal como un grupo alquilo C₁₋₆ lineal, por ejemplo metilo o etilo, o este es un radical basado en fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo, tales como Ph o C₆F₅.

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

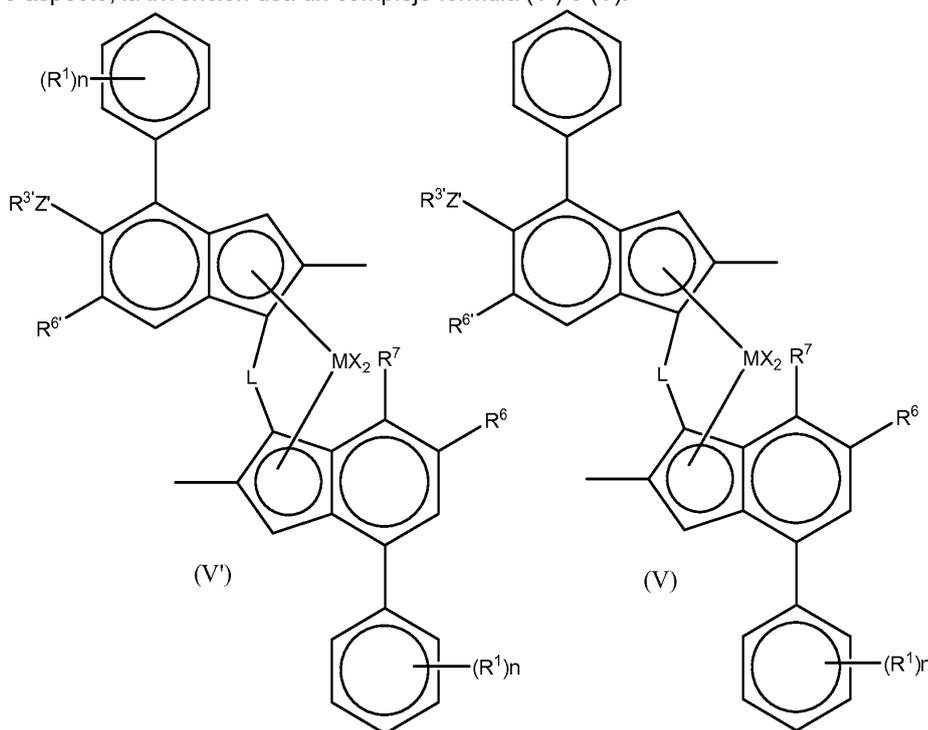


30 en las que

M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando de sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo;
 35 L es un puente divalente seleccionado entre -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, tri(alquil C₁₋₂₀)sililo, arilo C₆₋₂₀, arilalquilo C₇₋₂₀ o alquilarilo C₇₋₂₀;ϕ

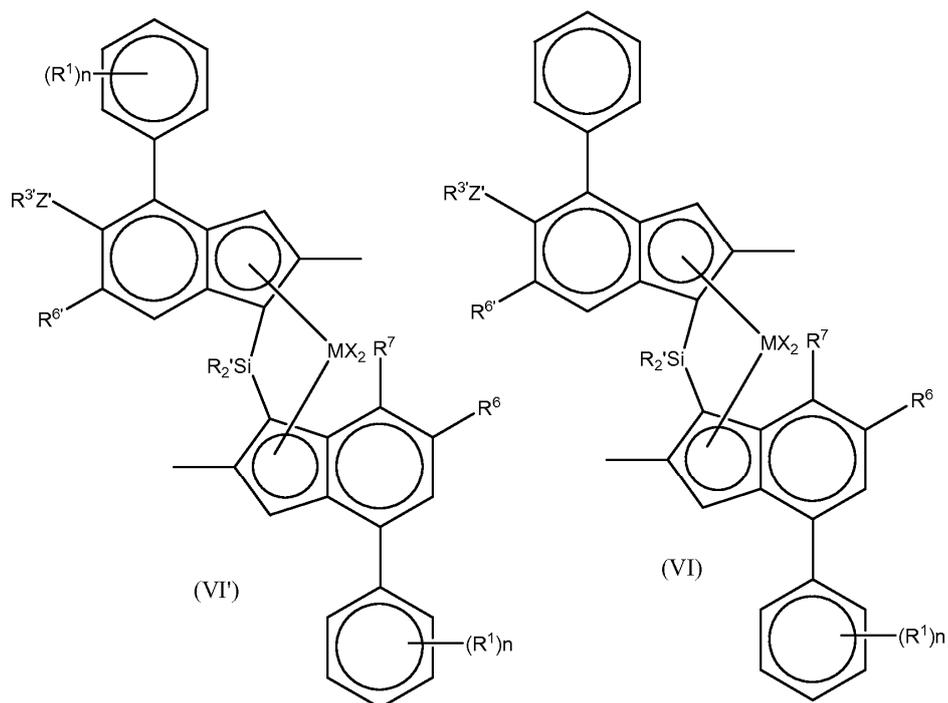
- cada R^2 o $R^{2'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} ;
 $R^{5'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} o grupo $Z'R^{3'}$;
 R^6 es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-10} ;
 $R^{6'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} o un grupo arilo C_{6-10} ;
 5 R^7 es hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-6} o un grupo ZR^3 ;
 $R^{7'}$ es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-10} ;
 Z y Z' son independientemente O o S;
 $R^{3'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} , o un grupo arilo C_{6-10} opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;
 R^3 es un grupo alquilo C_{1-10} ;
 10 cada n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo 0, 1 o 2;
 y cada R^1 es independientemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , por ejemplo un grupo alquilo C_{1-10} .

Visto desde otro aspecto, la invención usa un complejo fórmula (V') o (V):



- 15 M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando de sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C_{1-6} , alquilo C_{1-6} , un grupo fenilo o bencilo;
 L es un puente divalente seleccionado entre $-R^2C-$ o $-R^2Si-$ en el que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-20} o cicloalquilo C_{3-10} ;
 20 R^6 es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-10} ;
 $R^{6'}$ es un grupo alquilo C_{1-10} o un grupo arilo C_{6-10} ;
 R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} u Oalquilo 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 con uno o más grupos halo;
 25 n es independientemente de 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 usa un complejo fórmula (VI') o (VI):



M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando de sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, un grupo fenilo o bencilo;

5 cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₇;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o grupo arilo C₆₋₁₀;

R⁷ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ u Oalquilo C₁₋₆;

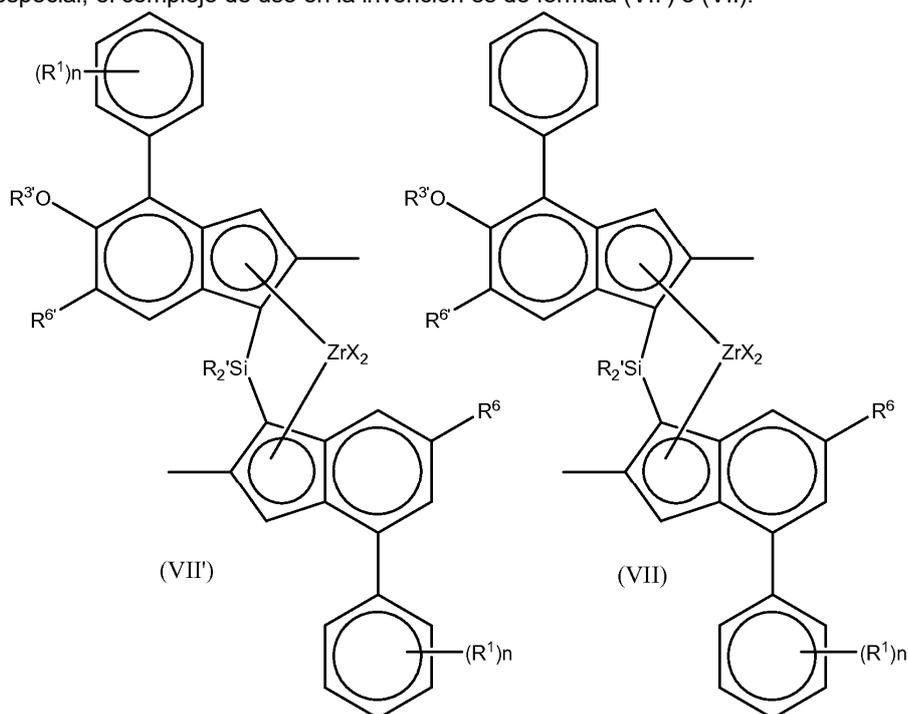
Z' es O o S;

10 R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;

n es independientemente 0, 1 a 2; y

cada R¹ es independientemente un grupo alquilo C₃₋₈.

Del modo más especial, el complejo de uso en la invención es de fórmula (VII') o (VII):



15 en las que

cada X es un ligando de sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, un grupo fenilo o bencilo;

R¹ es independientemente un alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R¹ es independientemente alquilo C₃₋₈;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₃₋₈;

R^{6'} es un grupo alquilo C₃₋₈ o grupo arilo C₆₋₁₀;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₆ o grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo; y n es independientemente 0, 1 o 2.

10 Los compuestos particulares de la invención incluyen:

Dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis[2-metil-4-(4-*terc*-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il]circonium;

Dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilinden-1-il)circonio;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC₆F₅)-6-iPr-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me(CiHex)Si(2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-6-tBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-tBu2Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)ZrCl₂;

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-tBu-Ind)ZrCl.

25 Para evitar dudas, cualquier definición más estrecha de un sustituyente ofrecida anteriormente puede combinarse con cualquier otra definición amplia o estrecha de cualquier otro sustituyente.

30 A lo largo de la descripción anterior, donde se presenta una definición más estrecha de un sustituyente, dicha definición más estrecha se considera descrita junto con todas las definiciones más amplias y más estrechas de otros sustituyentes en la solicitud.

Estos catalizadores pueden prepararse siguiendo los principios del documento WO2013/007650.

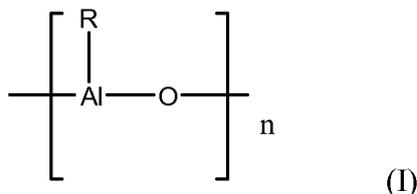
35 Síntesis

Los ligandos requeridos para formar el catalizador de la invención pueden sintetizarse por cualquier proceso, y los químicos orgánicos expertos serían capaces de idear diversos protocolos sintéticos para la fabricación de los materiales de ligando necesarios. El documento WO2007/116034 desvela el procedimiento químico necesario. Generalmente, también pueden encontrarse protocolos sintéticos en los documentos WO200202576, WO2011/135004, WO2012/084961, WO2012/001052, WO2011/076780 y especialmente en el documento WO2013/007650.

45 Cocalizador

Para formar una especie catalíticamente activa normalmente es necesario emplear un cocalizador como se sabe bien en la técnica. La presente invención requiere el uso de un cocalizador de aluminoxano y un cocalizador que contiene boro.

50 El cocalizador de aluminoxano puede ser uno de fórmula:



en la que n es normalmente de 6 a 20 y R tiene el significado posterior.

55 Se forman aluminoxanos en hidrólisis parcial de compuestos de organoaluminio, por ejemplo aquellos de la fórmula AlR₃, AlR₂Y y Al₂R₃Y₃ donde R puede ser, por ejemplo, alquilo C₁-C₁₀, preferiblemente alquilo C₁-C₅ o cicloalquilo C₃-C₁₀, aralquilo C₇-C₁₂ o alcarilo y/o fenilo o naftilo, y donde Y puede ser hidrógeno, F11307, halógeno, preferiblemente cloro o bromo, o alcoxi C₁-C₁₀, preferiblemente metoxi o etoxi. Los aluminoxanos que contienen hidrógeno resultantes no son en general compuestos puros, si no mezclas de oligómeros de la fórmula (I).

El aluminóxano preferido en el proceso de acuerdo con la invención es metilaluminóxano (MAO). Puesto que los aluminóxanos usados de acuerdo con la invención como cocatalizadores no son, debido a su modo de preparación, compuestos puros, la molaridad de soluciones de aluminóxano en lo sucesivo en el presente documento se basa en su contenido de aluminio.

Se ha descubierto sorprendentemente, sin embargo, que en el contexto de catálisis heterogénea, donde los catalizadores no están soportados en ningún portador externo o soportados como se ha descrito anteriormente, que pueden conseguirse actividades mayores si también se emplea un cocatalizador a base de boro como cocatalizador. Se sabe en la técnica que donde se emplean cocatalizadores a base de boro, y si el complejo aún no está alquilado en el metal, el complejo necesita alquilarse por reacción con un compuesto de alquil aluminio. Este procedimiento es bien conocido y puede usarse cualquier alquil aluminio adecuado, por ejemplo $\text{Al}(\text{alquilo } C_{1-6})_3$.

La presente invención combina el uso de cocatalizadores a base de boro con aluminóxanos en lugar de la combinación de estos alquil aluminios simples y cocatalizadores de boro.

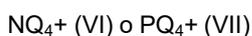
Los cocatalizadores basado en boro de interés incluyen compuestos de boro que contienen un ion borato³⁺, es decir compuestos de borato. Estos compuestos contienen generalmente un anión de fórmula:



donde Z es un derivado de fenilo opcionalmente sustituido, siendo dicho sustituyente un grupo alquilo C_{1-6} , halo-alquilo C_{1-6} o grupo halo. Son opciones preferidas, metilo, flúor o trifluorometilo. Más preferiblemente, el grupo fenilo está perfluorado o no sustituido.

Tales cocatalizadores iónicos contienen preferiblemente un anión no coordinante, tal como tetraquis(pentafluorofenil)borato y tetrafenilborato.

Son contraiones adecuados, derivados de amina o anilina protonados o iones fosfonio. Estos pueden tener la fórmula general (VI) o (VII):



donde Q es independientemente H, alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-8} , fenil-alquileo C_{1-6} o Ph opcionalmente sustituido. Los sustituyentes opcionales pueden ser alquilo C_{1-6} , halo o nitro. Puede haber uno o más de uno de tales sustituyentes. Los grupos de Ph sustituido preferidos incluyen por tanto fenilo para-sustituido, preferiblemente p-Br-fenilo o p-nitrofenilo, toliolo o dimetilfenilo.

Se prefiere si al menos un grupo Q es H, por tanto, son compuestos preferidos aquellos de fórmula :



Los grupos fenil-alquilo C_{1-6} preferidos incluyen bencilo.

Por tanto, los contraiones adecuados incluyen: metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilnilinio, difenilamonio, N,N-dimetilnilinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, p-bromo-N,N-dimetilnilinio o p-nitro-N,N-dimetilnilinio, especialmente dimetilamonio o N,N-dimetilnilinio. El uso de piridinio como ion es una opción adicional.

Los iones fosfonio de interés incluyen trifenilfosfonio, trietilfosfonio, difenilfosfonio, tri(metilfenil)fosfonio y tri(dimetilfenil)fosfonio

Un contraión más preferido es tritilo (CPh_3^+) o análogos del mismo en los que el grupo Ph está funcionalizado para portar uno o más grupos alquilo. Por tanto los boratos altamente preferidos de uso en la invención comprenden el ion tetraquis(pentafluorofenil)borato.

Los compuestos iónicos preferidos que pueden usarse de acuerdo con la presente invención incluyen tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato, tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato, tributilamoniotetra(4-fluorofenil)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilnilinotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-di(propil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, di(ciclohexil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, ferroceniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

Se da preferencia a trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato o N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato o (N,N-dimetilnilinotetraquis(pentafluorofenil)borato).

Se ha descubierto sorprendentemente que determinados cocatalizadores a base de boro son especialmente preferidos. Por tanto los boratos preferidos de uso en la invención comprenden el ion tritilo. Así, se favorece especialmente el uso de N,N-dimetilamonio-tetraquispentafluorofenilborato y $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{PhF}_5)_4$ y análogos de los mismos.

5

Las cantidades adecuadas de cocatalizador serán conocidas para el experto.

La proporción de boro con respecto al ion de metal de transición del metaloceno en el catalizador puede estar en el intervalo de 1:10 a 10:1 mol/mol, preferiblemente de 1:5 a 5:1, especialmente de 1:5 a 2:1, tal como de 1:4 a 2:1 mol/mol.

10

La proporción de Al en el aluminóxano con respecto al ion de metal del metaloceno puede estar en el intervalo de 1:1 a 1200:1 mol/mol, preferiblemente de 10:1 a 500:1, especialmente 100:1 a 300:1 mol/mol

15 Fabricación de catalizador

El complejo de metaloceno de la presente invención se usa junto con los cocatalizadores en forma de un catalizador para la polimerización de olefinas. El catalizador de la invención está en forma sólida, preferiblemente no soportada. Por lo tanto, no se usa ningún portador externo, pero el catalizador todavía está presente en forma particulada sólida. Por lo tanto, no se emplea ningún material de soporte externo, tal como un portador orgánico o inorgánico inerte, tal como por ejemplo sílice.

20

Para proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida pero sin usar un portador externo, se prefiere si se usa un sistema de emulsión líquido/líquido. El proceso implica formar componentes de catalizador dispersos (i) (el complejo) y (ii) + (iii) (los cocatalizadores) en un disolvente, y solidificar dichas gotitas dispersas para formar partículas sólidas.

25

En el presente caso, se prefiere particularmente si el aluminóxano está en contacto con el metaloceno antes de añadir el borato. Ambos componentes de cocatalizador y el metaloceno están preferiblemente presentes en una solución.

30

En particular, el método implica preparar una solución de los componentes de catalizador; dispersar dicha solución en un disolvente para formar una emulsión en la que dichos uno o más componentes de catalizador están presentes en las gotitas de la fase dispersa; inmovilizar los componentes de catalizador en las gotitas dispersas, en ausencia de un soporte poroso particulado externo, para formar partículas sólidas que comprenden el catalizador mencionado, y opcionalmente recubrir dichas partículas.

35

Este proceso hace posible la fabricación de partículas de catalizador activas con morfología mejorada, por ejemplo con un tamaño de partícula predeterminado, forma esférica, estructura compacta, excelentes propiedades superficiales y sin usar ningún material de soporte poroso externo añadido, tal como un óxido inorgánico, por ejemplo sílice. Las partículas de catalizador pueden tener una superficie suave, pueden ser de naturaleza compacta y los componentes activos de catalizador pueden distribuirse uniformemente a lo largo de las partículas de catalizador.

40

Los compuestos que forman el catalizador pueden combinarse en una solución que se disperse en el disolvente inmisible, o, como alternativa, al menos pueden separarse dos soluciones de catalizador separadas para cada parte de los compuestos formadores de catalizador, que después se dispersan sucesivamente en el disolvente.

45

En un método preferido para formar el catalizador pueden prepararse al menos dos soluciones separadas para cada uno o parte dicho catalizador, que después se dispersan sucesivamente en el disolvente inmisible.

50

Más preferiblemente, una solución del complejo que comprende el compuesto de metal de transición y los cocatalizadores se combinan con el disolvente para formar una emulsión en la que ese disolvente inerte forma la fase líquida continua y la solución que comprende los componentes de catalizador forma la fase dispersa (fase discontinua) en forma de gotitas dispersas. Después, las gotitas se solidifican para formar partículas de catalizador sólidas y las partículas sólidas se separan del líquido y opcionalmente se lavan y/o secan. El disolvente que forma la fase continua puede ser inmisible para la solución de catalizador al menos en las condiciones (por ejemplo, temperaturas) usadas durante la etapa de dispersión.

55

La expresión "inmisible con la solución de catalizador" significa que el disolvente (fase continua) es totalmente inmisible o parcialmente inmisible, es decir, no totalmente miscible con la solución de fase dispersa.

60

Preferiblemente dicho disolvente es inerte en relación con los compuestos del sistema de catalizador que va a producirse. Puede encontrarse una divulgación total de los procesos necesarios en el documento WO03/05193.

65

El disolvente inerte puede ser químicamente inerte al menos en las condiciones (por ejemplo, temperatura) usadas durante la etapa de dispersión. Preferiblemente, el disolvente de dicha fase continua no contiene disueltas en el mismo ningunas cantidades significativas de compuestos que forman el catalizador. Por lo tanto, las partículas sólidas del

catalizador se forman en las gotitas de los compuestos que se originan a partir de la fase dispersa (es decir se proporcionan a la emulsión en una solución dispersa en la fase continua).

Los términos "inmovilización" y "solidificación" se usan en el presente documento de forma intercambiable para el mismo propósito, es decir para formar partículas de catalizador sólidas que fluyen libremente en ausencia de un portador particulado poroso externo, tal como sílice. La solidificación sucede por tanto dentro de las gotitas. Dicha etapa puede efectuarse de diversas maneras según se desvela en el documento WO03/051934 mencionado. Preferiblemente la solidificación está provocada por un estímulo externo al sistema de emulsión, tal como un cambio de temperatura para provocar la solidificación. Por tanto, en dicha etapa, el componente o componentes de catalizador permanecen "fijos" dentro de las partículas sólidas formadas. También es posible que uno o más de los componentes de catalizador puedan tomar parte en la reacción de solidificación /inmovilización.

Por consiguiente, pueden obtenerse las partículas sólidas composicionalmente uniformes que tienen un intervalo de tamaños de partícula predeterminado.

Adicionalmente, el tamaño de partícula de las partículas de catalizador de la invención puede controlarse mediante el tamaño de las gotitas en la solución, y pueden obtenerse partículas esféricas con una distribución de tamaño de partícula uniforme.

La invención también es ventajosa desde el punto de vista industrial, puesto que hace posible que se realice la preparación de las partículas sólidas en un procedimiento de un solo recipiente. También son posibles procesos continuos o semicontinuos para producir el catalizador.

Fase dispersa

Los principios para preparar sistemas de emulsión bifásicos son conocidos en el campo de la química. Por lo tanto, para formar el sistema líquido bifásico, la solución del componente o componentes de catalizador y el disolvente usado como la fase líquida continua tienen que ser esencialmente inmiscibles al menos durante la etapa de dispersión. Esto puede conseguirse de una manera conocida por ejemplo seleccionando en consecuencia dichos dos líquidos y/o la temperatura de la etapa de dispersión/solidificación.

Puede emplearse un disolvente para formar la solución del componente o componentes de catalizador. Dicho disolvente se selecciona de manera que disuelva dicho componente o componentes de catalizador. El disolvente puede ser preferiblemente un disolvente orgánico, tal como el usado en el campo, que comprende un hidrocarburo opcionalmente sustituido, tal como hidrocarburo alifático, alicíclico o aromático, lineal o ramificado, tal como un alcano lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contiene halógeno.

Son ejemplos de hidrocarburos aromáticos, tolueno, benceno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno y xileno. Un disolvente preferido es tolueno. La solución puede comprender uno o más disolventes. Por tanto, tal disolvente puede usarse para facilitar la formación de emulsión y normalmente no forma parte de las partículas solidificadas, pero por ejemplo se retira después de la etapa de solidificación junto con la fase continua.

Como alternativa, un disolvente puede tomar parte en la solidificación, por ejemplo un hidrocarburo inerte que tiene un punto de fusión alto (ceras), tal como por encima de 40 °C, adecuadamente por encima de 70 °C, por ejemplo, por encima de 80 °C o 90 °C, pueden usarse como disolventes de la fase dispersa para inmovilizar los compuestos de catalizador dentro de las gotitas formadas.

En otra realización, el disolvente consiste parcial o totalmente en un monómero líquido, por ejemplo monómero de olefina líquido diseñado para que se polimerice en una etapa de inmovilización de "prepolimerización".

Fase continua

El disolvente usado para formar la fase líquida continua es un solo disolvente o una mezcla de disolventes diferentes y puede ser inmiscible con la solución de los componentes de catalizador al menos en las condiciones (por ejemplo, temperaturas) usadas durante la etapa de dispersión. Preferiblemente dicho disolvente es inerte en relación con dichos compuestos.

La expresión "inerte en relación con dichos compuestos" significa en el presente documento que el disolvente de la fase continua es químicamente inerte, es decir no experimenta ninguna reacción química con ningún componente que forma el catalizador. Por lo tanto, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotitas a partir de los compuestos que se originan de la fase dispersa, es decir se proporcionan a la emulsión en una solución dispersada en la fase continua.

Se prefiere que los componentes de catalizador usados para formar el catalizador sólido no sean solubles en el disolvente de la fase líquida continua. Preferiblemente, dichos componentes de catalizador son esencialmente insolubles en dicho disolvente de formación de fase continua.

La solidificación tiene lugar esencialmente después de que se formen las gotitas, es decir la solidificación se efectúa dentro de las gotitas por ejemplo provocando una reacción de solidificación entre los compuestos presentes en las gotitas. Adicionalmente, incluso si se añade un poco de agente de solidificación al sistema por separado, este reacciona dentro de la fase de gotita y ningún componente que forma los catalizadores entra en la fase continua.

5

El término "emulsión" usado en el presente documento sobre sistemas bi y multifásicos.

En una realización preferida dicho disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte, incluyendo un disolvente orgánico halogenado o mezclas de los mismos, preferiblemente disolventes orgánicos fluorados y particularmente disolventes orgánicos semi, altamente o perfluorados y derivados funcionalizados de los mismos. Los ejemplos de los disolventes mencionados anteriormente son hidrocarburos semi, altamente o perfluorados, tales como alcanos, alquenos y cicloalcanos, éteres, por ejemplo éteres perfluorados y aminas, particularmente aminas terciarias y derivados funcionalizados de los mismos. Se prefieren hidrocarburos semi, altamente o perfluorados, particularmente hidrocarburos perfluorados, por ejemplo perfluorohidrocarburos de por ejemplo C3-C30, tal como C4-C10. Los ejemplos específicos de perfluoroalcanos y perfluorocicloalcanos adecuados incluyen perfluoro-hexano, -heptano, -octano y -(metilciclohexano). Hidrocarburos semi fluorados se refiere particularmente a n-alcanos semifluorados, tales como perfluoroalquilalcano.

10

15

Los hidrocarburos "semi fluorados" también incluyen hidrocarburos, tales como en los que se alternan bloques de -C-F y -C-H. "Altamente fluorado" significa que las mayoría de las unidades de -C-H están reemplazadas por unidades de -C-F. "Perfluorado" significa que todas las unidades de -C-H están reemplazadas por unidades de -C-F. Véanse los artículos de A. Enders y G. Maas en "Chemie en unserer Zeit", 34. Jahrg. 2000, N.º 6, y de Pierandrea Lo Nostro en "Advances in Colloid and Interface Science", 56 (1995) 245-287, Elsevier Science.

20

25 Etapa de dispersión

La emulsión puede formarse por cualquier medio conocido en la técnica: por mezclado, tal como mezclando dicha solución vigorosamente para que dicho disolvente forme la fase continua o por medio de molidoras, o por medio de onda ultrasónica, o usando un denominado método de cambio de fase para preparar la emulsión formando en primer lugar un sistema homogéneo que después se transfiere cambiando la temperatura del sistema para dar un sistema bifásico de manera que se formen las gotitas.

30

El estado bifásico se mantiene durante la etapa de formación de emulsión y la etapa de solidificación, mediante, por ejemplo, agitación adecuada.

35

Además, pueden usarse agentes emulsionantes/estabilizadores de emulsión, preferiblemente de una manera conocida en la técnica, para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Para los propósitos mencionados pueden usarse, por ejemplo tensioactivos, por ejemplo una clase basada en hidrocarburos (incluyendo hidrocarburos poliméricos con un peso molecular por ejemplo hasta 10000 y opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos), preferiblemente hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos semi o altamente fluorados que tienen un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, entre -OH, -SH, NH₂, NR₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CR=CH₂, donde R es hidrógeno, o un grupo alquilo C1-C20, alqueno C2-20 o alquino C2-20, grupos oxo, éteres cíclicos y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, como grupos alcoxi o alquil éster del ácido carboxílico, o, preferiblemente hidrocarburos semi, altamente i perfluorados que tienen un extremo funcionalizado. Los tensioactivos pueden añadirse a la solución de catalizador, que forma la fase dispersa de la emulsión, para facilitar la formación de la emulsión y para estabilizar la emulsión.

40

45

Como alternativa, también puede formarse emulsionante y/o auxiliar de establecimiento de emulsión haciendo reaccionar un precursor de tensioactivo que porte al menos un grupo funcional con un compuesto reactivo con dicho grupo funcional y presente en la solución de catalizador o en el disolvente que forma la fase continua. El producto de reacción obtenido actúa como el auxiliar emulsionante real y/o estabilizador en el sistema de emulsión formado.

50

Los ejemplos de los precursores de tensioactivo que pueden usarse para formar dicho producto de reacción incluyen por ejemplo tensioactivos conocidos que portan al menos un grupo funcional seleccionado, por ejemplo, entre -OH, -SH, NH₂, NR₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CR=CH₂, donde R es hidrógeno o un grupo alquilo C1-C20, alqueno C2-20 o alquino C2-20, grupos oxo, éteres cíclicos con 3 a 5 átomos en el anillo y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, como alcoxi o grupos alquil éster de ácido carboxílico; por ejemplo hidrocarburos semi, altamente o perfluorados que portan uno o más de dichos grupos funcionales. Preferiblemente, el precursor de tensioactivo tiene una funcionalidad terminal como se ha definido anteriormente.

55

60

El compuesto que reacciona con tal precursor de tensioactivo está contenido preferiblemente en la solución de catalizador y puede ser un aditivo funcional o uno o más de los compuestos que forman el catalizador. Tal compuesto, es, por ejemplo, un compuesto del grupo 13 (por ejemplo, MAO y/o un compuesto de alquil aluminio y/o un compuesto de metal de transición).

65

Si se usa un precursor de tensioactivo, este se hace reaccionar preferiblemente en primer lugar con un compuesto de

la solución de catalizador antes de la adición del compuesto de metal de transición. En una realización se hace reaccionar, por ejemplo, un alcohol (por ejemplo, heptanol, octanol o nonanol altamente fluorado), óxido (por ejemplo, propenóxido) o éster de acrilato altamente fluorado C1-n (adecuadamente C4-30 o C5-15), con un cocatalizador para formar el tensioactivo "real". Después, se añade una cantidad adicional de cocatalizador y el compuesto de metal de transición a dicha solución y la solución obtenida se dispersa en el disolvente que forma la fase continua. La solución de tensioactivo "real" puede prepararse antes de la etapa de dispersión o en el sistema dispersado. Si dicha solución se prepara antes de la etapa de dispersión, entonces la solución tensioactivo "real" preparada y la solución de metal de transición pueden dispersarse sucesivamente (por ejemplo, la solución de tensioactivo en primer lugar) en el disolvente inmiscible, o combinarse entre sí antes de la etapa de dispersión.

Solidificación

La solidificación del componente o componentes de catalizador en las gotitas dispersas puede efectuarse de diversas maneras, por ejemplo causando o acelerando la formación de dicho catalizador sólido que forma los productos de reacción de los compuestos presentes en las gotitas. Esto puede efectuarse, dependiendo de los compuestos usados y/o la tasa de solidificación deseada, con o sin un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura del sistema.

En una realización particularmente preferida, la solidificación se efectúa después de que se forme el sistema de emulsión sometiendo el sistema a un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura. Se prefieren diferencias de temperatura de, por ejemplo, de 5 a 100 °C, tal como de 10 a 100 °C, o de 20 a 90 °C, tal como de 50 a 90 °C.

El sistema de emulsión puede someterse a un cambio rápido de temperatura para provocar una solidificación rápida en el sistema dispersado. La fase dispersada puede, por ejemplo, someterse a un cambio de temperatura inmediato (de milisegundos a unos pocos segundos) para conseguir una solidificación instantánea del componente o componentes dentro de las gotitas. El cambio de temperatura adecuado, es decir, un aumento o disminución de la temperatura de un sistema de emulsión, requerido para que la tasa de solidificación deseada de los componentes no puede estar limitada a ningún intervalo específico, pero que depende naturalmente del sistema de emulsión, entre otros, en los compuestos usados y las concentraciones/proporciones de los mismos, así como en los disolventes usados, y se selecciona en consecuencia. También es evidente que puede usarse cualquiera de las técnicas para proporcionar un efecto de calentamiento o refrigeración suficiente en el sistema dispersado para provocar la solidificación deseada.

En una realización el efecto de calentamiento o refrigeración se obtiene llevando el sistema de emulsión con una determinada temperatura a un medio receptor inerte con una temperatura significativamente diferente, por ejemplo, como se ha indicado anteriormente, mediante el cual, dicho cambio de temperatura del sistema de emulsión es suficiente para provocar la solidificación rápida de las gotitas. El medio receptor puede ser gaseoso, por ejemplo, aire, o un líquido, preferiblemente un disolvente, o una mezcla de dos o más disolventes, en el que el componente o componentes de catalizador es o son inmiscibles y que es inerte en relación con el componente o componentes de catalizador. Por ejemplo, el medio receptor comprende el mismo disolvente inmiscible usado como fase continua en la primera etapa de formación de emulsión.

Dichos disolventes pueden usarse solos o como una mezcla con otros disolventes, tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como alcanos. Preferiblemente se usa un disolvente fluorado como el medio receptor, que puede ser igual o diferente que la fase continua en la formación de emulsión, por ejemplo, hidrocarburo perfluorado.

Como alternativa, la diferencia de temperatura puede efectuarse mediante calentamiento gradual del sistema de emulsión, por ejemplo, hasta 10 °C por minuto, preferiblemente de 0,5 a 6 °C por minuto y más preferiblemente en 1 a 5 °C por minuto.

En caso de que se use, por ejemplo una fusión de un disolvente de hidrocarburo para formar la fase dispersa, la solidificación de las gotitas puede efectuarse enfriando el sistema usando la diferencia de temperatura indicada anteriormente.

Preferiblemente, el cambio de "una fase" como puede usarse para formar una emulsión, también puede utilizarse para solidificar los contenidos catalíticamente activos dentro de las gotitas de un sistema de emulsión efectuando, de nuevo, un cambio de temperatura en el sistema dispersado, mediante el cual el disolvente usado en las gotitas se vuelve miscible con la fase continua, preferiblemente una fase continua fluorada como se ha definido anteriormente, de manera que las gotitas se empobrecen de disolvente y los componentes de solidificación que permanecen en las "gotitas" comienzan a solidificarse. Así, la inmiscibilidad puede ajustarse con respecto a los disolventes y condiciones (temperatura) para controlar la etapa de solidificación.

La miscibilidad de, por ejemplo, disolventes orgánicos con disolventes fluorados puede encontrarse en la literatura y seleccionarse en consecuencia por un experto. También, las temperaturas críticas necesarias para el cambio de fase están disponibles en la literatura o pueden determinarse usando métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, la Hildebrand-Scatchard-Theorie. También se hace referencia a los artículos de A. Enders y G. y de Pierandrea Lo Nostro citados anteriormente.

Por tanto, de acuerdo con la invención, la totalidad o solo parte de la gotita puede convertirse en una forma sólida. El tamaño de la gotita "solidificada" puede ser más pequeño o más grande que el de la gotita original, por ejemplo, si la cantidad del monómero usada para la prepolimerización es relativamente grande.

5 Las partículas de catalizador sólido recuperadas pueden usarse, después de una etapa de lavado adicional, en un proceso de polimerización de una olefina. Como alternativa, las partículas de sólido separadas y opcionalmente lavadas pueden secarse para retirar cualquier disolvente presente en las partículas antes de su uso en la etapa de polimerización. Las etapas de separación y lavado opcional pueden efectuarse de una manera conocida, por ejemplo, por filtración y posterior lavado de los sólidos con un disolvente adecuado.

10 La forma de gotita de las partículas puede mantenerse sustancialmente. Las partículas formadas pueden tener un intervalo de tamaño promedio de 1 a 500 μm , por ejemplo de 5 a 500 μm , ventajosamente de 5 a 200 μm o de 10 a 150 μm . Incluso es posible un intervalo de tamaño promedio de 5 a 60 μm . El tamaño puede seleccionarse dependiendo de para que se use el catalizador de polimerización. Ventajosamente, las partículas tienen una forma esencialmente esférica, pueden tener una porosidad baja y un área superficial baja.

15 La formación de solución puede efectuarse a una temperatura de 0-100 °C, por ejemplo a 20-80 °C. La etapa de dispersión puede efectuarse a -20 °C-100 °C, por ejemplo a -10-70 °C, tal como a de -5 a 30 °C, por ejemplo alrededor de 0 °C.

20 A la dispersión obtenida puede añadirse un agente emulsificante como se ha definido anteriormente, para mejorar/estabilizar la formación de gotita. La solidificación del componente de catalizador en las gotitas se efectúa preferiblemente elevando la temperatura de la mezcla, por ejemplo de una temperatura de 0 °C hasta 100 °C, por ejemplo hasta 60-90 °C, gradualmente. Por ejemplo, durante 1 a 180 minutos, por ejemplo 1-90 o 5-30 minutos, o como un cambio rápido de calor. El tiempo de calentamiento depende del tamaño del reactor.

25 Durante la etapa de solidificación, que se realiza preferiblemente de 60 a 100 °C, preferiblemente de 75 a 95 °C, (por debajo del punto de ebullición de los disolventes) los disolventes los disolventes pueden retirarse preferiblemente y los sólidos se lavan opcionalmente con una solución de lavado, que puede ser cualquier disolvente o mezcla de disolventes, tales como los definidos anteriormente y/o usados en la técnica, preferiblemente un hidrocarburo, tal como pentano, hexano o heptano, adecuadamente heptano. El catalizador lavado puede secarse o puede suspenderse en un aceite y usarse como una suspensión de catalizador-aceite en procesos de polimerización.

30 Todas o parte de las etapas de preparación pueden realizarse de una manera continua. Se hace referencia al documento WO2006/069733 que describe principios de tales métodos de preparación continua o semicontinua de los tipos de catalizador sólido, preparados mediante un método de emulsión/solidificación.

35 Preferiblemente, el catalizador formado tiene buena estabilidad/propiedades cinéticas en términos de longevidad de reacción, alta actividad y el catalizador hace posible bajos contenidos de ceniza.

40 Pueden conseguirse las actividades en fase gaseosa de más de 12 kg de polímero por g de catalizador/h, preferiblemente al menos 15 kg de polímero por g de catalizador/h.

45 Las propiedades cinéticas del catalizador también son buenas. Los catalizadores deben tener al menos un periodo de 30 minutos sin ninguna caída en el rendimiento, preferiblemente al menos 1 h.

Prepolimerización de catalizador (Prepolimerización fuera de línea)

50 El uso de los catalizadores no soportados heterogéneos, (es decir catalizadores "autosoportados") puede tener, como desventaja, una tendencia a disolverse en cierta medida en los medios de polimerización, es decir algunos componentes activos de catalizador pueden lixivarse de las partículas de catalizador durante la polimerización de suspensión, mediante los cual puede perderse la buena morfología original del catalizador. Estos componentes de catalizador lixiviados son muy activos provocando posiblemente problemas durante la polimerización. Por lo tanto, la cantidad de componentes lixiviados debe minimizarse, es decir todos los componentes de catalizador deben mantenerse en una forma heterogénea.

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

60 Para minimizar los problemas posibles asociados con alta actividad o lixiviado, se prefiere "prepolimerizar" el catalizador antes de usarse en procesos de polimerización. Debe indicarse que la prepolimerización a este respecto es parte del proceso de preparación de catalizador, siendo una etapa que se realiza después de que se forme un catalizador sólido. Esta etapa de prepolimerización no es parte de la configuración de polimerización real, que puede comprender también una etapa de prepolimerización de proceso convencional. Después de la etapa de

65

prepolimerización de catalizador, se obtiene un catalizador sólido y se usa en la polimerización.

La "prepolimerización" de catalizador tiene lugar tras la etapa de solidificación del proceso de emulsión líquido-líquido descrito anteriormente en el presente documento. La prepolimerización puede tener lugar por métodos conocidos descritos en la técnica, tal como los descritos en el documento WO 2010/052263, WO 2010/052260 o WO 2010/052264. En el presente documento se describen realizaciones preferidas de este aspecto de la invención.

Como monómeros en la etapa de prepolimerización de catalizador se usan preferiblemente alfa-olefinas. Preferiblemente se usan olefinas C₂-C₁₀, 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 alfa-olefina más preferida es propileno.

La prepolimerización de catalizador puede realizarse en fase gaseosa o en un diluyente inerte, típicamente aceite o hidrocarburo fluorado, preferiblemente en hidrocarburos fluorados o mezcla de hidrocarburos fluorados. Preferiblemente se usan hidrocarburos perfluorados. El punto de fusión de tales hidrocarburos (per)fluorados está típicamente en el intervalo de 0 a 140 °C, preferiblemente de 30 a 120 °C, como de 50 a 110 °C.

Donde la prepolimerización de catalizador 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 0-65 °C y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 55 °C.

La presión dentro del recipiente de prepolimerización es preferiblemente mayor que la presión atmosférica para minimizar el lixivado eventual de aire y/o humedad en el recipiente de catalizador. Preferiblemente, la presión está en el intervalo de al menos de 1 a 15 bar, preferiblemente de 2 a 10 bar. El recipiente de prepolimerización se mantiene preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como en una atmósfera de nitrógeno o argón o atmósfera similar.

La prepolimerización se continua hasta que se alcanza el grado de prepolimerización definido como peso de polímero/peso de catalizador sólido antes de la prepolimerización. El grado está por debajo de 25, preferiblemente de 0,5 a 10,0, más preferiblemente de 1,0 a 8,0, lo más preferiblemente de 2,0 a 6,0.

El uso de la etapa de prepolimerización de catalizador ofrece la ventaja de minimizar el lixivado de componentes de catalizador y por tanto el sobrecalentamiento.

Después de la prepolimerización, el catalizador puede aislarse y almacenarse.

Polimerización

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización multietapa usando un catalizador de un solo sitio, comprendiendo dicho proceso una etapa de prepolimerización opcional pero preferida, una etapa de polimerización de suspensión, preferiblemente una etapa de polimerización en fase a granel de suspensión y al menos unas etapas de polimerización de fase gaseosa.

Preferiblemente el mismo catalizador se usa en cada etapa e idealmente, se transfiere desde la prepolimerización a la etapas de suspensión fase gaseosa en secuencia de una manera bien conocida. Una configuración de proceso preferida está basada en cascada de tipo Borstar®.

Prepolimerización - Etapa (la)

El proceso de la invención puede utilizar una etapa de prepolimerización en línea. Esta etapa se separa de la prepolimerización fuera de línea del catalizador que usa propileno descrita anteriormente. La etapa de prepolimerización fuera de línea de catalizador es parte de la síntesis del catalizador en lugar de una parte de los procesos de polimerización de propileno. La etapa de prepolimerización en línea tiene lugar justo antes de la etapa de polimerización de suspensión y puede efectuarse en presencia de hidrógeno aunque la concentración de hidrógeno debe ser baja si este está presente. La concentración de hidrógeno puede ser 0,01 %mol o inferior, tal como de 0,01 a 0,001 %mol de los contenidos del reactor. Se prefiere si no hay alimentación de hidrógeno en la reacción de prepolimerización en absoluto.

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

La etapa de prepolimerización preferiblemente polimeriza únicamente propileno.

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

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

Preferiblemente, la prepolimerización tiene lugar en su propio reactor dedicado, idealmente en suspensión. Después, el catalizador prepolimerizado se transfiere sobre la etapa de fase de suspensión. Sin embargo, también es posible, especialmente en procesos discontinuos, que la prepolimerización se realice en el mismo reactor que la primera polimerización principal.

5 Polimerización de suspensión - Etapa Ib

10 En la presente invención, la etapa de polimerización de suspensión produce un homopolímero de propileno. La polimerización de fase de suspensión se efectúa idealmente en un reactor de bucle. Idealmente, la polimerización tiene lugar a granel, es decir en un medio de propileno líquido. Para reactores de suspensión en general y en particular para reactores a granel, 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, 20-60 bar) y el tiempo de permanencia estará generalmente en el intervalo de 0,1 a 5 horas (por ejemplo, de 0,3 a 2 horas).

15 Se prefiere si se usa hidrógeno en la polimerización de suspensión. La cantidad de hidrógeno empleada en la fase de suspensión preferiblemente es considerablemente mayor que la cantidad usada en la etapa de prepolimerización.

20 Se apreciará que el hidrógeno añadido a la etapa de prepolimerización se transfiera durante la etapa de fase de suspensión. Por tanto, la cantidad de hidrógeno en la fase de suspensión es la suma de aquel añadido a la prepolimerización y aquel añadido directamente a la etapa de suspensión. La cantidad de hidrógeno consumida en la etapa de prepolimerización insignificante.

25 Etapa o etapas de polimerización de fase gaseosa - II

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

30 Una etapa de fase gaseosa produce también un homopolímero de propileno y por tanto el proceso produce en total un homopolímero en al menos dos etapas.

Lo más preferido es si tanto las etapas de prepolimerización como de fase de suspensión tienen lugar en un reactor de bucle con una transferencia a un reactor de fase gaseosa durante una o más etapas de fase gaseosa.

35 Para el primer reactor de fase gaseosa en el proceso de la invención, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 70 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.

40 Para el segundo y sucesivos reactores de fase gaseosa, si se usa en el proceso 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.

45 El tiempo de permanencia dentro de cualquier reactor de fase gaseosa será generalmente de 0,5 a 8 horas (por ejemplo, de 0,5 a 4 horas).

El contenido de hidrógeno dentro de los reactores de fase gaseosa es importante para controlar las propiedades del polímero. Se prefiere generalmente si todas las etapas de polimerización principales (es decir todas las etapas excepto la prepolimerización) tienen lugar a una temperatura de 70 °C o más.

50 Las proporciones de división entre reactores son importantes. En un proceso de producción multietapa típico, la etapa de fase a granel produce un gran exceso del polímero total. En el presente caso, las proporciones pueden controlarse en un intervalo más amplio. Por tanto, la etapa a granel de suspensión no debe producir más del 80 %p del polímero total. La fase de suspensión puede producir preferiblemente de 60 a 17 %p del polímero total, preferiblemente de 55 a 20 %p. El producto de fase gaseosa puede por tanto contribuir con del 40 al 83 %p del polímero, tal como del 45 al 80 %p.

55 Por lo tanto, la división (división masa:FS) está preferiblemente en el intervalo de 80:20 %p a 15:85 %p, preferiblemente de 70:30 a 20:80 %p, más preferiblemente de 60:40 a 20:80 %p.

60 La actividad en la fase gaseosa es mayor que la que se consigue típicamente en un proceso multimodo con catalizadores de un solo sitio. La proporción de actividad en la fase gaseosa/fase de suspensión puede ser 0,3 o superior, preferiblemente 0,4 o superior o incluso 0,5 o superior.

65 Preferiblemente, las polimerizaciones son heterogéneas puesto que el catalizador no se disuelve en el medio de reacción.

Generalmente la cantidad de catalizador usada dependerá de la naturaleza del catalizador, los tipos y condiciones del reactor y las condiciones y propiedades deseadas para el producto de polímero. Como se sabe bien en la técnica, puede usarse hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero.

5 Es una característica de la invención que el catalizador reivindicado haga posible la formación de polímeros con actividades de catalizador notablemente altas. Los inventores observan aumentos del 20 % o más en la actividad relativa a experimentos realizados en presencia únicamente de MAO. Estas características pueden conseguirse a temperaturas de polimerización comercialmente interesantes, por ejemplo 70 °C o más. Es una característica preferida de la invención que los catalizadores de la invención se usen para polimerizar propileno a una temperatura de al
10 menos 70 °C.

Propiedades de polímero

15 Los polímeros de propileno preparados por los procesos de la invención son preferiblemente multimodales. Normalmente, una composición de polímero que comprende al menos dos fracciones, que se han producido en condiciones de polimerización diferentes dando como resultado diferentes pesos moleculares (promedio de peso) y composición de comonomero para las fracciones, se denomina "multimodal". Por consiguiente, en este sentido los polímeros preparados por el proceso de la invención son multimodales. El prefijo "multi" se refiere al número de fracciones de polímero diferentes de las que consta la composición. Por lo tanto, por ejemplo, una composición que
20 consiste en dos fracciones se llama únicamente "bimodal".

La forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir la apariencia de la gráfica del peso de la fracción de peso de polímero en función de su peso molecular, de tal polímero multimodal puede mostrar dos o más máximos o al menos puede ensancharse notablemente en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

25 Los polímeros preparados por el proceso de la invención pueden tener un MFR_2 de 2 a 100 g/10 min, tal como de 8 a 75 g/10 min.

30 Los puntos de fusión de los polímeros son sorprendentemente altos. Son posibles puntos de fusión de 150 °C o más, tales como 151 °C o más. Además, puede indicarse que la alta actividad de la etapa de fase gaseosa hace posible la producción de polímeros con un valor de M_w/M_n más amplio, en caso de que se necesite una polidispersidad más amplia desde el punto de vista de la propiedad del polímero o procesabilidad.

Aplicaciones

35 Los polímeros de la invención son útiles en la fabricación de una diversidad de artículos finales tales como películas (película fundida, soplada o de BOPP), artículos moldeados (por ejemplo, artículos de moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotatorio), recubrimientos de extrusión, etc. Preferiblemente, los polímeros preparados por el proceso de la invención se utilizan en aplicaciones de envasado o de automoción. Los envases de interés incluyen
40 sacos de alta resistencia, películas de higiene, películas de laminación y películas de envasado suave.

Debido a sus excelentes propiedades de impacto a baja temperatura, las composiciones de polímero de la invención son ideales para su uso en envases de alimentos o partes de automóviles.

45 La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos:

Métodos de medición

50 Análisis de ICP (para Al, B, P) El análisis elemental de un catalizador se realizó se realizó tomando una muestra sólida de masa, m. El catalizador se desactivó sustituyendo las condiciones de almacenamiento inerte por aire ambiente, primero de forma pasiva a través de una aguja y después activamente aplicando vacío tres veces al recipiente de muestreo. Las muestras se disolvieron a un volumen V enfriando en primer lugar en hielo seco mientras se añadió agua recién desionizada (5 % de V) y ácido nítrico (HNO_3 , 65 %, 5 % de V). Las muestras se transfirieron por completo a
55 matraces volumétricos usando agua desionizada y enjuagando los recipientes de muestreo. Se añadió ácido fluorhídrico (HF, 40 %, 3 % de V) a los matraces volumétricos y el volumen V se obtuvo mediante la adición de agua recién desionizada. Se dejó que las soluciones de muestra se estabilizaran durante dos horas.

60 El análisis se realizó a temperatura ambiente usando un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) Thermo Elemental iCAP 6300 que se calibró usando un blanco (una solución de 5 % de HNO_3 , 5 % de HF en agua desionizadas) y 6 patrones 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 B y P en soluciones de 5 % de HNO_3 , 3 % de HF en agua desionizada.

65 Inmediatamente antes de los análisis, la calibración se "reslopa" usando el blanco y 100 ppm de Al, 50 ppm de patrón

B, P, se realiza una muestra de control de calidad (20 ppm Al, 5 ppm de B, P en una solución de 5 % de HNO₃, 3 % de HF en agua DI) para confirmar el reslope. La muestra de QC también se realiza después de cada 5 muestras y al final de un conjunto de análisis programados.

5 El contenido de boro se supervisó usando la línea de 249,773 nm y el contenido de fósforo usando las líneas de 177,495 nm y 178,284 nm. El contenido de aluminio se supervisó mediante la línea de 167,079 nm, cuando la concentración de Al en muestra de ICP estaba entre 0-10 ppm (calibrado únicamente a 100 ppm) y mediante la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al por encima de 10 ppm.

10 El contenido de hafnio se supervisó usando las líneas de 282,022 nm y 339,980 nm y el contenido de circonio usando la línea de 339,198 nm.

15 Los valores indicados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan de nuevo con el catalizador original introduciendo la masa original de la muestra, m, y el volumen de dilución, V, en el software.

Análisis de DSC

20 El punto de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) se determinaron en un instrumento DSC200 TA, poniendo una muestra de polímero a 5-7 mg, en un recipiente de aluminio DSC cerrado, cerrando la muestra de -10 °C a 210 °C a 10 °C/min, manteniendo durante 5 min a 210 °C, enfriando de 210 °C a -10 °C, manteniendo durante 5 min a -10 °C, calentando de -10 °C a 210 °C a 10 °C/min. El T_m indicado es el máximo de la curva de la segunda exploración de calentamiento y T_c es el máximo de la curva de exploración de refrigeración.

25 Caudal de fusión

30 El caudal de fusión (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por tanto de la procesabilidad, del polímero. Cuando más alto es el caudal de fusión, más baja es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 230 °C y puede determinarse a cargas diferentes, tales como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁).

GPC: Promedios de peso molecular, distribución de peso molecular e índice de polidispersidad (M_n , M_w , M_w/M_n)

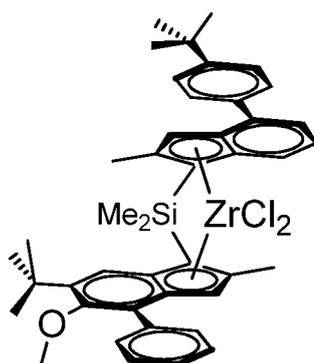
35 Los promedios de peso molecular (M_w , M_n), distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrita mediante el índice de polidispersidad, $PDI = M_w/M_n$ (en el que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con las normas ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con detector de índice de refracción diferencial y un viscosímetro en línea con columnas 2 x GMHXL-HT y 1 x G7000HXL-HT TSK-gel de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l 2,6-Di-*tert*-butil-4-metilfenol) como disolvente a 140 °C y un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209,5 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró usando calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) MWD estrecho en el intervalo de 1 kg/mol a 12000 kg/mol. Se usaron constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP según la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon usando 0,5 - 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante un máx. de 3 horas a un máx. de 160 °C con agitación cuidadosa continua antes del muestreo en el instrumento GPC.

50 Grado de prepolimerización (DP): pero de la matriz de polímero/peso de catalizador sólido antes de la etapa de prepolimerización

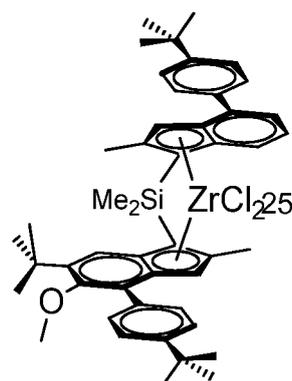
Síntesis de metaloceno:

Catalizadores

55 Los metalocenos MC1 (dicloruro de *rac*-anti-dimetilsilandiil(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*tert*-butil-indenil)(2-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)indenil)circonio) y MC2 (dicloruro de *rac*-anti-dimetilsilandiil(2-metil-4-(4-*tert*-butilfenil)-5-metoxi-6-*tert*-butil-indenil)(2-metil-4-(4-*tert*-butil-fenil)indenil)circonio) se sintetizaron según se describe en el documento WO2013/007650.



MC1



MC2

Se usaron MAO Chemtura (30 %p en tolueno) o Albemarle (30 %p en tolueno) como se recibieron.

- 5 Tensioactivo: La mezcla de éster de acrilato de perfluoroalquiletilo (CAS 65605-70-1) usada como tensioactivo se adquirió de la Cytonix corporation o de Wilshire Technologies, se secó sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó burbujeando argón antes de su uso.

- 10 Se secó perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC, CAS 335-27-3) sobre tamices moleculares activados (2 veces) y se desgasificó burbujeando argón antes de su uso.

Se adquirió trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato (nombre corto tritil tetraquis (pentafluoro-fenil)borato) (CAS 136040-19-2 de Acros y se usó como se recibió.

- 15 Síntesis de catalizador:

Comp. Cat. 1 y Comp. Cat. 2 (Comparativo)

- 20 Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 80 μ l de tensioactivo seco y desgasificado con 2 ml de solución de MAO en un frasco con septo y se dejaron reaccionar durante una noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,70 mg de MC1 (0,076 mmol) con 4 ml de la solución de MAO en otro frasco con septo y se dejaron en agitación dentro de la caja de guantes.

- 25 Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y estaba equipado con un agitador en su parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/600\text{ rpm}$. Después, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, después la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se apagó. Se dejó que el catalizador se sedimentara en la parte superior del PFC y después de 35 minutos el disolvente se retiró mediante un sifón. El catalizador restante se secó durante 2 horas a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un flujo de argón.

Comp. cat. 1: se recogieron 0,71 g de un catalizador sólido de color rojo

Comp. cat. 2: se recogieron 0,59 g de un catalizador sólido de color rojo

- 35

Catalizador 3 (de la invención)

- 40 Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 58,7 mg de metaloceno MC1 (0,076 mmol) con 4 ml de solución de MAO en un frasco con septo y la solución se agitó durante 60 minutos y después se añadieron 129,1 mg de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo. La mezcla se dejó reaccionar durante una noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes. Después, en otro frasco con septo, se mezclaron 80 μ l de tensioactivo seco y desgasificado con 2 ml de MAO. Las soluciones se dejaron en agitación durante una noche. Al día siguiente, se añadieron sucesivamente 4 ml de la solución de MAO-metaloceno-borato y 1 ml de la solución de tensioactivo-MAO en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y equipado con un agitador en su parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/600\text{ rpm}$. Después, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia. Después, la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se apagó. Se dejó que el catalizador se sedimentara en la parte superior del PFC y después de 35 minutos el disolvente se retiró mediante un sifón. El catalizador de color rojo restante se secó durante 2 horas a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un flujo de argón. Se obtuvieron 0,66 g (cat. 3) de un catalizador sólido de color rojo.

- 50

Comp. Cat. 4 (Comparativo)

5 Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 54 μ l de tensioactivo seco y desgasificado con 2 ml de solución de MAO en un frasco con septo y se dejó reaccionar durante una noche. Al día siguiente, se disolvieron 44,50 mg de MC2 (0,051 mmol) con 4 ml de la solución de MAO en otro frasco con septo y se dejó en agitación dentro de la caja de guantes.

10 Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de la solución de tensioactivo y los 4 ml de la solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador en su parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a -10 °C/600 rpm. Después, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia, después la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se apagó.

15 Se dejó que el catalizador se sedimentara en la parte superior del PFC y después de 35 minutos el disolvente se retiró mediante un sifón. El catalizador restante se secó durante 2 horas a 50 °C en un flujo de argón. Se obtuvieron 1,0 g (cat. 4) de un catalizador sólido de color rojo.

Catalizador 5 (de la invención)

20 Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 44,50 mg de metaloceno MC2 (0,051 mmol) con 4 ml de solución de MAO en un frasco con septo y la solución se agitó durante 60 minutos y después se añadieron 84,70 mg de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo. La mezcla se dejó reaccionar durante una noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes. Después, en otro frasco con septo, se mezclaron 80 μ l de tensioactivo seco y desgasificado con 2 ml de MAO. Las soluciones se dejaron en agitación durante una noche. Al día siguiente, se añadieron sucesivamente 4 ml de la solución de MAO-metaloceno-borato y 1 ml de la solución de tensioactivo-MAO

25 en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador en su parte superior (velocidad de agitación = 600 rpm). Se formó inmediatamente una emulsión de color rojo y se agitó durante 15 minutos a -10 °C / 600 rpm. Después, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C y se agitó a 600 rpm hasta que se completó la transferencia. Después, la velocidad se redujo a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el baño de aceite se retiró y el agitador se apagó. Se dejó que el catalizador se sedimentara en la parte superior del PFC y después de 35 minutos el disolvente se retiró mediante un sifón. El catalizador de color rojo restante se secó durante 2 horas a 50 °C en un flujo de argón. Se obtuvieron 0,48 g de un catalizador sólido de color rojo.

35 *Procedimiento de prepolimerización fuera de línea*

Se prepolimerizaron catalizadores de acuerdo con el siguiente procedimiento: Se realizaron experimentos de prepolimerización fuera de línea en un reactor de presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador en la parte superior. Se cargaron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano seco y desgasificado (15 cm³) y la cantidad deseada del catalizador (Tabla 1) que iba a prepolimerizarse en el reactor dentro de una caja de guantes y el reactor se cerró herméticamente. Después, el reactor se retiró de la caja de guantes y se puso de un baño enfriado con agua mantenido a 25 °C. Después, se conectaron el agitador en la parte superior y las líneas de alimentación. El experimento se inició abriendo el suministro de propileno en el reactor. El suministro de propileno se dejó abierto y el consumo de monómero se compensó manteniendo constante la presión total en el reactor (aproximadamente 5 barg).

40 El experimento se continuó durante el tiempo de polimerización (Tabla 1) suficiente para proporcionar el grado de polimerización deseado (DP 2,5 - 4,0, Tabla 1). Después, el reactor se llevó de nuevo al interior de la caja de guantes antes de abrirlo y el contenido se vertió en un recipiente de vidrio. El perfluoro-1,3-dimetilciclohexano se evaporó hasta que se obtuvo un peso constante del catalizador prepolimerizado (rendimiento). Las propiedades del catalizador se presentan en las tablas 1a/b.

50

Tabla 1a

Tipo de catalizador	Complejo de catalizador	Al/Zr	B/Zr	Contenido de MC en catalizador prepolimerizado
		proporción molar	proporción molar	%p
Comp. Cat. 1	MC1	253	-	1,35
Comp. Cat. 2	MC1	253	-	1,13
Cat. 3	MC1	287	1,8	1,23
Comp. cat. 4	MC2	440	-	0,65
Cat. 5	MC2	401	1,8	0,78

Tabla 1b

Catalizador	Tiempo Prepol/min	Rendimiento de cat. prepolim./g	Cantidad de cat. no prepolim./mg	Grado de prepol. (DP) g/g
Comp. Cat. 1	13	2,50	669	2,7
Comp. Cat. 2	14	2,29	525	3,4
Cat. 3	18	2,14	593	2,6
Comp. Cat. 4	18	2,90	605	3,8
Cat. 5	22	1,83	415	3,4

Ejemplos de polimerización: homopolimerización en 2 etapas de granel - fase gaseosa, reactor de 20 l

- 5 Se adquirió trietilaluminio de Aldrich y se usó como una solución 1 M en n-hexano. Se proporcionó hidrógeno por Air Liquide.

Se proporcionó propileno por Air Liquide y se purificó antes de su uso.

10 Etapa 1. homopolimerización propileno a granel

Un autoclave en agitación (agitador de doble hélice) con un volumen de 21,2 dm³ que contenía 0,2 barg de propileno se cargó con 3,97 kg adicionales de propileno más una cierta cantidad de H₂, si se necesitó. Después de añadir 0,73 mmol de trietilaluminio, (solución 1 molar en n-hexano) usando una corriente de 250 g de propileno, la solución se agitó a 20 °C y 250 rpm durante 20 min. Después, el reactor se llevó a la temperatura de prepolimerización establecida y el catalizador se inyectó como se describe a continuación. El catalizador prepolimerizado sólido (tipo, cantidad y grado de polimerización como se enumera en las tablas) se cargó en un vial de acero inoxidable de 5 ml dentro de la caja de guantes, el vial se acopló al autoclave, después se añadió a la parte superior un segundo vial de 5 ml que contenía 4 ml de n-hexano y se presurizó con 10 bares de N₂, la válvula entre los dos viales se abrió y el catalizador sólido se puso en contacto con hexano a una presión de N₂ durante 2 s, después se enjuagó en el reactor con 250 g de propileno. La velocidad de agitación se aumentó a 250 rpm y la prepolimerización se ejecutó durante el tiempo establecido.

Al final de la etapa de prepolimerización, la velocidad de agitación se aumentó a 350 rpm y la temperatura de polimerización se elevó a la temperatura de polimerización establecida (80 °C). Cuando la temperatura interna del reactor alcanzó 71 °C, se añadió la cantidad de H₂ seleccionada con un flujo fijo mediante un controlador de flujo de masa térmica (MFC). La temperatura del reactor establecida se mantuvo constante a lo largo de la polimerización. El tiempo de polimerización se midió, partiendo de cuando la temperatura estaba 2 °C por debajo de la temperatura de polimerización establecida.

30 Etapa 2: Homopolimerización de propileno de fase gaseosa

Después de haber finalizado la etapa a granel, la velocidad del agitador se ajustó a 50 rpm y la presión del reactor se redujo a 0,5 barg ventilando el monómero. Después, la velocidad del agitador se ajustó a 250 rpm (o 180 rpm para los ejemplos 2 y 6) y la temperatura del reactor a 80 °C y la cantidad seleccionada de H₂ se dosificó mediante MFC. Después, la P y T del reactor se mantuvieron constantes por suministro de propileno mediante MFC hasta que se alcanzó la división diana.

40 La reacción se detuvo ajustando la velocidad del agitador 20 rpm, enfriando el reactor a 30 °C y vaporizando instantáneamente los componentes volátiles.

Después de enjuagar el reactor dos veces con N₂ y un ciclo de vacío/N₂, el producto se recogió y se secó durante una noche en una campana. Se estabilizaron 100 g del polímero con 0,2 %p de Ionol CP y 0,1 %p de Sandostab P-EPQ (disuelto en acetona), después se secó durante una noche en una campana de uno y después 2 horas en un horno de secado al vacío a 60 °C.

Las condiciones de polimerización se resumen en la tabla 2. Los resultados del análisis de polímero se enumeran en la tabla 3.

Tabla 2 Condiciones de polimerización

	Ej. 1-Comp.	Ej. 2-Comp	Ej. 3 -Inv.	Ej. 4-Inv.	Ej. 5-Comp.	Ej. 6-Inv.
Catalizador	Comp. Cat. 2	Comp. Cat. 1	Cat. 3	Cat. 3	Comp. Cat. 4	Cat. 5
Prepoli. la 20 °C, 10 min						
Cantidad de catalizador*/mg	48,4	54,1	21,9	22,4	28,5	23,6
H ₂ /NL	0	0	0	0	0,1	0,1
Etapa a granel lb 80 °C, 30 min						
H ₂ /NL total	1,8	3,5	1,8	3,5	3,0	3,5
Rendimiento/g total	1530	2230	1992	1171	1600	970
Actividad/kgPP/g cat./h*	41,8	45,5	35,7	24,4	63,1	45,9
Productividad kgPP/g cat.*	20,9	22,8	17,9	12,2	31,5	23,0
calc. granel MFR ₂ /g/10 min	3,4	3,5	4,6	35	16	43
Fase gaseosa II 80 °C						
Presión/barg	30	30	31	30	25	25
Tiempo/min	120	117	157	126	137	54
Suministro C ₃ /g	520	1000	1600	900	700	430
H ₂ /NL	1,48	1,48	1,48	1,48	1,10	1,45
Actividad/ kgPP/g cat./h*	5,4	9,5	27,9	19,3	10,7	20,1
Productividad kgPP/g cat.*	10,7	18,5	72,9	40,5	24,5	18,1
División/ granel/ GP/ %p/%p	66/34	55/45	20/80	23/77	56/44	56/44
calc FG MFR ₂ /g/10 min	97	33	12	17	39	114
MFR ₂ final/ g/10 min	10,6	34,2	9,8	20,1	26,0	63,0

* Cantidad de catalizador en el suministro y definiciones de actividad y productividad dadas como cantidades de prepolymerización no fuera de línea

Tabla 3. Propiedades de polímero

Ejemplo	cat.	T _c °C	T _m °C	M _n	M _w	M _z	M _v	PDI
Comp. 1	Comp. Cat. 2	107,7	148,6	77000	226000	616000	197000	2,94
Comp. 2	Comp. Cat. 1	107,8	148,3	43000	160000	472000	139000	3,72
Inv. 3	Cat. 3	110,2	152,5	78000	204000	403000	185000	2,62
Inv. 4	Cat. 3	109,7	152,4	41000	189000	515000	165000	4,61
Comp. 5	Comp. Cat. 4	107,9	149,2					
Inv. 6	Cat. 5	107,7	151,8	31000	142000	588000	119000	4,58

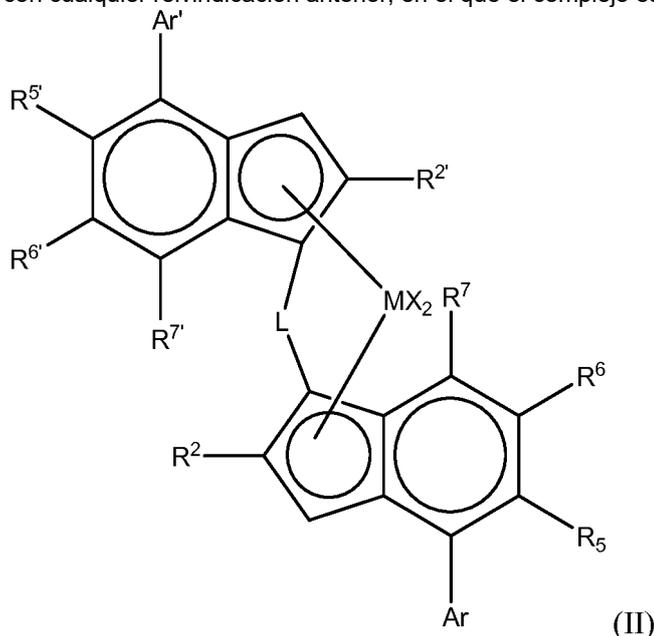
- 5 Los ejemplos 3, 4 y 6 tienen puntos de fusión más altos y mayor proporción del producto de fase gaseosa. Mediante el método de la invención es posible aumentar el índice de polidispersidad.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de un homopolímero de propileno en un proceso de polimerización multietapa en presencia de un catalizador de un solo sitio, comprendiendo dicho proceso:
- (I) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerizar propileno en presencia de dicho catalizador de un solo sitio; y a continuación
 (II) en una etapa de polimerización gaseosa, polimerizar propileno en presencia de catalizador y polímero de la etapa (I) para formar un homopolímero de propileno;
- 10 en el que dicho catalizador comprende
- (i) un complejo de metaloceno de un metal del Grupo 4, comprendiendo dicho metaloceno al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo;
 (ii) un cocatalizador a base de boro; y
 (iii) un cocatalizador de aluminóxano;
- 15 estando dicho catalizador en forma sólida, preferiblemente en forma particulada sólida, y estando libre de un portador externo.
- 20 2. Un proceso para la preparación de un homopolímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 1 en un proceso de polimerización multietapa en presencia de un catalizador de un solo sitio, comprendiendo dicho proceso:
- (Ia) prepolimerizar un catalizador de un solo sitio en presencia de propileno;
 (Ib) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerizar propileno con el catalizador prepolimerizado de la etapa (Ia); y a continuación
 (II) en una etapa de polimerización gaseosa, polimerizar propileno en presencia de catalizador y polímero de la etapa (Ib) para formar un homopolímero de propileno;
- 25 en el que dicho catalizador comprende
- (i) un complejo de metaloceno de un metal del Grupo 4, comprendiendo dicho metaloceno al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo;
 (ii) un cocatalizador a base de boro; y
 (iii) un cocatalizador de aluminóxano;
- 30 estando dicho catalizador en forma sólida, preferiblemente en forma particulada sólida y estando libre de un portador externo.
- 35 3. Un proceso acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que la etapa (I) es una etapa a granel y la proporción de masa con respecto a fase gaseosa del material producido (división masa/FG) es inferior a 80:20.
- 40 4. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el cocatalizador a base de boro es un cocatalizador de borato.
- 45 5. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en que el catalizador sólido puede obtenerse por un proceso en el que
- (a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de los componentes de catalizador (i) a (iii) dispersados en un disolvente para formar gotitas dispersas; y
 (b) se forman partículas sólidas solidificando dichas gotitas dispersas.
- 50 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el catalizador sólido se obtiene usando una etapa de prepolimerización de catalizador (c) en la que el catalizador sólido de la etapa (b) se prepolimeriza con al menos un monómero de alfa-olefina y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina C₃-C₁₀.
- 55 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que se efectúa prepolimerización de catalizador usando propileno.
- 60 8. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la etapa (I) o (Ib) es una etapa a granel de suspensión.
9. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la proporción molar de boro con respecto al ion de metal de transición del metaloceno en el catalizador puede estar en el intervalo de 1:10 a 10:1.
- 65

10. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la temperatura de polimerización en las etapas (I) o (Ib) está por encima de 70 °C.

11. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el complejo es de fórmula (II):



5 en la que

M es circonio o hafnio;

cada X es un ligando de sigma;

10 L es un puente divalente seleccionado entre $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_2-$, $-R'_2Si-$, $-R'_2Si-SiR'_2-$, $-R'_2Ge-$, en el 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} ;

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

15 cada uno de R^5 y $R^{5'}$ es independientemente hidrógeno, grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y está opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halo;

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

20 R^5 y R^6 , tomados juntos, pueden formar un anillo de carbono de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado condensado con el anillo de 6 miembros del grupo indenilo; o

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

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

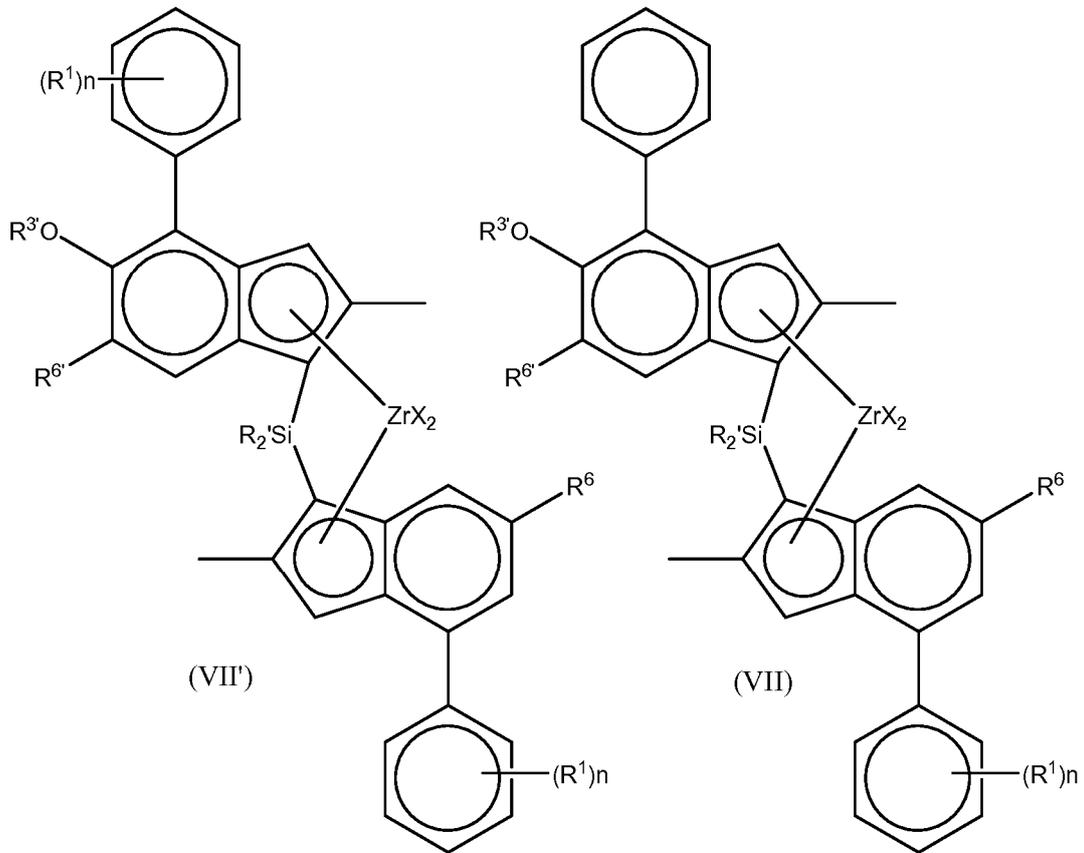
25 Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ;

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

30 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 no aromático condensado de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando 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 proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el complejo es de fórmula (VII) o (VII'):



en la que cada X es un ligando de sigma, preferiblemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno,
 un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, un grupo fenilo o bencilo;
 R' es independientemente un alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₃₋₁₀;
 5 R¹ es independientemente alquilo C₃₋₈;
 R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₃₋₈;
 R^{6'} es un grupo alquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₀;
 R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₆ o grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo; y
 10 n es independientemente 0, 1 o 2.

13. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la proporción de granel a fase gaseosa del material producido (división masa/FG) es inferior a 60:40 %p.

14. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que tiene una o dos etapas de fase gaseosa.