

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 627**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (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 13177883 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016** **EP 2829558**

54 Título: **Proceso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2017

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:

RESONI, LUIGI;
TÖLTSCHE, WILFRIED y
WANG, JINGBO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 612 627 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 un copolímero de polipropileno multimodal usando un catalizador de sitio único en un proceso de polimerización de multi-etapa, especialmente, un copolímero de propileno heterofásico. En particular, la invención se refiere a un proceso en el que la productividad y actividad del catalizador en la fase gas, y en particular en la segunda de las dos etapas de la fase gas, se mejora en una cascada de polimerización en fase gas-fase gas-bloque y suspensión.

10 Esto se logra a través del uso de un complejo de metalloceno particular junto con un aluminoxano y un co-catalizador basado en boro. El catalizador está en forma sólida pero está libre de un portador externo. Esta combinación da lugar de forma notable a catalizadores que ofrecen propiedades sorprendentes en el contexto de polimerización en fase gas/fase gas/en bloque y suspensión.

15 Antecedentes

Los procesos de polimerización de multi-etapa se conocen bien y se usan ampliamente en la técnica de polimerización de polipropileno. Las configuraciones de proceso que contiene al menos un reactor de polimerización en fase de suspensión y al menos un reactor de polimerización en fase gas se divulgan en el documento US4740550, y de forma adicional por ejemplo en el documento WO98/058975 y el documento WO98/058976. Con frecuencia, se incluye un reactor de prepolimerización en la configuración de proceso, típicamente para maximizar el rendimiento del catalizador. El uso de la prepolimerización también evita el sobrecalentamiento de las partículas de catalizador. La prepolimerización también contribuye a garantizar una polimerización más uniforme sobre las partículas del catalizador reduciendo la probabilidad de creación de finos en las etapas de reacción posteriores.

Los catalizadores de sitio único se han usado para fabricar poliolefinas durante muchos años. Incontables publicaciones de patentes y académicas describen el uso de estos catalizadores en la polimerización de olefinas. Un gran grupo de catalizadores de sitio único son los metallocenos, que actualmente son polietilenos y polipropilenos usados industrialmente, en particular, con frecuencia, se producen usando sistemas de catalizador basados en ciclopentadienilo con diferentes patrones de sustitución.

Los catalizadores de sitio único se usan en la polimerización de propileno con el fin de lograr ciertas propiedades poliméricas deseadas. Sin embargo, existen ciertos problemas de uso de los catalizadores de sitio único a escala industrial en configuraciones de polimerización de multi-etapa. De este modo, existe oportunidad de mejora del proceso y el comportamiento del catalizador en el proceso.

En los procesos de suspensión y fase gas iguales, es necesario que los catalizadores sean sólidos, las partículas sean uniformes de un tamaño apropiado, estabilidad mecánica y morfología para evitar la obstrucción del reactor, estratificación y obturación de tuberías.

Por tanto, el uso de un soporte de catalizador resulta común. Los metallocenos están convencionalmente sobre un soporte de un portador tal como sílice. No obstante, el uso de catalizadores sobre soporte se asocia a problemas tales como residuos de sílice en el producto final. Además, existe todavía la oportunidad de una actividad mejorada, y formación de partículas poliméricas mejorada.

En el documento WO03/051934, los inventores propusieron una forma alternativa de catalizador que se proporciona en forma sólida pero que no requiere un material portador externo convencional tal como sílice. La invención se basa en el descubrimiento de que se puede convertir un sistema de catalizador homogéneo que contiene un compuesto organometálico de un metal de transición, de forma controlada, en partículas de catalizador uniformes y sólidas, en primer lugar por medio de formación de un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende como fase dispersada, dicha solución del sistema de catalizador homogéneo, y como fase continua un disolvente inmiscible con la misma, y después solidificar dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas que comprenden dicho catalizador.

La invención descrita en el documento WO03/051934 permitió la formación de partícula de catalizador esféricas y sólidas de dicho catalizador de metal de organotransición sin el uso por ejemplo de partículas portadoras porosas, tal como sílice, que normalmente se requieren en la técnica. De este modo, se pueden solucionar los problemas relativos a los residuos de sílice del catalizador por medio de este tipo de catalizador. Además, podría apreciarse que las partículas de catalizador que tienen unas morfologías mejoradas, proporcionan, debido al efecto de réplica, partículas poliméricas que tienen también una morfología mejorada.

Algunas polimerizaciones de multi-etapa utilizan una fase de suspensión seguida de una preparación en fase gas. Una de las posibles limitaciones de los catalizadores de polimerización en general, y de los catalizadores de metalloceno en particular, es que cuando los catalizadores tienen elevada actividad en suspensión, por ejemplo, en bloque, la actividad en la fase gas con frecuencia es baja. Esto dificulta la obtención de una relación de bloque-fase gas baja del material producido (la denominada división bloque/GP).

Para resultar relevante para la producción industrial de polipropileno, un catalizador de sitio único debe tener buen rendimiento en todas las condiciones de polimerización, en particular en condiciones, en las que la temperatura de polimerización sea de al menos 60 °C, y en todos los reactores de polimerización reales del proceso de multietapa incluyendo los reactores tanto líquidos (idealmente suspensión en bloque) y en fase gas. La presente invención pretende abordar esta cuestión.

Especialmente en la producción industrial de copolímeros heterofásicos en una polimerización de tres etapas un catalizador debe tener, *entre otras cosas*, una duración suficientemente larga para tener actividad todavía aceptable en el tercer reactor, en el que se produce la fase de caucho. Una de las posibles limitaciones de los catalizadores de polimerización en general, y de los catalizadores de metaloceno en particular, es que cuando el catalizador tiene una actividad elevada en los reactores de bloque y en los primeros reactores en fase gas (GPR1), con frecuencia la actividad en el segundo reactor en fase gas (GPR2) es baja, no permitiendo la obtención de una relación elevada de GPR2 con respecto a bloque+GPR1 del material producido (la denominada división de caucho). En este caso, por tanto, una actividad intensa (inicial) en la etapa de bloque puede conducir a la rápida desactivación del catalizador, lo que a su vez conduce a un catalizador pobremente activo en el segundo reactor en fase gas.

Los presentes inventores han descubierto ahora una nueva clase de catalizadores de polimerización de olefinas, que son capaces de solucionar los problemas divulgados con anterioridad. En particular, la invención combina el uso de cocatalizadores de aluminóxano y basados en boro en catalizadores sólidos que no contienen ningún material de soporte externo, preparados esencialmente usando los principios básicos del documento WO03/051934.

La invención proporciona un material de catalizador sólido, el que no se usa material de soporte de sílice y que exhibe un aumento remarcable de actividad en la fase gas en una cascada de polimerización en fase gas- gas gas-suspensión. Este proceso también evita cualesquiera problemas relativos al uso de los catalizadores sobre soporte convencionales, tales como los catalizadores sobre soporte de sílice sin perjudicar la actividad y la productividad.

Mientras que los cocatalizadores de aluminóxano y los basados en boro se conocen bien en la técnica, típicamente se usan como alternativas. Sin embargo, También se conoce el uso de activadores de boro junto con aluminóxanos en algunas circunstancias.

El documento EP-A-0574258 divulga el uso de compuestos de boro junto con aluminóxanos en catalizadores de sitio único. Los catalizadores son homogéneos, sin embargo, y se usan en polimerización homogénea cuando se puede observar un aumento de actividad.

En J Macromol. Chem Phys, 199, 2409-2416 (1998), existe una divulgación del uso de catalizadores de tipo metaloceno de geometría impedida por un lado con metil aluminóxano y activador de tripentafluorofenil boro. En el contexto de la polimerización de polietileno en fase de solución, se descubrió que la mezcla aumentaba la actividad del catalizador.

En la bibliografía, existen también otras observaciones similares, de que la actividad del catalizador homogéneo (polimerización en fase gas) se mejoró usando una modificación de boro, pero cuando se probó la catálisis homogénea, es decir, cuando los catalizadores estuvieron sobre un soporte de sílice, la actividad fue menor que cuando se lograron usando activadores de MAO solos.

Sin embargo, el documento WO98/040418 divulga que cuando se usan tipos específicos de compuestos de boro, en particular ácidos alquil o aril borónicos(RB(OR')₂) o compuestos cíclicos de boro, boroxanos, con catalizadores de metaloceno sobre soporte de sílice en combinación con aluminóxanos, se apreció una actividad más elevada para la polimerización de etileno-buteno.

El documento US2011294972 divulga el uso de catalizadores de complejos específicos de metal de transición que comprenden ligandos de triazol bidentados mono-aniónicos en combinación con MAO y activadores de tipo borato sobre un soporte de sílice en polimerización de etileno-buteno.

El documento WO 2009/054832 divulga un sistema de catalizador de metaloceno con puente. Las mezclas preferidas de cocatalizadores comprenden aluminóxanos y un compuesto iónico y/o un ácido de Lewis. La prepolimerización del catalizador y la preparación de homo- y copolímeros de propileno también se mencionan.

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que el uso de cocatalizadores basados en boro, especialmente boratos, y cocatalizadores de aluminóxano en combinación en un sólido, pero no sobre un soporte, catalizador de metaloceno, permite la formación de un catalizador que aborda la cuestión de la separación división bloque y suspensión con respecto a fase gas en el contexto de un copolímero de propileno heterofásico.

Mediante el uso de catalizadores modificados de la presente invención, se puede obtener un actividad muy elevada en la segunda etapa de fase gas, mucho más elevada que la actividad de catalizadores similares sin modificación de borato. La ventaja de tener una elevada actividad en la segunda fase gas no solo es en la productividad global más

elevada del proceso, sino también en el intervalo que se puede obtener de propiedades poliméricas: por ejemplo una división más elevada en fase gas permite la producción de polipropileno con una distribución de peso molecular más amplia. En el contexto del copolímero de propileno heterofásico, el control de la división de la fase gas permite la manipulación del contenido de xileno soluble del polímero. Además, un aumento de la temperatura de fusión del polímero T_m se logra mediante el uso del proceso de la invención.

Sumario de la invención

De este modo, visto desde un aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de un copolímero de propileno, preferentemente un copolímero de propileno heterofásico, en un proceso de polimerización de multi-etapa en presencia de un catalizador de sitio único, comprendiendo dicho proceso:

(I) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerizar propileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa olefina C2-10; y posteriormente

(II) en una etapa de polimerización de gas, polimerizar propileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa olefina C2-10, en presencia de un catalizador y un polímero de la etapa (I);

(III) en una segunda etapa de polimerización de gas, polimerizar propileno y al menos un comonomero de alfa-olefina C2-10 en presencia del catalizador y el polímero de la etapa (II);

en el que dicho catalizador comprende

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

(ii) un cocatalizador basado en boro; y

(iii) un cocatalizador de aluminóxano;

estando dicho catalizador en forma sólida, preferentemente en forma de partículas sólidas, y estando libre de un portador externo.

Preferentemente, la etapa (I) es una etapa de bloque y suspensión y la relación en peso bloque con respecto a fase gas del material producido (división bloque/GP) es menor que 50:50, o incluso menor que 40:60. Las temperaturas ideales de polimerización son $\geq 70^\circ\text{C}$.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de un copolímero de propileno, preferentemente un copolímero de propileno heterofásico en un proceso de polimerización de multi-etapa en presencia de un catalizador de sitio único, comprendiendo dicho proceso:

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

(Ib) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerizar propileno y opcionalmente un comonomero de alfa olefina C2-10 con el catalizador prepolimerizado de la etapa (Ia); y posteriormente

(II) en una etapa de polimerización de gas, polimerizar propileno y opcionalmente al menos un comonomero de alfa olefina C2-10 en presencia de un catalizador y un polímero procedente de la etapa (Ib);

(III) en una segunda etapa de polimerización de gas, polimerizar propileno y al menos un comonomero de alfa-olefina C2-10 en presencia del catalizador y el polímero de la etapa (II);

en la que dicho catalizador comprende

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

(ii) un cocatalizador basado en boro; y

(iii) un cocatalizador de aluminóxano;

estando dicho catalizador en forma sólida, preferentemente en forma de partículas sólidas, y estando libre de un portador externo.

Preferentemente, los catalizadores basados en boro son cocatalizadores de tipo borato.

Idealmente, el catalizador sólido de la invención se puede obtener por medio de un proceso en el que

(a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de componentes de catalizador (i) a (iii) dispersada en un disolvente para formar gotas dispersadas; y

(b) se forman partículas sólidas por medio de solidificación de dichas gotas dispersadas.

Preferentemente, el proceso para obtener el catalizador sólido de la invención además implica una etapa de prepolimerización de catalizador (c) ("prepolimerización fuera de línea") 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 comonomeros de alfa-olefina C₃-C₁₀. Idealmente, esta prepolimerización fuera de línea del catalizador se lleva a cabo usando propileno.

Definiciones

5 Los catalizadores de la invención son sólidos pero no contiene un portador externo. Por portador externo se entiende un soporte tal como sílice o alúmina sobre el cual se podría portar un metaloceno. El catalizador sólido de la invención se diseña para su uso en polimerizaciones heterogéneas. Los catalizadores de polimerización heterogénea permanecen esencialmente en forma sólida a partir del medio de reacción en las condiciones de polimerización.

10 La expresión poli(homopolímero de propileno) se refiere a un polímero en el que propileno forma la única unidad monomérica presente.

Los copolímeros de propileno heterofásicos de la presente invención son copolímeros, en los cuales el polímero contiene un componente de matriz que es al menos un componente amorfo y semi-cristalino, es decir un componente de caucho.

15 Descripción detallada de la invención

Complejo de Metaloceno

20 La invención se puede llevar a cabo con cualquier complejo de metaloceno de metal del Grupo 4 que tenga al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo.

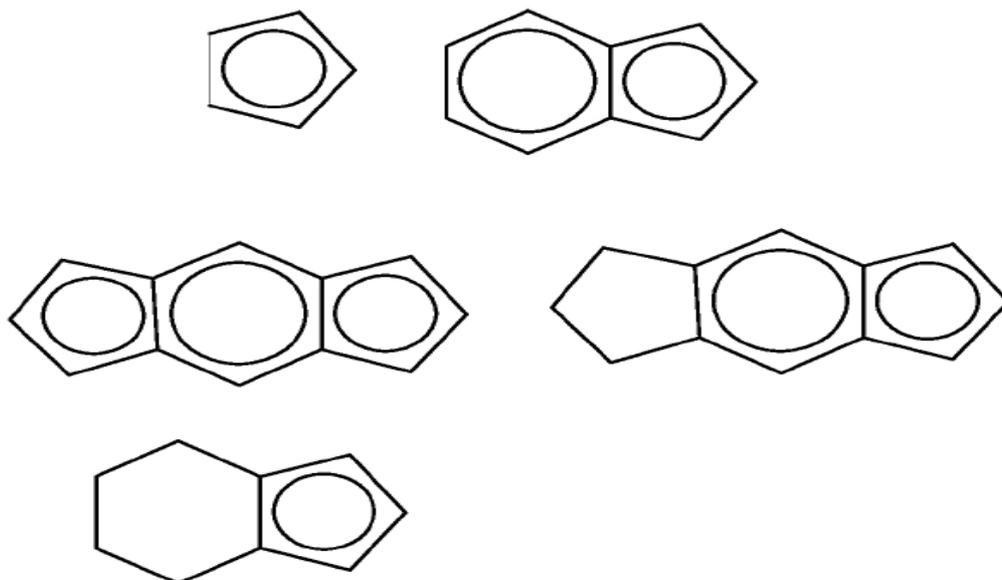
El ligando del grupo de tipo ciclopentadienilo se ha descrito ampliamente en la bibliografía científica y de patentes durante aproximadamente cincuenta años. Esencialmente, cualquier ligando que contenga la estructura general:



25 se puede emplear en la presente memoria.

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

Por tanto los ligandos adecuados incluyen:



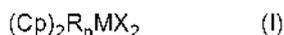
35 que obviamente pueden estar sustituidos. Se prefiere el uso de ligando de indenilo. El complejo de metaloceno de la invención no debería, por tanto, comprender un ligando de tipo ciclopentadienilo individual. Preferentemente, están presentes dos de dichos ligandos de ciclopentadienilo, idealmente unidos por un grupo de puente. El patrón de sustitución sobre los dos ligandos puede ser igual o diferente. Los metalocenos para su uso en la presente invención pueden, por tanto, ser simétricos o asimétricos.

Los dos ligandos de ciclopentadienilo de la presente invención pueden tener puente o no como se sabe bien en la técnica. Generalmente, se prevé que los principios de la invención se pueden aplicar a cualquier sistema de ligando de tipo de bis ciclopentadienilo.

- 5 El complejo de metaloceno comprende al menos un ion metálico del Grupo 4 como se sabe bien. Este presenta un enlace a los anillos de tipo ciclopentadienilo. Dichos metales con enlace-n son típicamente Zr, Hf o Ti, especialmente Zr o Hf.

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

10



en el que:

15 cada Cp es de forma independiente un ligando de ciclopentadienilo condensado y/o sustituido o no sustituido, por ejemplo, ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o ligando de fluorenilo sustituido o no sustituido; estando uno o más sustituyente(s) opcional(es) seleccionados independientemente entre preferentemente 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 heteroátomo(s) en el resto de anillo, heteroarilo-C6-C20, haloalquilo-C1-C20, -SiR³, -OSiR³, -SR², -PR², OR² o -NR², 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 -NR², 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;

20 R es un puente de 1-3 átomos, por ejemplo, un puente de 1-2 átomos de C y 0-2 heteroátomos, en el que el(los) heteroátomo(s) puede ser por ejemplo Si, Ge y/o átomo(s) de O, en el que cada uno de los átomos del puente puede portar independientemente sustituyentes, tales como alquilo-C1-C20, tri(alquilo-C1-C20)sililo, sustituyentes tri(alquilo-C1-C20)siloxi o arilo-C6-C20; o un puente de 1-3, por ejemplo, uno o dos, heteroátomos, tales como silicio, germanio y/o átomos de oxígeno, por ejemplo, -SiR¹⁰₂, donde cada R¹⁰ es independientemente alquilo-C1-C20, cicloalquilo C3-C12, residuo arilo C6-C20 o tri(alquilo-C1-C20)sililo, tal como trimetilsililo;

25 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, -SR², -PR², -SiR³, -OSiR³, -NR² o -CH₂-Y, en el que Y es arilo-C6-C20, heteroarilo-C6-C20, alcoxi-C1-C20, ariloxi-C6-C20, NR², -SR², -PR², -SiR³, o -OSiR³;

30 cada uno de los restos de anillo mencionados anteriores solo o como parte de otro resto como sustituyente para Cp, X, Rⁿ o R¹ pueden además estar sustituidos por ejemplo con alquilo-C1-C20 que puede contener átomos de Si y/o O; n es 1 o 2.

40 De manera adecuada, en cada X como -CH₂-Y, cada Y está seleccionado independientemente entre arilo-C6-C20, NR², -SiR³, -OSiR³. Del modo más preferido, X como -CH₂-Y es bencilo. Cada X diferente de -CH₂-Y es independientemente halógeno, alquilo-C1-C20, alcoxi-C1-C20, arilo-C6-C20, arilalqueno-C7-C20 o -NR² como se ha definido anteriormente, por ejemplo -N(C1-C20-alquilo)₂.

45 Preferentemente, cada X es halógeno, metilo, fenilo o -CH₂-Y, y cada Y es independientemente como se ha definido anteriormente.

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

50 En un subgrupo apropiado de los compuestos de fórmula (I), cada Cp independientemente porta 1, 2, 3 o 4 sustituyentes como se ha definido anteriormente, preferentemente 1, 2 o 3, tal como 1 o 2 sustituyentes, que están preferentemente seleccionados entre alquilo-C1-C20, arilo-C6-C20, arilalquilo-C7-C20 (en el que el anillo arilo solo o como parte de un resto adicional puede además estar sustituido como se ha indicado anteriormente), -OSiR³, en la que Rⁿ es como se ha indicado anteriormente, preferentemente alquilo-C1-C20.

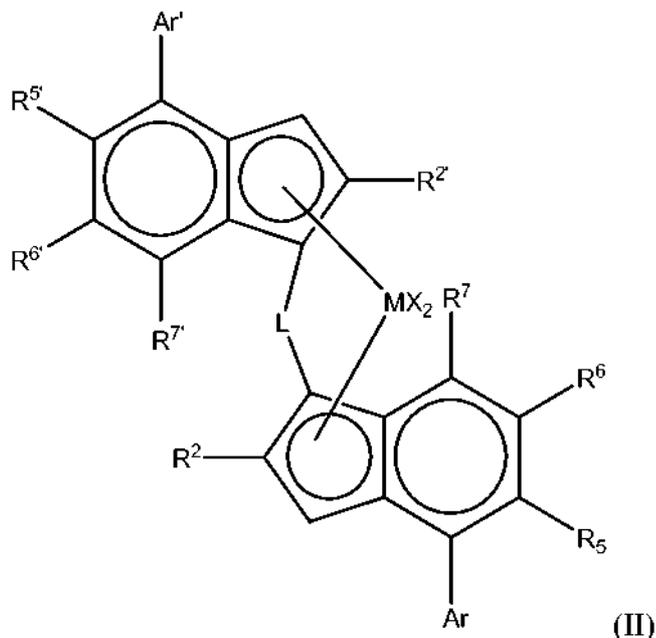
55 R, es preferentemente un metileno, etileno o un puente de sililo, de modo que el sililo puede estar sustituido como se ha definido anteriormente, por ejemplo un (dimetil)Si=, (metilfenil)Si=, (metilciclohexil)silil= o (trimetilsililmetil)Si=; n es 0 o 1. Preferentemente, Rⁿ es diferentes de hidrógeno.

60 Un subgrupo específico incluye los metalocenos bien conocidos de Zr, Hf y Ti con 5 ligados-eta que tienen un puente de ligandos ciclopentadienilo opcionalmente sustituidos con por ejemplo, siloxi, o alquilo (por ejemplo alquilo-C1-6) como se ha definido anteriormente, o con dos ligandos indenilo de puente 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 7-. Los puentes preferidos son etileno o -SiMe₂.

65

La preparación de los metalocenos se puede llevar a cabo de acuerdo o de forma análoga a los métodos conocidos a partir de la bibliografía y está dentro de la experiencia de la persona experta en el campo. De este modo, para la preparación, véase por ejemplo el documento EP-A-129 368, ejemplos de los compuestos en los que el átomo metálico porta un ligando $-NR^1_2$ véase entre otros en el documento WO-A-9856831 y en el documento WO-A-0034341. Para la preparación, véase también por ejemplo en el documento 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-423 101 y EP-A-537 130.

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



10 en la que

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

15 L es un puente divalente seleccionado entre $-R^2C-$, $-R^2C-CR^2-$, $-R^2Si-$, $-R^2C-CR^2-$, $-R^2Si-$, en la que cada R" es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo- C_{1-20} , tri(alquil- C_{1-20})sililo, arilo C_6-C_{20} , arilalquilo- C_7-C_{20} o alquilarilo- C_7-C_{20} ;

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

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

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

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

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

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

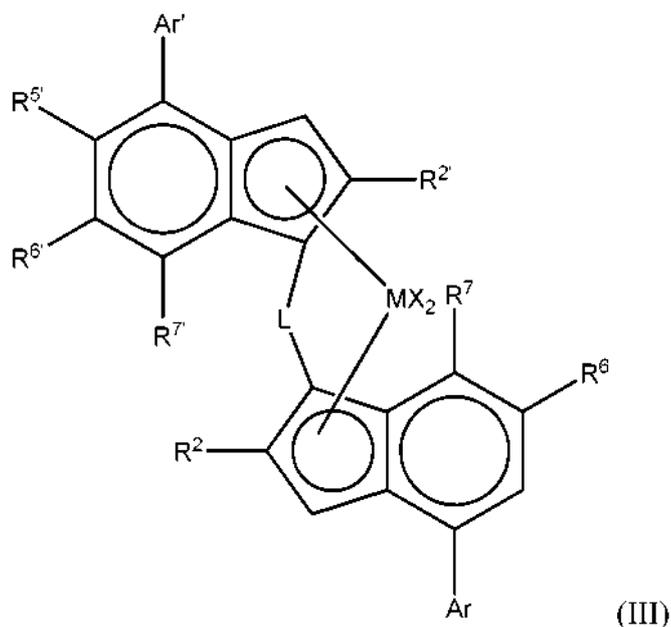
30 Ar es independientemente un grupo arilo o heteroarilo que tiene hasta 20 átomos de carbono opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ;

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

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

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

Más preferentemente, el complejo para su uso en la invención es de fórmula (III)



en la que

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

L es un puente divalente seleccionado entre $-R'_2C-$, $-R'_2C-CR'_{2'}$, $-R'_2Si-$, $-R'_2C-CR'_{2'}$, $-R'_2Si-$, en la que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo-C₁-C₂₀, tri(alquil-C₁-C₂₀)sililo, arilo-C₆-C₂₀, arilalquilo-C₇-C₂₀ o alquilarilo-C₇-C₂₀; R² y R^{2'} son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C₁-C₂₀ que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

R⁵ es un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y opcionalmente sustituido con uno o más átomos halo;

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

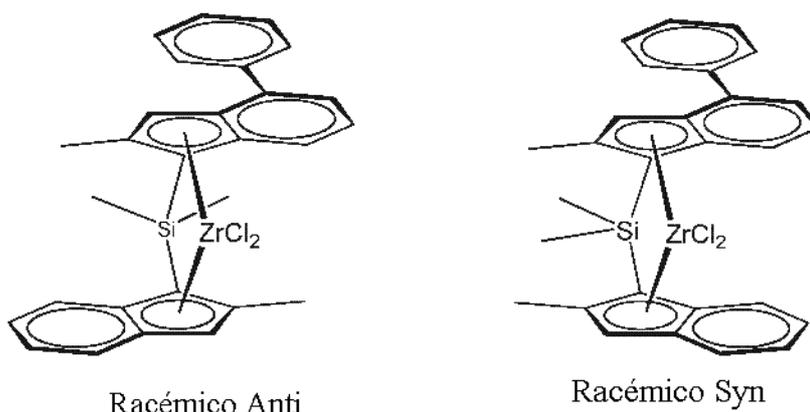
R⁷ y R^{7'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀ que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;

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

Los complejos de la invención son preferentemente asimétricos. Eso significa simplemente que los dos ligandos indenilo que forman el metaloceno son diferentes, esto es, cada ligando indenilo porta un conjunto de sustituyentes que bien son químicamente diferentes, o bien está ubicados en posiciones diferentes con respecto al otro ligando de indenilo. Más precisamente, son metalocenos de bisindenilo con puente racémico y quirales. Mientras que los complejos de la invención pueden estar en su configuración syn de forma ideal, están en su configuración anti. Para los fines de la presente invención, anti-racémico significa que los dos ligandos indenilo están orientados en direcciones opuestas con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, mientras que racémico significa que los dos ligandos indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano de ciclopentadienilo-metal-ciclopentadienilo, como se muestra en la Figura siguiente.



Se pretende que la fórmula (III) abarque configuraciones tanto syn como anti, preferentemente anti. Se requiere además en los compuestos de fórmula (III), que el grupo $R^{5'}$ no sea hidrógeno en el que en la posición 5 del otro ligando porte un hidrógeno.

De hecho, los metallocenos de la invención son idealmente simétricos pero mantiene una pseudo-simetría- C_2 ya que mantienen simetría- C_2 en las proximidades del centro metálico, aunque no en la periferia del ligando. Como puede observarse, el uso de dos ligandos de indenilo diferentes como se describe en la presente invención permite una variación estructura mucho más fina, además de un ajuste más preciso del rendimiento del catalizador, en comparación con los catalizadores de simetría- C_2 . Por medio de la naturaleza de su química, se forman enantiómeros tanto syn como anti durante la síntesis de los complejos. Sin embargo, mediante el uso de los ligandos de la presente invención, la separación de los isómeros anti preferidos de los isómeros syn es directa.

Es preferible si los metallocenos de la invención se emplean como isómero anti rac. Idealmente, por tanto, al menos un 95 % en moles, tal como al menos un 98 % en moles, especialmente al menos un 99 % en moles del metalloceno es la forma isomérica racémica anti.

En los catalizadores de la invención:

M es preferentemente Zr.

Cada X, que pueden ser iguales o diferentes, es preferentemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 o PR_2 , en el que R es un grupo alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , arilo C_{6-20} , radical alquilarilo- C_{7-20} o arilalquilo- C_{7-20} lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que opcionalmente contiene heteroátomos que pertenecen a los grupos 14-16. R es preferentemente alquilo C_{1-6} , fenilo o un grupo bencilo.

Del modo más preferido cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C_{1-6} o un grupo R, por ejemplo, preferentemente alquilo C_{1-6} , fenilo o un grupo bencilo. Del modo más preferido X es cloro o un radical metilo. Preferentemente ambos grupos son iguales.

L es preferentemente un enlazador de alqueno o un puente que comprende un heteroátomo, tal como silicio o germanio, por ejemplo, $-SiR^8_2-$, en la que R^8 es independientemente alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-10} , arilo C_{6-20} o tri(alquil C_{1-20})sililo, tal como trimetilsililo. Más preferentemente, R^8 es alquilo C_{1-6} , especialmente metilo o cicloalquilo C_{3-7} , tal como ciclohexilo. Del modo más preferido, L es un dimetilsililo o un puente de metilciclohexilsililo (es decir, Me-Si-ciclohexilo). También puede ser un puente de etileno.

R^2 y $R^{2'}$ pueden ser diferentes pero preferentemente son iguales. R^2 y $R^{2'}$ son preferentemente un grupo hidrocarbilo C_{1-10} tal como un grupo hidrocarbilo C_{1-6} . Más preferentemente es un grupo alquilo C_{1-10} lineal o ramificado. Más preferentemente es un grupo alquilo C_{1-6} lineal o ramificado, especialmente un grupo alquilo C_{1-6} lineal, tal como metilo o etilo.

Los grupos R^2 y $R^{2'}$ pueden estar interrumpidos por uno o más heteroátomos, tal como 1 o 2 heteroátomos, por ejemplo, un heteroátomo, seleccionado entre los grupos 14 a 16 de la tabla periódica. Tal heteroátomo es preferentemente O, N o S, especialmente O. Más preferentemente, no obstante, los grupos R^2 y $R^{2'}$ están libres de heteroátomos. Del modo más especial, R^2 y $R^{2'}$ son metilo, especialmente ambos metilo.

Los dos grupos Ar y Ar' pueden ser iguales o diferentes. Es preferible no obstante si los grupos Ar son diferentes. El grupo Ar' puede ser no sustituido. El Ar' es preferentemente un grupo basado en fenilo opcionalmente sustituido con grupos R^1 , especialmente un grupo fenilo no sustituido.

El grupo Ar es preferentemente un grupo arilo C_{6-20} tal como un grupo fenilo o un grupo naftilo. Mientras que el grupo Ar puede ser un grupo heteroarilo, tal como carbazoilo, Es preferible que Ar no sea un grupo heteroarilo. El grupo Ar puede estar sustituido o no sustituido con uno o más grupos R^1 , más preferentemente por uno o dos grupos R^1 , especialmente en la posición 4 del anillo de arilo unido al ligando de indenilo o en las posiciones 3 y 5.

5 En una realización tanto Ar como Ar' son no sustituidos. En otra realización, Ar' está no sustituido y Ar está sustituido con uno o dos grupos R^1 .

10 R^1 es preferentemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , tal como un grupo alquilo C_{1-20} . Los grupos R^1 pueden ser iguales o diferentes, preferentemente iguales. Más preferentemente, R^1 es un grupo alquilo C_{2-10} , tal como un grupo alquilo C_{3-8} . Los grupos altamente preferidos son grupos terc butilo o isopropilo. Es preferible si el grupo R^1 es voluminoso, es decir, es ramificado. La ramificación podría ser alfa o beta con respecto al anillo. Los grupos alquilo C_{3-8} ramificados también resultan favorables.

15 En una realización adicional, dos grupos R^1 en átomos de carbono adyacentes tomados juntos forman un anillo no aromático de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido con uno a cinco grupos R^4 . Dicho anillo podría formar un grupo tetrahidroindenilo con el anillo Ar o un grupo tetrahidronaftilo.

20 Si está presente un grupo R^4 , hay preferentemente únicamente 1 grupo. Es preferentemente un grupo alquilo C_{1-10} .

Es preferible que haya uno o dos grupos R^1 presentes sobre el grupo Ar. Donde hay un grupo R^1 presente, el grupo está en posición para con respecto al anillo indenilo (posición-4). Cuando están presentes dos grupos R^1 se encuentran en posiciones 3 y 5.

25 R^5 es preferentemente H.

R^{5i} es preferentemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} que contiene uno o más heteroátomos de los grupos 14-16 y opcionalmente sustituidos con uno o más átomos halo o R^5 es un grupo alquilo C_{1-20} , tal como metilo pero del modo más preferido es un grupo ZR^3 .

30 R^6 y R^{6i} pueden ser iguales o diferentes. En una realización preferida uno de R^6 y R^{6i} es hidrógeno, especialmente R^6 . Es preferible que R^6 y R^{6i} no sean ambos hidrógeno. Si no son hidrógeno, es preferible que cada R^6 y R^{6i} sean preferentemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , tal como un grupo alquilo C_{1-20} o un grupo arilo C_{6-10} . Más preferentemente, R^6 y R^{6i} son preferentemente un grupo alquilo C_{2-10} , tal como un grupo alquilo C_{3-8} . Los grupos altamente preferidos son los grupos terc-butilo. Es preferible que R^6 y R^{6i} sean voluminosos, es decir, ramificados. La ramificación podría ser alfa o beta con respecto al anillo. Los grupos alquilo C_{3-8} ramificados también resultan favorables.

40 En una realización adicional, R^5 y R^6 tomados juntos formar un anillo de carbono de 5 miembros con los átomos a los cuales se unen.

En una realización adicional, R^{5i} y R^{6i} tomados juntos formar un anillo de carbono de 5 miembros con los átomos a los cuales se unen.

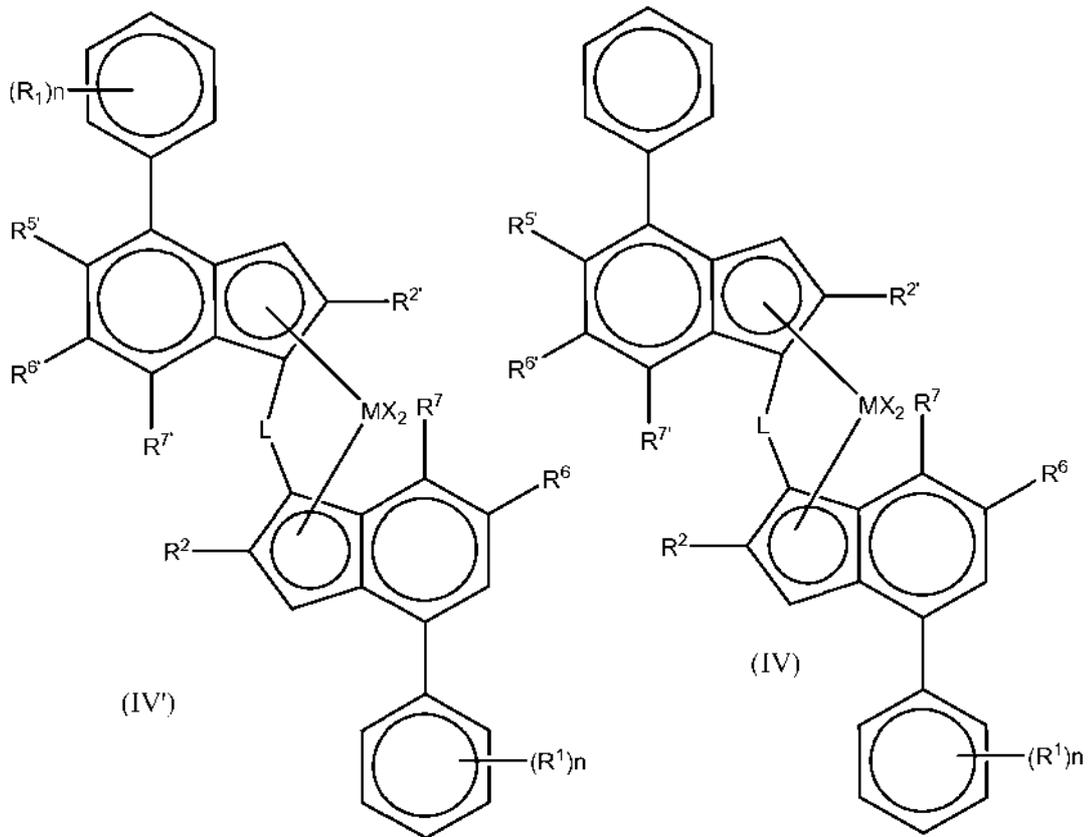
45 Los grupos R^7 y R^{7i} pueden ser iguales o diferentes. Cada grupo R^7 y R^{7i} es preferentemente hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-6} o es un grupo ZR^3 . Es preferible que R^{7i} sea hidrógeno. Es preferible que R^7 sea hidrógeno, alquilo C_{1-6} o ZR^3 . La combinación de ambos R^7 y R^{7i} siendo hidrógeno resulta la más preferida. También es preferible que ZR^3 represente alquilo OC_{1-6} , tal como metoxi. También es preferible que R^7 represente alquilo C_{1-6} tal como metilo.

50 Z y Z' son O o S, preferentemente O.

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

55 R^{3i} es preferentemente un grupo hidrocarbilo C_{1-10} , especialmente un grupo alquilo C_{1-10} , o un grupo arilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo. Del modo más especial R^{3i} es un grupo alquilo C_{1-6} , tal como un grupo alquilo C_{1-6} lineal, por ejemplo metilo o etilo o es un radical basado en fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo tal como Ph o C_6F_5 .

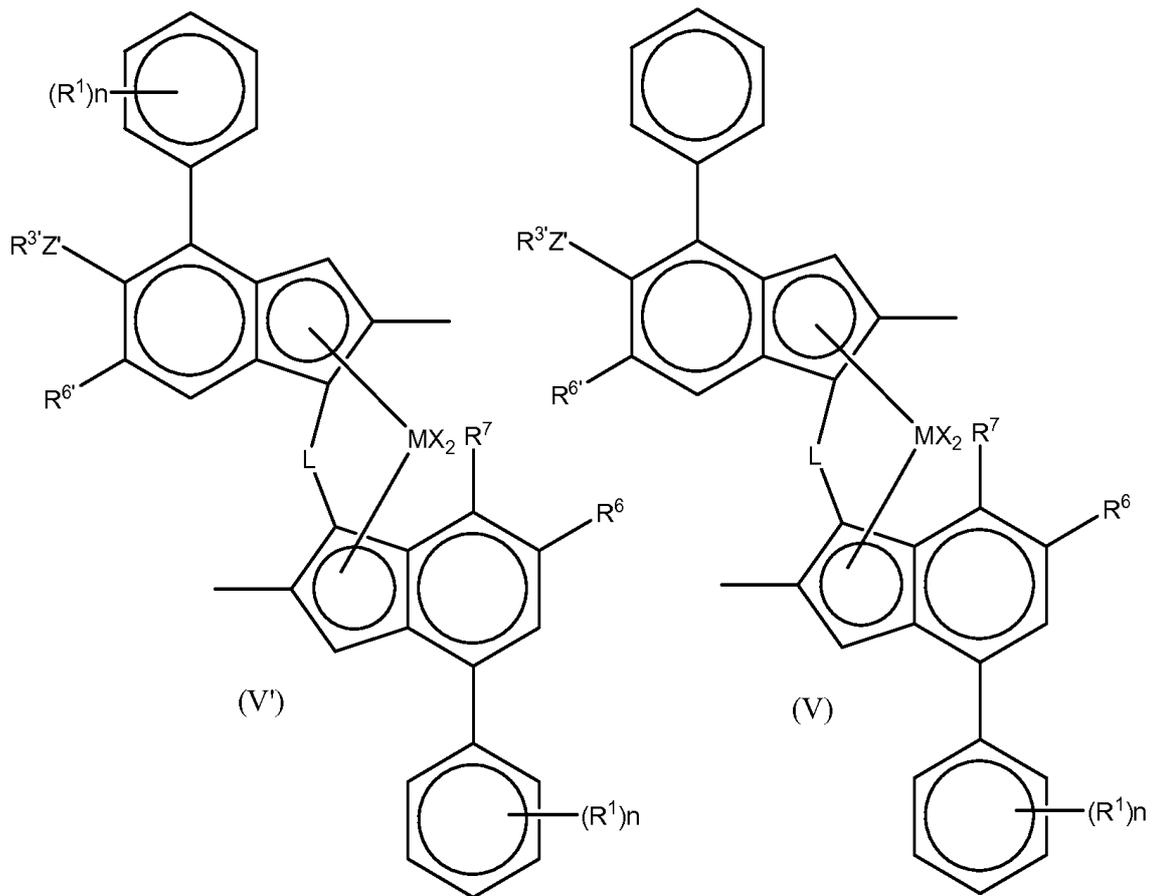
60 De este modo, los complejos preferidos de la invención son de fórmula (VI') o (VI)



en donde

- 5 M es circonio o hafnio;
 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o un grupo bencilo;
 L es un puente divalente seleccionado entre -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en la que cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, tri(alquil-C₁₋₂₀)sililo, arilo-C₆₋₂₀, arilalquilo-C₇₋₂₀ o alquilarilo-C₇₋₂₀; cada R² o R^{2'} es a grupo alquilo C₁₋₁₀;
 10 R^{5'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo Z'R^{3'};
 R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;
 R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀;
 R⁷ es hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o grupo ZR³;
 15 R^{7'} es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;
 Z y Z' son independientemente O o S;
 R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo;
 R³ es un grupo alquilo-C₁₋₁₀;
 20 cada n es independientemente de 0 a 4, por ejemplo, 0, 1 o 2;
 y cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₁₀.

Más preferentemente, los complejos para su uso en la invención son los de fórmula (V') o (V):



M es circonio o hafnio;

5 cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆, alquilo C₁₋₆, fenilo o grupo 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 C₁₋₂₀ o cicloalquilo C₃₋₁₀;

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

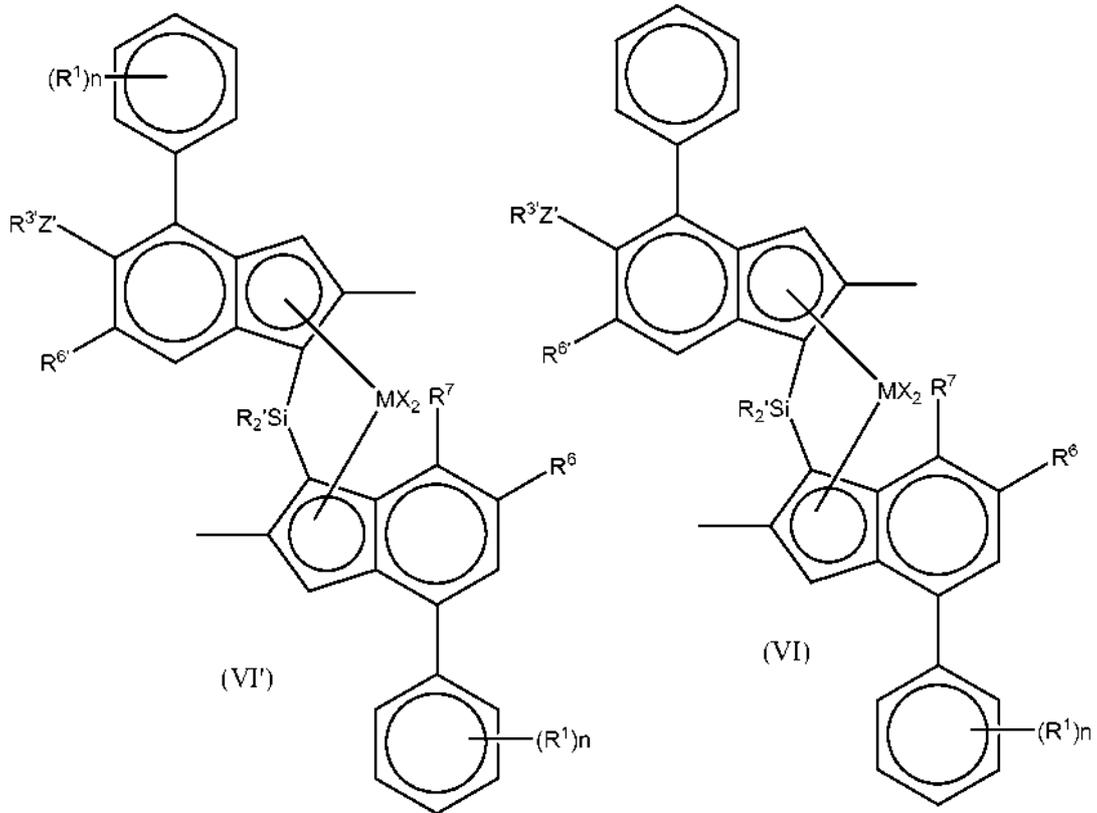
R^{6'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o un grupo arilo C₆₋₁₀;

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

Z' es O o S;

R^{3'} es un grupo alquilo C₁₋₁₀, o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupo halo; n es independientemente 0 a 4, por ejemplo, 0, 1 o 2; y cada R¹ es independientemente un alquilo C₁₋₁₀.

15 Más preferentemente, los complejos para su uso en la invención son los de fórmula (VI') o (VI):



M es circonio o hafnio;

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

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

R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₁₀;

R⁶' es un grupo alquilo C₁₋₁₀ o grupo arilo C₆₋₁₀;

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

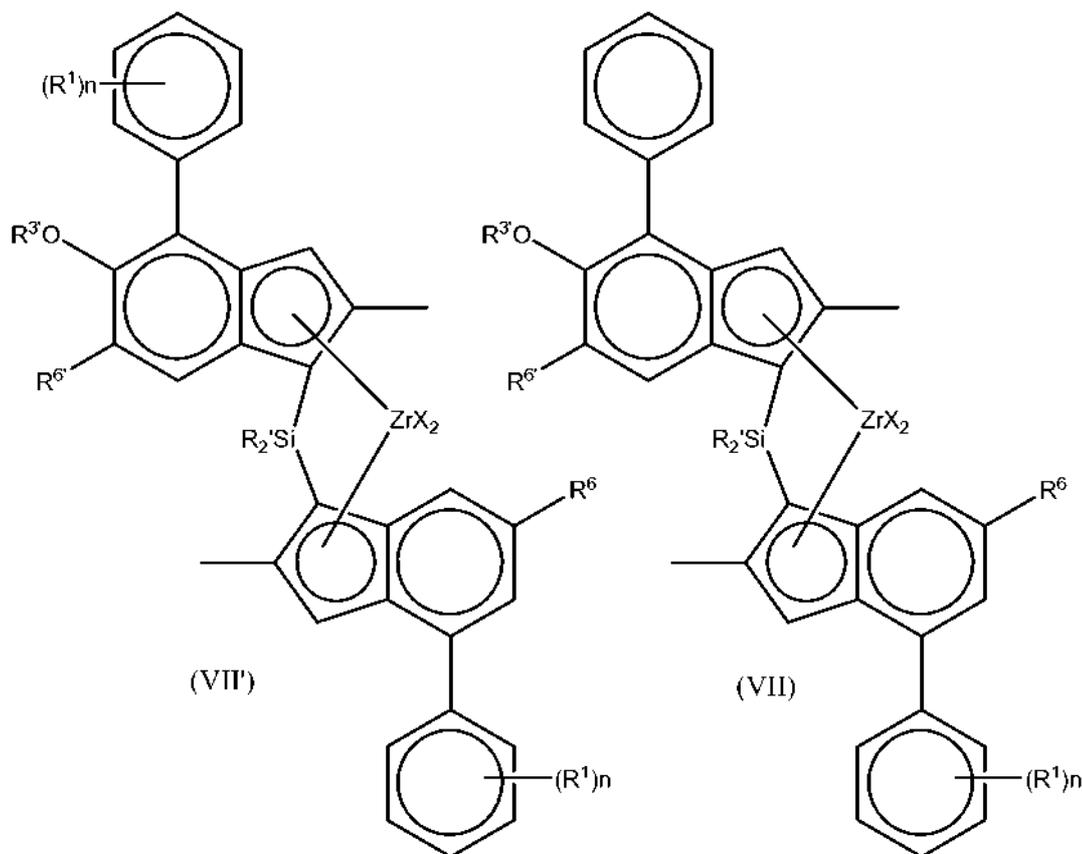
Z' es O o S;

R³' es a grupo alquilo C₁₋₁₀, o un 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, los complejos para su uso en la invención son los de fórmula (VII') o (VII):



en la que cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi-C₁₋₆, alquilo-C₁₋₆, fenilo o grupo 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;

R⁶ es un grupo alquilo C₃₋₈ o grupo arilo C₆₋₁₀;

R³ es a grupo alquilo C₁₋₆, o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo; y n es independientemente 0, 1 o 2.

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] circonio

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

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

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-fBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl₂

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-fBuPh)-6-fBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl₂

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-fBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OC₆F₅)-6-/Pr-Ind)ZrCl₂

rac-anti-Me(CyHex)Si(2-Me-4-Ph-6-fBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl₂

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-fBuPh)-7-Me-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl₂

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(3,5-di-fBuPh)-7-OMe-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl₂

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-fBuPh)-6-fBu-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl₂

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-fBuPh)-Ind)(2-Me-4-(4-fBuPh)-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl₂

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-fBuPh)-Ind)(2-Me-4-(3,5-fBu2Ph)-5-OMe-6-fBu-Ind)ZrCl₂

rac-anti-Me₂Si(2-Me-4-(p-fBuPh)-Ind)(2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-fBu-Ind)ZrCl₂

Para evitar dudas, se puede combinar cualquier definición más estrecha de un sustituyente ofrecida anteriormente con cualquier definición estrecha o amplia de cualquier otro sustituyente.

Durante toda la divulgación anterior, cuando está presente una definición más estrecha de un sustituyente, la definición estrecha se considera divulgada junto con todas las definiciones estrechas y amplias de otros sustituyentes en la solicitud.

Estos catalizadores se pueden preparar siguiente los principios del documento WO2013/007650.

Síntesis

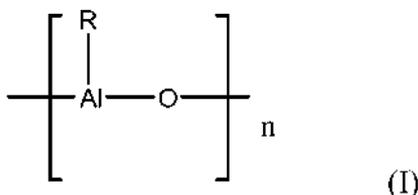
Los ligandos requeridos para formar los catalizadores de la invención se pueden sintetizar por medio de cualquier proceso y el químico orgánico experto sería capaz de idear protocolos sintéticos para la fabricación de los materiales de ligando necesarios.

El documento WO2007/116034 divulga la química necesaria. Los protocolos sintéticos generalmente también se pueden encontrar en el documento WO200202576, WO2011/135004, WO2012/084961, WO2012/001052, WO2011/076780 y especialmente WO2013/007650.

Cocatalizador

Para formar las especies catalíticas normalmente es necesario emplear un cocatalizador como se sabe bien en la técnica. La presente invención requiere el uso tanto de cocatalizador de aluminoxano como de cocatalizador que contiene boro.

El cocatalizador de aluminoxano puede ser de una fórmula:



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

Los aluminoxanos se forman por hidrólisis parcial de compuestos de organoaluminio, por ejemplo los de fórmula AlR_3 , AlR_2Y y $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$ en las que R puede ser, por ejemplo, alquilo C1-C10, preferentemente alquilo C1-C5, o cicloalquilo-C3-10, aralquilo-C7- C12 o alcarilo y/o fenilo o naftilo, y en la que Y puede ser hidrógeno, halógeno, preferentemente cloro o bromo, o alcoxi C1-C10, preferentemente metoxi o etoxi. Los aluminoxanos resultantes que contienen oxígeno no son en general compuestos puros sino mezclas de oligómeros de fórmula (I).

El aluminoxano preferido en el proceso de acuerdo con la invención es metilaluminoxano (MAO). Debido a que los aluminoxanos usados de acuerdo con la presente invención como cocatalizador no son, debido a su modo de preparación, compuestos puros, la molaridad de las soluciones de aluminoxano posteriores se basa en su contenido en aluminio.

Sorprendentemente se ha descubierto, sin embargo, que en el contexto de la catálisis heterogénea, en la que los catalizadores no están sobre un soporte o cualquier portador externo o sobre un soporte como se ha descrito anteriormente, se pueden obtener actividades elevadas si se emplea también un cocatalizador basado en boro como cocatalizador. Se sabe en la técnica que cuando se emplean cocatalizadores basados en boro, y si el complejo todavía no está alquilado en el metal, es necesario que el complejo se alquile por medio de reacción con un compuesto de alquilo de aluminio. El presente procedimiento se conoce bien y se puede usar cualquier alquilo de aluminio apropiado, por ejemplo se puede usar $\text{Al}(\text{alquilo-C}_{1-6})_3$.

La presente invención combina el uso de cocatalizadores basados en boro con aluminoxanos en lugar de la combinación de estos alquilos de aluminio simples y cocatalizadores de boro.

Los cocatalizadores basados en boro de interés incluyen compuestos de boro que contienen el ion borato $3+$, es decir, compuestos de borato. Estos compuestos generalmente contienen un anión de fórmula:



en la que Z es un derivado de fenilo opcionalmente sustituido, siendo dicho sustituyente un grupo alquilo C₁₋₆, grupo haloalquilo-C₁₋₆ o halo. Las opciones preferidas son metilo, fluoro o trifluorometilo. Del modo más preferido, el grupo fenilo es perfluorado o no sustituido.

Preferentemente, dichos cocatalizadores iónicos contienen un anión no coordinante tal como tetraquis(pentafluorofenilo)borato y tetrafenilborato.

Los contraiones apropiados son derivados de anilina o amina protonados o iones de fosfonio. Estos puede tener la fórmula general (VI) o (VII):

NQ₄⁺ (VI) o PQ₄⁺ (VII)

en la que Q es independientemente H, alquilo-C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, fenilalquileo-C₁₋₆ o Ph opcionalmente sustituido. Los sustituyentes opcionales pueden ser alquilo C₁₋₆, halo o nitro. Puede haber uno o más de uno de dichos sustituyentes. Los grupos pH sustituidos preferidos incluyen, por tanto, un fenilo con sustitución para, preferentemente p-Br-fenilo o p-nitrofenilo, toliolo o dimetilfenilo.

Es preferible que al menos un grupo Q sea H, de manera que los compuestos preferidos sean los de fórmula:

NHQ₃⁺ (VI') o PHQ₃⁺ (VII')

Los grupos alquil-C₁₋₆-fenilo preferidos incluyen bencilo.

Por tanto, los contraiones apropiados incluyen: metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metil-anilinio, difenilamonio, N,N-dimetilanilinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, p-bromo-N,N-dimetilanilinio o p-nitro-N,N-dimetilanilinio, especialmente dimetilamonio o N,N-dimetilanilinio. El uso de piridinio como ion es otra opción.

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

Un contraión más preferido es tritil(CPh₃⁺) o sus análogos en los que el grupo Ph está funcionalizado para transportar uno o más grupos alquilo. Los boratos altamente preferidos para su uso en la invención por tanto comprenden el ion tetraquis(pentafluorofenilo).

Los compuestos iónicos preferidos que se pueden usar 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-dimetilaniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-di(propil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, di(ciclohexil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, ferroceniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

Se otorga preferencia a trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato, N,N-dimetilciclohexilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato o N,N-dimetilbencilamoniotetraquis(pentafluorofenil)borato, (N,N-dimetilaniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato).

Sorprendentemente se ha descubierto que determinados cocatalizadores basados en boro son especialmente preferidos. Los boratos preferidos para su uso en la invención por tanto comprenden el ion tritilo. De este modo, el uso de N,N-dimetilamonio-tetraquis(pentafluorofenil)borato y Ph₃CB(PhF₅)₄ y sus análogos son especialmente favorables.

Las cantidades apropiadas de cocatalizadores se conocen bien por parte de la persona experta.

La relación de boro con respecto a ion de metal de transición del metaloceno en el catalizador puede estar dentro del intervalo de 1:10 a 10:1 mol/mol, preferentemente de 1:5 a 5:1, especialmente de 1:5 a 2:1 mol/mol.

La relación de Al en el aluminóxano con respecto al ion metálico del metaloceno puede estar dentro del intervalo de 1:1 a 1200:1 mol/mol, preferentemente de 10:1 a 500:1, especialmente de 100:1 a 300:1 mol/mol.

Fabricación del Catalizador

El complejo de metaloceno de la presente invención se usa en combinación con los cocatalizadores como catalizador para la polimerización de olefinas. El catalizador de la invención está en forma sólida, preferentemente en forma no soportada. De este modo, no se usa un portador externo sino que el catalizador se presenta todavía en forma de partículas sólidas. De este modo, no se emplea material de soporte externo tal como un portador inorgánico u orgánico inerte, tal como por ejemplo sílice.

Con el fin de proporcionar el catalizador de la invención en forma sólida pero sin usar un portador externo, es preferible el uso de un sistema de emulsión líquido/líquido. El proceso implica la formación de componentes (i) de catalizador dispersantes (el complejo) y (ii) + (iii) los cocatalizadores en un disolvente, y solidificar dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas.

En el presente caso, se prefiere particularmente que el aluminóxano esté en contacto con el metaloceno antes de añadir el borato. Tanto los componentes de cocatalizador como el metaloceno están presentes, preferentemente, en una solución.

En particular, el método implica preparar una solución de los componentes del catalizador; dispersar dicha solución en

un disolvente para formar una emulsión en la que dicho uno o más componentes de catalizador estén presentes en las gotas de la fase dispersada; inmovilizar los componentes de catalizador en las gotas dispersadas, en ausencia del soporte poroso en forma de partículas externas, para formar partículas sólidas que comprenden dicho catalizador, y opcionalmente recuperar dichas partículas.

5 Este proceso permite la fabricación de partículas de catalizador activo con morfología mejorada, por ejemplo con el 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 lisa, pueden ser de naturaleza compacta y los componentes activos del catalizador se pueden distribuir de manera uniforme por todas las partículas de catalizador.

Los compuestos que forman el catalizador pueden combinarse en una solución que se dispersa en el disolvente miscible, o, como alternativa, se pueden preparar al menos dos soluciones de catalizador por separado para cada parte de los compuestos formadores de catalizador, que posteriormente se dispersan sucesivamente en el disolvente.

15 En un método preferido de formación del catalizador, se pueden preparar al menos dos soluciones por separado para cada parte de dicho catalizador, que posteriormente se dispersan sucesivamente en el disolvente inmiscible.

20 Más preferentemente, se combina una solución del complejo que comprende el compuesto de metal de transición y los cocatalizadores 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 dispersada (fase discontinua) en forma de gotas dispersadas. Las gotas se solidifican después 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 inmiscible con la solución de catalizador al menos en las condiciones (por ejemplo, temperaturas) usadas durante la etapa de dispersión.

La expresión "inmiscible con la solución de catalizador" significa que el disolvente (fase continua) es completamente inmiscible o parcialmente inmiscible, es decir, no completamente miscible con la solución en fase dispersada.

30 Preferentemente, dicho disolvente es inerte con relación a los compuestos del sistema de catalizador a producir. Se puede encontrar una divulgación completa del proceso necesario en el documento WO03/051934.

35 El disolvente inerte debe ser químicamente inerte al menos en las condiciones (por ejemplo, temperatura). Preferentemente, el disolvente de dicha fase continua no contiene disuelto ninguna cantidad significativa de compuestos formadores de catalizador. De este modo, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotas procedentes de los compuestos que se originan a partir de la fase dispersada (es decir, se proporcionan a la emulsión en una solución dispersada en la fase continua).

40 Los términos "inmovilización" y "solidificación" se usan en la presente memoria de forma intercambiable para la misma finalidad, es decir, para la formación de partículas de catalizador sólidas que fluyen libremente en ausencia de un portador externo poroso en forma de partículas, tal como sílice. La solidificación tiene lugar dentro de las gotas. Dicha etapa se puede llevar a cabo de varias formas como se divulga en el citado documento WO03/051934. Preferentemente, la solidificación viene provocada por un estímulo externo al sistema de emulsión tal como un cambio de temperatura para provocar la solidificación. De este modo, en dicha etapa el(los) componente(s) de catalizador permanece(n) "fijado(s)" dentro de las partículas sólidas formadas. También es posible que uno o más componentes de catalizador tomen parte de la reacción de solidificación/inmovilización.

45 Por consiguiente, se pueden obtener partículas sólidas de composición uniforme que tienen un intervalo de tamaño de partícula predeterminado.

50 Además, el tamaño de partícula de las partículas de catalizador de la invención se puede controlar por medio del tamaño de las gotas de la solución, y se pueden obtener partículas esféricas con una distribución de tamaño de partícula uniforme.

55 La invención también puede resultar industrialmente ventajosa, ya que permite llevar a cabo la preparación de partículas sólidas como un procedimiento de recipiente único. También son posibles procesos continuos o semicontinuos para producir el catalizador.

60 Fase Dispersada

Los principios de preparación de los sistemas de emulsión de dos fases se conocen en el campo químico. De este modo, con el fin de formar el sistema líquido de dos fases, la solución del(de los) componente(s) de catalizador y el disolvente usado como fase líquida continua tiene que ser esencialmente inmiscible al menos durante la etapa de dispersión. Esto se puede lograr de forma conocida por ejemplo, escogiendo dichos dos líquidos y/o la temperatura de la etapa de dispersión/etapa de solidificación de manera consiguiente.

Se puede emplear un disolvente para formar la solución del(de los) componente(s) de catalizador. Dicho disolvente se escoge para que disuelva dicho(s) componente(s) de catalizador. El disolvente puede ser preferentemente un disolvente orgánico tal como el usado en el campo, que comprende un hidrocarburo opcionalmente sustituido tal como un hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, aromático o alicíclico, tal como un hidrocarburo aromático, lineal o alcano cíclico y/o un hidrocarburo que contiene halógeno.

Los ejemplos de hidrocarburos aromáticos incluyen, benceno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno y xileno. El tolueno es un disolvente preferido. La solución puede comprender uno o más disolventes. Dicho disolvente puede, de este modo, usarse para facilitar la formación de la emulsión, y normalmente no forma parte de las partículas solidificadas, sino que, por ejemplo, se retira tras la etapa de solidificación junto con la fase continua.

Como alternativa, un disolvente toma parte en la solidificación, por ejemplo, se puede usar un hidrocarburo inerte que tenga un punto de fusión elevado (ceras), tal como por encima de 40 °C, de manera apropiada por encima de 70 °C, por ejemplo, por encima de 80 °C o 90 °C, como disolvente de la fase dispersada para inmovilizar los compuestos de catalizador dentro de las gotas formadas.

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

Fase Continua

El disolvente usado para formar la fase líquida continua es un disolvente individual 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. Preferentemente, dicho disolvente es inerte con relación a dichos compuestos.

La expresión "inerte con relación a dichos compuestos" significa en la presente memoria que el disolvente de la fase continua es químicamente inerte, es decir, no experimenta reacción química con ningún componente formador de catalizador. De este modo, las partículas sólidas de catalizador se forman en las gotas a partir de los compuestos que se originan a partir de la fase dispersada, es decir, se proporcionan a la emulsión en una solución dispersada en la fase continua.

Es preferible que los componentes de catalizador usado para formar el catalizador sólido no sean solubles en el disolvente para la fase líquida continua. Preferentemente, dichos catalizadores son esencialmente solubles en dicho disolvente de formación de la fase continua.

La solidificación tiene lugar esencialmente después de que se hayan formado las gotas, es decir, la solidificación se lleva a cabo dentro de las gotas, por ejemplo, provocando una reacción de solidificación entre los compuestos presentes en las gotas. Además, incluso si se añade parte del agente de solidificación al sistema por separado, reacciona con la fase de gotas y ningún componente formador de catalizador pasa a la fase continua.

El término "emulsión" usado en la presente memoria abarca sistemas tanto bi- como multifásicos.

En una realización preferida, dicho disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte que incluye un disolvente orgánico halogenado o sus mezclas, preferentemente disolventes orgánicos fluorados y en particular disolventes orgánicos semi, altamente o perfluorados y sus derivados funcionalizados. Los ejemplos de los disolventes anteriormente mencionados son hidrocarburos semi, altamente o perfluorados, tales como alcanos, alquenos y cicloalquenos, éteres, por ejemplo, aminas y éteres perfluorados, en particular aminas terciarias, y sus derivados funcionalizados. Se prefieren hidrocarburos semi, altamente o perfluorados, en particular perfluorados, por ejemplo, perfluorohidrocarburos de por ejemplo C3-C30, tal como C4-C10. Los ejemplos específicos de perfluoroalcanos apropiados y perfluorocicloalcanos incluyen perfluoro-hexano, -heptano, -octano y -(metilciclohexano). Los hidrocarburos semi fluorados se refieren particularmente a n-alcanos semifluorados, tales como perfluoroalquil-alcano.

Los hidrocarburos "semi-fluorados" también incluyen hidrocarburos en los que se alternan bloques de -C-F y -C-H. "Altamente fluorado" significa que la mayoría de las unidades -C-H están sustituidas por unidades -C-F. "Perfluorado" significa que todas las unidades -C-H están sustituidas por unidades -C-F. Véase los artículos de A. Enders y G. Maas en "Chemie in 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.

Etapa de Dispersión

La emulsión puede formarse por cualquier medio conocido en la técnica: por medio de mezcla, tal como mediante agitación de dicha solución vigorosamente para que dicho disolvente que forma la fase continua o mediante molinos de mezcla, o por medio de ondas de ultrasonido, o mediante el uso del denominado método de cambio de fase para preparar la emulsión en primer lugar mediante formación de un sistema homogéneo que después se transfiere por medio de modificación de la temperatura del sistema hasta un sistema bifásico de manera que se formen gotas.

Se mantiene el estado de dos fases durante la etapa de formación de la emulsión y la etapa de solidificación, como, por ejemplo, mediante agitación apropiada.

Además, se pueden usar agentes emulsionantes/estabilizadores de emulsión, preferentemente de manera conocida en la técnica, para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Para dichos fines, por ejemplo, se pueden usar tensioactivos, por ejemplo una clase basada en hidrocarburos (incluyendo hidrocarburos poliméricos con un peso molecular por ejemplo de hasta 10.000 y opcionalmente interrumpidos por un heteroátomo(s)), preferentemente hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos semi- o altamente fluorados que tienen opcionalmente un grupo seleccionado entre por ejemplo, -OH, -SH, NH₂, NR₂, -COOH, -COONH₂, óxidos de alquenos, -CR=CH₂, en la que R es hidrógeno, o alquilo-C₁-C₂₀, grupo alqueno-C₂-20 o alquino-C₂-20, grupos oxo, éteres cíclicos y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, como alcoxi, o grupos de éster alquílico de ácido carboxílico, o, preferentemente pueden usarse hidrocarburos semi, altamente o perfluorados que tienen un terminal funcionalizado. Los tensioactivos se pueden añadir a la solución de catalizador, que forma la fase dispersada de la emulsión, para facilitar la formación de la emulsión y para estabilizar la emulsión.

Como alternativa, también se puede formar coadyuvante de emulsionado y/o estabilizador de emulsión haciendo reaccionar un precursor de tensioactivo que porta 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 coadyuvante de emulsionado real y o estabilizador en el sistema de emulsión formado.

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

El compuesto que reacciona con dicho precursor de tensioactivo está preferentemente presente en la solución de catalizador y puede ser un aditivo adicional o uno o más de compuestos formadores de catalizador. Dicho 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).

Si se usa un precursor de tensioactivo, en primer lugar, preferentemente, se hace reaccionar con un compuesto de la solución de catalizador antes de la adición del compuesto de metal de transición. En una realización, por ejemplo, se hace reaccionar un alcohol C₁-n altamente fluorado (de manera apropiada C₄-30 o C₅-15) (por ejemplo, heptanol altamente fluorado, octanol o nonanol), óxido (por ejemplo, óxido de propeno) o éster de acrilato con un cocatalizador para formar el tensioactivo "actual". Después, se añade una cantidad adicional de cocatalizador y compuesto de metal de transición a dicha solución y se dispersa la solución obtenida en el disolvente formador de la fase continua. La solución de tensioactivo "actual" se puede preparar 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 de tensioactivo "actual" preparada y la solución de metal de transición se pueden dispersar sucesivamente (por ejemplo, en primer lugar la solución de tensioactivo) en el disolvente inmiscible, o se pueden combinar juntos antes de la etapa de dispersión.

Solidificación

La solidificación del(de los) componente(s) de catalizador en las gotas dispersadas puede llevarse a cabo de varias formas, por ejemplo, provocando o acelerando la formación de dichos productos de reacción de formación de catalizador sólido de los compuestos presentes en las gotas. Esto se puede llevar a cabo, dependiendo de los compuestos usados y/o la velocidad 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 lleva a cabo una vez que se ha formado el sistema de emulsión sometiendo el sistema a un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura. Las diferencias de temperatura por ejemplo de 5 a 100 °C, tal como de 10 °C a 100 °C, o de 20 a 90 °C, tal como de 50 a 90 °C resultan preferidas.

El sistema de emulsión se puede someter a un cambio rápido de temperatura para provocar la solidificación en el sistema dispersado. La fase dispersada puede, por ejemplo, someterse a un cambio de temperatura inmediato (en milisegundos a pocos segundos) con el fin de lograr una solidificación instantánea del(de los) componente(s) dentro de las gotas. El cambio de temperatura apropiado, es decir, un aumento o disminución de la temperatura de un sistema de emulsión, requerido para la velocidad de solidificación deseada de los componentes no puede limitarse a un intervalo específico, sino que depende naturalmente del sistema de emulsión, entre otro, de los compuestos usados en sus concentraciones/relaciones, así como también de los disolventes usados, y se escogen de forma consiguiente. También resulta evidente que se pueden usar cualesquiera técnicas para proporcionar el efecto de calentamiento o

enfriamiento suficiente para provocar la solidificación deseada.

En una realización, el efecto de calentamiento o enfriamiento se obtiene colocando el sistema de emulsión a una determinada temperatura en un medio de recepción inerte con temperatura significativamente diferente, por ejemplo, como se ha comentado anteriormente, de manera que dicho cambio de temperatura del sistema de emulsión sea suficiente para provocar la solidificación rápida de las gotas. El medio de recepción puede ser gaseoso, por ejemplo, aire, o un líquido, preferentemente un disolvente, o una mezcla de dos o más disolventes, en la que el(los) componente(s) de catalizador es(son) inmisible(s) y que sea inerte con relación al(a los) componente(s) de catalizador. Por ejemplo, el medio de recepción comprende el mismo disolvente inmisible usado como fase continua en la primera etapa de formación de emulsión.

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

Como alternativa, la diferencia de temperatura se puede llevar a cabo por medio de calentamiento gradual del sistema de emulsión, por ejemplo, hasta 10 °C por minuto, preferentemente de 0,5 a 6 °C por minuto y más preferentemente de 1 a 5 °C por minuto.

En caso de fusión de, por ejemplo, un hidrocarburo, se usa un disolvente para la formación de la fase dispersada, la solidificación de las gotas se puede llevar a cabo por medio de enfriamiento del sistema usado la diferencia de temperaturas comentada con anterioridad.

Preferentemente, el cambio "de una fase" como se usa para la formación de una emulsión se puede llevar a cabo para la solidificación de los contenidos catalíticamente activos dentro de las gotas de un sistema de emulsión, de nuevo, llevando a cabo un cambio de temperatura en el sistema dispersado, de modo que el disolvente usado en las gotas se vuelve miscible con la fase continua, preferentemente una fase continua fluorada como se ha definido con anterioridad, de manera que las gotas se vuelven empobrecidas en el disolvente y los componentes de solidificación restantes de las "gotas" comienzan a solidificar. De este modo, se puede ajustar la miscibilidad con respecto a los disolventes y condiciones (temperatura) para controlar la etapa de solidificación.

La miscibilidad, por ejemplo, de los disolventes orgánicos con disolventes fluorados se puede encontrar en la bibliografía y se puede escoger por consiguiente por parte de la persona experta. También las temperaturas críticas necesarias para el cambio de fase se encuentran disponibles a partir de la bibliografía o se pueden determinar usando métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, la Teoría de Hildebrand-Scatchard. También se hace referencia a los artículos de A. Enders y G. y de Pierandrea Lo Nostro citados con anterioridad.

De este modo, de acuerdo con la invención, se puede convertir parte o la totalidad de la gota en una forma sólida. El tamaño de la gota "solidificada" puede ser más pequeño o más grande que el de la gota original, por ejemplo, si la cantidad de monómero usado para la prepolimerización es relativamente grande.

Las partículas de catalizador sólido recuperadas se pueden usar, tras una etapa de lavado opcional, en un proceso de polimerización de una olefina. Como alternativa, las partículas sólidas opcionalmente lavadas y separadas se pueden secar para retirar cualquier disolvente presente en las partículas antes de su uso en la etapa de polimerización. Las etapas de lavado opcional y separación se pueden llevar a cabo de forma conocida, por ejemplo, mediante filtración y posterior lavado de los sólidos con un disolvente apropiado.

La forma de la gota de las partículas puede mantenerse de forma sustancial. Las partículas formadas pueden tener un intervalo de tamaño medio de 1 a 500 µm, por ejemplo de 5 a 500 µm, de manera ventajosa de 5 a 200 µm o de 10 a 150 µm. Incluso es posible un intervalo de tamaño medio de 5 a 60 µm. El tamaño se puede escoger dependiendo del catalizador usado para la polimerización. Ventajosamente, las partículas son esencialmente de forma esférica, tienen una porosidad y un área superficial baja.

La formación de la disolución se puede llevar a cabo a una temperatura de 0-100 °C, por ejemplo a 20-80 °C. La etapa de dispersión se puede llevar a cabo a -20 °C-100 °C, por ejemplo a -10-70 °C, tal como a de -5 °C a 30 °C, por ejemplo, aproximadamente a 0 °C.

A la dispersión obtenida se puede añadir un agente de emulsión como se ha definido anteriormente, para mejorar/estabilizar la formación de las gotas. La solidificación del componente de catalizador en las gotas se puede llevar a cabo preferentemente elevando la temperatura de la mezcla, por ejemplo de una temperatura de 0 °C hasta 100 °C, por ejemplo hasta 60-90 °C, de forma gradual. Por ejemplo, en 1 a 180 minutos, por ejemplo en 1-90 o 5-30 minutos, o como un cambio de calentamiento rápido. El tiempo de calentamiento depende del tamaño del reactor.

Durante la etapa de solidificación, que preferentemente se lleva a cabo a un valor de 60 a 100 °C, preferentemente de 75 a 95 °C, (por debajo del punto de ebullición de los disolventes) los disolventes se retiran preferentemente y opcionalmente se lavan los sólidos con una solución de lavado, que puede ser cualquier disolventes o mezcla de

disolventes tal como la definida anteriormente y/o usada en la técnica, preferentemente un hidrocarburo, tal como pentano, hexano o heptano, de manera apropiada heptano. El catalizador lavado se puede secar o se puede formar una suspensión en un aceite y se puede usar como suspensión de catalizador-aceite en el proceso de polimerización.

5 Todas o parte de las etapas de preparación se pueden llevar a cabo de manera continua. Se hace referencia al documento WO2006/069733 que describe principios de dichos métodos de preparación continuos o semicontinuos de los tipos de catalizador sólido, preparados por medio del método de emulsión/solidificación.

10 Preferentemente, el catalizador formado tiene buenas características de estabilidad/cinéticas en términos de longevidad de la reacción, elevada actividad y catalizadores que permiten un bajo contenido en cenizas.

Los parámetros cinéticos del catalizador también son buenos. Los catalizadores deberían tener al menos un período de 30 minutos sin ninguna disminución de rendimiento, preferentemente al menos 1 hora.

15 **Prepolimerización de Catalizador (Prepolimerización fuera de línea)**

20 El uso de catalizadores heterogéneos, que no están sobre soporte, (es decir, catalizadores "auto-soportados") podría tener, como inconveniente, una tendencia a la disolución hasta cierto punto en el medio de polimerización, es decir, ciertos componentes del catalizador activo podrían lixiviar fuera de las partículas de catalizador durante la polimerización en suspensión, de modo que la morfología buena original del catalizador podría perderse. Estos componentes de catalizador lixiviados son muy activos lo cual posiblemente provoca problemas durante la polimerización. Por lo tanto, la cantidad de componentes lixiviados debería minimizarse, es decir, todos los componentes de catalizador deberían mantenerse en forma heterogénea.

25 Además, los catalizadores auto-portantes generan, debido a la elevada cantidad de especies catalíticamente activas en el sistema de catalizador, elevadas temperaturas al comienzo de la polimerización lo cual puede provocar la fusión del material del producto. Ambos efectos, es decir, la disolución parcial del sistema de catalizador y la generación de calor, podrían causar obstrucción, laminado y deterioro de la morfología del material polimérico.

30 Con el fin de minimizar los posibles problemas asociados a la elevada actividad o el lixiviado, es preferible "prepolimerizar" el catalizador antes de su uso en el proceso de polimerización. Debe apreciarse que la prepolimerización en este sentido es parte del proceso de preparación del catalizador, siendo una etapa llevada a cabo una vez que se ha formado el catalizador. Esta etapa de prepolimerización del catalizador no es parte de la configuración actual de polimerización, que podría comprender también una etapa de prepolimerización de proceso convencional. Tras la etapa de prepolimerización del catalizador, se obtiene un catalizador sólido y se usa en la polimerización.

40 La "prepolimerización" del catalizador tiene lugar tras la etapa de solidificación del proceso de emulsión líquido-líquido descrito con anterioridad. La prepolimerización tiene lugar por medio de métodos conocidos descritos en la técnica, tales como los descritos en el documento WO 2010/052263 , documento WO 2010/052260 o documento WO 2010/052264. Las realizaciones preferidas de este aspecto de la invención se describen en la presente memoria.

45 Como monómeros en la etapa de prepolimerización de catalizador se usan preferentemente alfa-olefinas. Preferentemente, 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.

50 La prepolimerización de catalizador se puede llevar a cabo en fase gas o en un diluyente inerte, típicamente aceite o un hidrocarburo fluorado, preferentemente en hidrocarburos fluorados o una mezcla de hidrocarburos fluorados. Preferentemente, se usan hidrocarburos perfluorados. El punto de fusión de dichos hidrocarburos (per)fluorados está típicamente dentro del intervalo de 0 a 140 °C, preferentemente de 30 a 120 °C, tal como de 50 a 110 °C.

55 Cuando se lleva a cabo la prepolimerización del catalizador en hidrocarburos fluorados, la temperatura de la etapa de prepolimerización está por debajo de 70 °C, por ejemplo, dentro del intervalo de -30 a 70 °C, preferentemente 0-65 °C y más preferentemente dentro del intervalo de 20 a 55 °C.

60 La presión dentro del recipiente de prepolimerización es preferentemente más elevada que la presión atmosférica para minimizar con el tiempo el lixiviado de aire y/o humedad al interior del recipiente de catalizador. Preferentemente, la presión está dentro del intervalo de al menos 1 a 15 bar, preferentemente de 2 a 10 bar. Preferentemente, el recipiente de prepolimerización se mantiene en una atmósfera inerte, tal como atmósfera de nitrógeno o argón o similar.

La prepolimerización se continúa hasta alcanzar el grado de prepolimerización definido como peso de polímero/peso de catalizador sólido antes de la etapa de prepolimerización. El grado está por debajo de 25, preferentemente de 0,5 a 10,0, más preferentemente de 1,0 a 8,0, del modo más preferido de 2,0 a 6,0.

65 El uso de la etapa de prepolimerización de catalizador ofrece la ventaja de minimizar el lixiviado de los componentes

de catalizador y, de este modo, el sobrecalentamiento.

Tras la prepolimerización, el catalizador se puede aislar y se puede almacenar.

5 Polimerización

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización de multietapa que usa un catalizador de sitio único, comprendiendo dicho proceso una etapa de prepolimerización opcional pero preferida, una polimerización de etapa en suspensión, preferentemente una etapa de polimerización en fase de bloques en suspensión, y al menos dos etapas de polimerización en fase gas, idealmente solo dos etapas en fase gas.

Preferentemente, se usa el mismo catalizador en cada etapa y de manera ideal, se transfiere desde la etapa de prepolimerización hasta las etapas de suspensión y fase gas en secuencia de forma bien conocida. Una configuración de proceso preferida se basa en una cascada de tipo Borstar®.

15 Prepolimerización - Etapa Ia

El proceso de la invención puede utilizarse en una etapa de prepolimerización en línea. Esta etapa se separa de la prepolimerización fuera de línea del catalizador usando propileno comentado con anterioridad. La etapa de prepolimerización fuera de línea del catalizador es parte de la síntesis del catalizador en lugar de una parte del proceso de polimerización de propileno. La etapa de prepolimerización en línea tiene lugar justo antes de la etapa de polimerización en suspensión y se puede llevar a cabo en presencia de hidrógeno aunque la concentración de hidrógeno debería ser baja si está presente. La concentración de hidrógeno puede ser un 0,01 % en moles o menos, tal como de 0,01 a un 0,001 % en moles de los contenidos del reactor. Es preferible que no haya nada de alimentación de hidrógeno en la reacción de prepolimerización.

Las condiciones de temperatura en la etapa de prepolimerización se mantienen de forma ideal en valores bajos tales como de 0 a 50 °C, preferentemente de 5 a 40 °C, más preferentemente de 10 a 30 °C.

La etapa de prepolimerización preferentemente polimeriza únicamente el monómero de propileno. El tiempo de residencia en la etapa de reacción de prepolimerización es corto, típicamente de 5 a 30 minutos,.

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

Preferentemente, la prepolimerización tiene lugar en su propio reactor dedicado, idealmente en suspensión. El catalizador prepolimerizado se transfiere después a una etapa en fase de suspensión. Sin embargo, también es posible, especialmente en los procesos discontinuos, que la prepolimerización se lleve a cabo en el mismo reactor que la primera polimerización que antecede a dicha primera polimerización.

40 Polimerización en Suspensión - Etapa Ib

En la presente invención la polimerización en suspensión puede producir un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con una alfa olefina C2-10. El comonómero polimerizado con el propileno puede, por tanto, ser etileno o una alfa olefina C4-10 o se podría usar una mezcla de comonómeros tal como una mezcla de etileno y una α -olefina C4-10.

Como comonómeros para propileno, se usan preferentemente etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o cualquier de sus mezclas, preferentemente etileno. Dicho copolímero formado en la polimerización en fase de suspensión generalmente tendría un contenido de comonómero tal como de hasta un 5 % en peso, preferiblemente de hasta un 3 % en peso.

Es preferible que la etapa de polimerización en suspensión produzca un homopolímero de propileno.

La polimerización en fase de suspensión se lleva a cabo idealmente en un reactor de bucle. Idealmente, la polimerización tiene lugar en bloques, es decir, en un medio de propileno líquido. Para los reactores en suspensión y en particular para los reactores en bloque, la temperatura de reacción generalmente está dentro del intervalo de 70 a 100 °C, preferentemente de 70 a 85 °C. La presión del reactor generalmente está dentro del intervalo de 5 a 80 bar (por ejemplo de 20-60 bar), y el tiempo de residencia generalmente está dentro del intervalo de 0,1 a 5 horas (por ejemplo, de 0,3 a 2 horas).

Es preferible el uso de hidrógeno en la polimerización en suspensión. La cantidad de hidrógeno empleada en la fase de suspensión es, de forma típica, considerablemente mayor que la cantidad usada en la etapa de prepolimerización.

65 Etapas II y III de polimerización en fase gas

Existen dos etapas en fase gas en el proceso de la invención que los inventores denominan GPR1 y GPR2.

GPR1 puede producir un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno. Si GPR1 produce un copolímero de propileno entonces el copolímero es preferentemente un copolímero aleatorio. Idealmente, tiene una cantidad baja de comonomero tal como menos de un 10 % en peso de comonomero, idealmente menos de un 5 % en peso de comonomero, idealmente menos de un 3 % en peso de comonomero.

GPR1 preferentemente produce un homopolímero de propileno. Cuando el proceso de la invención forma un copolímero de propileno heterofásico, el producto de la primera etapa en fase gas idealmente forma parte del componente de la matriz del copolímero heterofásico.

GPR2 produce un copolímero, en particular un copolímero heterofásico. Idealmente, el copolímero debería tener más de un 10 % en peso de comonomero.

El comonomero polimerizado con el propileno en cualquier etapa de fase gas puede ser etileno o una alfa olefina C4-10 o se podría usar una mezcla de comonomeros tal como una mezcla de etileno y una α -olefina C4-10.

Como comonomeros para propileno, se usan preferentemente etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o cualquier de sus mezclas, preferentemente etileno. Se prefiere especialmente que el copolímero de propileno producido en GPR2 sea un copolímero de etileno y propileno. Cuando el proceso de la invención forma un copolímero de propileno heterofásico, el producto de la primera etapa en fase gas idealmente forma parte del componente amorfo del copolímero heterofásico.

El polímero de propileno formado en el proceso de forma global es un copolímero de propileno heterofásico. Los copolímeros heterofásicos pueden contener una matriz de homopolímero de propileno o copolímero (generalmente con un contenido de comonomero bajo, por ejemplo, un 5 % en peso o menos, tal como un 3 % en peso o menos) y un componente de copolímero de propileno amorfo. El componente amorfo se forma preferentemente en GPR2. Es preferible que el componente de la matriz se forme en fase de suspensión y también en la primera etapa de fase gas.

El contenido de etileno en el polímero, de forma global, puede ser de hasta un 20 % en peso, por ejemplo, de un 0,5 a un 15 % en peso, dependiendo de las propiedades deseadas del polímero. El contenido de etileno del copolímero de propileno formado en GPR2 puede ser un 5 a un 70 % en peso. El proceso más preferido de la invención, no obstante, implica una etapa de prepolimerización y después tres etapas adicionales de polimerización, una polimerización en fase de suspensión (preferentemente en fase de bloques) y dos polimerizaciones en fase gas. Las etapas de suspensión y/o fase gas pueden tener lugar en el mismo reactor actual (con condiciones modificadas para cada etapa) o en reactores diferentes. Idealmente por supuesto, se usa una serie de reactores. En la realización más preferida, existen reactores por separado para cada una de las etapas de prepolimerización, suspensión y dos de fase gas.

Para el primer reactor de fase gas del proceso de la invención, la temperatura de reacción usada generalmente está dentro del intervalo de 60 a 90 °C, preferentemente de 70 a 85 °C. La presión del reactor generalmente está dentro del intervalo de 15 a 35 bar, preferentemente de 20 a 33 bar.

Para el segundo y reactor en fase gas y posteriores del proceso de la invención, la temperatura de reacción usada generalmente está dentro del intervalo de 60 a 80 °C, preferentemente de 65 a 75 °C. La presión del reactor generalmente está dentro del intervalo de 10 a 33 bar, preferentemente de 18 a 30 bar.

El tiempo de residencia en el reactor de fase gas es generalmente de 0,5 a 8 horas (por ejemplo, de 0,5 a 4 horas). El gas usado es la mezcla monomérica opcionalmente como mezcla con gas no reactivo tal como nitrógeno o propano.

El contenido de hidrógeno dentro de los reactores en fase gas es importante para controlar las propiedades poliméricas, pero es independiente del hidrógeno añadido a las etapas de prepolimerización y suspensión. El hidrógeno que queda en la etapa de suspensión se puede purgar parcialmente antes llevar a cabo la transferencia a la fase gas, pero también se puede transferir junto con la suspensión al reactor en fase gas, en el que se puede añadir más hidrógeno para controlar el MFR hasta el valor deseado.

La primera etapa de fase gas puede o no contener hidrógeno, de manera ideal, no obstante está presente el hidrógeno. Cuando se usa la etapa de fase gas para producir un copolímero amorfo, preferentemente se opera el reactor con una concentración baja de hidrógeno en comparación con el reactor en suspensión. Cuando el reactor es la cuarta etapa de la secuencia de reacción de polimerización, la cantidad de hidrógeno usada es independiente en gran medida de la cantidad de hidrógeno usada en las etapas I y II. En este caso, se puede operar también en ausencia de hidrógeno.

Preferentemente, la segunda etapa de polimerización en fase gas tiene lugar en ausencia de hidrógeno.

De este modo, visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de un copolímero de propileno en un proceso de polimerización de multietapa en presencia de un catalizador de sitio único, comprendiendo

dicho proceso:

- (Ia) prepolimerizar un catalizador de sitio único en presencia de propileno como único monómero;
- (Ib) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerizar propileno únicamente con el catalizador prepolimerizado de la etapa (Ia) y posteriormente
- (II) en una primera etapa de polimerización en fase gas polimerizar propileno en presencia del catalizador y polímero de la etapa (Ib); y posteriormente
- (III) en una segunda etapa de polimerización de gas, polimerizar propileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10 en presencia del catalizador y el polímero de la etapa (II);

en el que el catalizador es como se ha definido con anterioridad.

Las relaciones de división entre los reactores son importantes. En un proceso de producción típico de copolímero heterofásico conocido, la etapa de fase de bloques produce un gran exceso del polímero global. En el presente caso, las relaciones se pueden controlar en un intervalo más amplio. La fase de suspensión puede, por tanto, producir de un 50 a un 18 % en peso del polímero global, preferentemente de un 45 a un 20 % en peso.

Generalmente, la primera polimerización en fase gas produce una cantidad más elevada que la segunda etapa de polimerización en fase gas, pero el proceso GPR2 de los inventores puede producir más polímero que GPR1. La división entre GPR1 y GPR2 puede ser de un 30 a un 70 o de un 70 a un 30 % en peso, preferentemente de un 40 a un 60 o de un 60 a un 40 % en peso.

La división (en peso) entre el polímero en suspensión y el polímero en fase gas es idealmente (suspensión/GP1(+GP2)): de 10:90 a 45:55, preferentemente de 20:80 a 40:60. Nótese que se cuenta cualquier cantidad pequeña de polímero formado en la prepolimerización como parte del polímero en suspensión.

Considerando las tres etapas, la suspensión puede producir de un 20 a un 45 % en peso, GPR1 de un 25 a un 40 % en peso y GPR2 de un 30 a un 45 % en peso.

Es preferible que la actividad de GP2 sea al menos de un 30 %, preferentemente de al menos un 40 % de la actividad de la etapa en bloques.

Propiedades de Polímero

Los polímeros formados por medio del proceso de la invención pueden tener un MFR₂ (caudal en masa fundida medido de acuerdo con ISO1133 a 230 °C con 2,16 kg de carga) de 2 a 100 g/10 minutos, tal como de 5 a 50 g/10 minutos, más preferentemente de 6 a 30 g/10 minutos.

Componente/Fase de Matriz

El componente de matriz (también conocido como fase de matriz) es idealmente un homopolímero de propileno o copolímero de etileno y propileno. El contenido de etileno de este componente es preferentemente bajo, 2 % en peso o menos, idealmente 1,5 % en peso o menos. Incluso más preferentemente existe menos de 1 % en peso de etileno en el componente de la matriz. Por tanto, es preferible que el contenido de etileno de la fracción insoluble de xileno de los polímeros de la invención sea de un 2 % en peso o menos, idealmente un 1,5 % en peso o menos. Incluso más preferentemente, existe menos de 1 % en peso de etileno en la fracción insoluble de xileno (C2(XI) < 1 % en peso).

Idealmente por supuesto, el componente de matriz es un homopolímero.

El MFR₂ de este componente de matriz puede estar dentro del intervalo de 10 a 150 g/10 minutos, tal como de 20 a 100 g/10 minutos, preferentemente de 25 a 90 g/10 minutos.

Su viscosidad intrínseca (VI) es idealmente de 1 a 4 dl/g.

Es preferible que la fase de matriz sea al menos parcialmente cristalina, garantizando de este modo que el polímero como un todo comprende una fase cristalina y una fase amorfa.

Componente/Fase de EPR

El componente formado en GPR2 es preferentemente un caucho de etileno y propileno (EPR). Este componente puede tener un exceso de etileno o un exceso de propileno. Preferentemente, no debería haber otros comonómeros presentes en la fase de EPR.

De este modo, es preferible que la fracción de EPR del polímero como un todo sea de un 25 a un 50 % en peso, tal como de un 30 a un 45 % en peso del polímero.

ES 2 612 627 T3

El contenido de etileno de la fracción soluble en xileno, (C2(XS)) está entre un 18 y un 70 % en peso, preferentemente de un 20 a un 67 % en peso. Por tanto, en algunas realizaciones, existe un exceso de etileno en la fase de EPR.

5 El MFR₂ del componente soluble de xileno es preferentemente mayor de 0,01 g/10 minutos, preferentemente mayor de 0,05 g/10 minutos, más preferentemente mayor de 0,1 g/10 minutos, especialmente mayor de 0,2 g/10 minutos.

10 Si los valores de MFR de un componente no se pueden medir directamente, se calculan a partir de mediciones de la viscosidad intrínseca basándose en las correlaciones definidas en C. Grein, M. Gahleitner, B. Knogler & S. Nestelberger, Melt viscosity effects in Ethylene-Propylene Copolymers, Rheol.Acta, 46 (2007) 1083-1089. A partir del MFR del polímero total y el MFR de la fracción de XS (en ocasiones denominada fracción XCS), se puede calcular el MFR del componente de matriz de un copolímero de impacto usando una regla de mezcla logarítmica, es decir, usando la siguiente ecuación

$$MFR(Total) = 10^{(1-w(EPR))\log_{10}(MFR(Matriz)) + w(EPR)\log_{10}(MFR(XCS))}$$

15 siendo w(EPR) la fracción en peso de la fase elastomérica, aproximada por la fracción en peso del componente XS. Propiedades finales del polímero

20 El polímero de la invención es preferentemente un copolímero de propileno/etileno heterofásico. Por heterofásico se entiende que el polímero contiene una fase polimérica semi-cristalina continua (matriz) como una fase amorfa dispersada en la matriz.

25 El polímero como un todo preferentemente tiene una fracción soluble en xileno (XS) de un 20 a un 60 % en peso, tal como de un 25 a un 50 % en pes.

También es una característica preferida de la invención que la viscosidad intrínseca (VI) de la parte XS del polímero como un todo sea mayor que la viscosidad intrínseca (VI) de la parte insoluble en xileno como un todo (VI(XI)).

30 La viscosidad intrínseca es una medida del peso molecular y, de este modo, la parte XS del polímero como un todo puede considerarse que tiene un Mw elevado (peso molecular medio en peso) que la parte insoluble en xileno.

Visto de forma alternativa, la viscosidad intrínseca (VI) de la parte XS del polímero como un todo es mayor que la viscosidad intrínseca (VI) del componente de matriz.

35 El valor de VI de la fase XS dividido entre VI de la fase insoluble en xileno (XI) es preferentemente mayor de 1 a 5, tal como VI(XS)/VI(XI) de 1.1 a 4.

40 Visto de forma alternativa, la VI de la parte XS del polímero como un todo/la VI de la fase de matriz es de 1 a 5, tal como de 1,1 a 4 dl/g.

La VI actual de la fracción de XS puede estar dentro del intervalo de 1 a 5 dl/g, tal como de 1 a 4 dl/g, preferentemente de 1,5 a 3,5 dl/g.

45 Preferentemente, cuando la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de dicho copolímero de etileno y propileno heterofásico es mayor que la viscosidad intrínseca de la fracción insoluble en xileno de dicho copolímero, entonces la diferencia es de al menos 0,2 dl/g, tal como de al menos 0,5 dl/g.

La VI del polímero como un todo puede ser de 0,9 a 3 dl/g, preferentemente dentro del intervalo de 1,0 a 2,5 dl/g.

50 El módulo de tensión de los polímeros heterofásicos de la invención puede ser de al menos 700 MPa, tal como al menos 800 MPa.

55 Es una característica de la invención que las propiedades de impacto de polímero heterofásico sean excelentes. Las propiedades de impacto, medidas por medio de resistencia al impacto instrumentado por Charpy a 23 °C son preferentemente de 35 kJ/m² o más, tal como de 40 kJ/m² o más. A -19 °C los valores son de 8 kJ/m² o más. Algunos valores marcadamente elevados de Charly a baja temperatura se presentan en los ejemplos de los inventores, tal como de 30 kJ/m² o más a -19 °C.

60 Los polímeros de la invención tienen temperaturas de transición de frágil a dúctil excelentes (BDTT) a una temperatura de 10 °C o menos, tal como 5 °C o menos, más preferentemente 0 °C o menos., determinadas a partir de la resistencia a impacto instrumentada por Charpy de acuerdo con ISO 179-2:2000.

Los valores de estiramiento hasta rotura pueden ser de 300 % o más, tal como de 320 % o más.

65 El punto de fusión Tm de los polímeros de la invención puede ser de 148 °C o más, tal como de 148 ° a 155 °C.

La fracción soluble en xileno del polímero de la invención puede tener un Mw de 80.000 a 250.000, tal como de 100.000 a 200.000. La fracción XS puede tener un Mw/N de 2 a 4.

Aplicaciones

5 Los polímeros de la invención son útiles en la fabricación de una diversidad de artículos finales tales como películas (coladas, sopladas o BOPP (PP bi-orientado), artículos moldeados (por ejemplo, moldeados por inyección, moldeados por soplado, artículos rotomoldeados), revestimientos por extrusión y similares. Preferentemente, los polímeros preparados mediante el proceso de la invención se usan en aplicaciones de envasado y automoción. El envasado de interés incluye bolsas de altas prestaciones, películas higiénicas, películas de laminado, y películas para envases blandos.

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

15 La invención ahora se ilustra haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y figuras. Las Figuras 1 y 2 muestran actividad GP2 como función de C2(XS) para los ejemplos de la invención y determinados ejemplos comparativos. La Figura 3 muestra el impacto de Charly para materiales heterofásicos preparados con los catalizadores de la invención.

Ejemplos:

Métodos de medición

25 Análisis de ICP (para Al, B, P) El análisis elemental del catalizador se llevó a cabo tomando una muestra sólida de masa, m. El catalizador se desactivó sustituyendo las condiciones de almacenamiento inertes por aire ambiental, en primer lugar de forma pasiva a través de una aguja y de forma activa aplicando vacío tres veces al recipiente de toma de muestras. Se disolvieron las muestras hasta un volumen V en primer lugar enfriando sobre hielo seco al tiempo que se añadió agua recién desionizada (5 % de V) y ácido nítrico (HNO₃, 65 %, 5 % de V). Se transfirieron las muestras por completo a matraces volumétricos usando agua desionizada y aclarando los recipientes de toma de muestra. Se añadió ácido fluorhídrico (HF, 40 %, 3 % de V) a los matraces volumétricos y se obtuvo el volumen V por medio de adición del agua recién desionizada. Se dejaron estabilizar las soluciones de muestra preparadas durante dos horas.

35 Se llevó a cabo el análisis a temperatura ambiente usando un Espectrómetro de Emisión Óptica - Plasma con Acoplamiento Inductivo Thermo Elemental iCAP 6300 (ICP-OES) que se calibró usando un blanco (una solución de HNO₃ de 5 %, HF de 5 % en agua desionizada), 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 HNO₃ de 5 %, HF de 3 % en agua desionizada.

40 Inmediatamente antes del análisis se "volvió a calcular a pendiente" de la calibración usando el blanco y 100 ppm de Al, 50 ppm de B, patrón de P, y se llevó a cabo el análisis de una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 5 ppm de B, P en solución de HNO₃ de 5 %, HF de 3 % en agua DI) para confirmar el nuevo cálculo de la pendiente. La muestra de control de calidad también se analiza cada 5 muestras y al final de la configuración de análisis programada.

45 Se controló el contenido de boro usando una línea de 249,773 nm y el contenido de fósforo usando líneas de 177,495 nm y 178,284 nm. Se controló el contenido de aluminio por medio de una línea de 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP estuvo entre 0-10 ppm (calibrado únicamente hasta 100 ppm) y por medio de la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al por encima de 10 ppm.

50 Se controló el contenido de hafnio usando líneas de 282,022 nm y 339,980 nm y el contenido de circonio para una línea de 339,198 nm.

Los valores presentados son una media de tres alícuotas sucesivas tomadas a partir de la misma muestra y relacionadas de nuevo con el catalizador original por medio de introducción de la masa original de la muestra, m, y el volumen de dilución, V, en el soporte lógico.

Análisis DSC

60 Se determinaron el punto de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) en un instrumento DSC200 TA, colocando una muestra polimérica de 5-7 mg, en un recipiente de aluminio DSC cerrado, calentando la muestra de -10 °C a 210 °C a 10 °C/min, manteniendo durante 5 minutos a 210 °C, enfriando desde 210 °C hasta -10 °C, manteniendo durante 5 minutos a -10 °C, calentando desde -10 °C a 210 °C a 10 °C/min. El valor de T_m presentado es el máximo de la curva procedente del segundo calentamiento y T_c es el máximo de la curva de la detección de enfriamiento.

65 Caudal en Masa Fundida

Se determinar el caudal en masa fundida (MFR) de acuerdo con ISO 1133 y viene indicado en g/10 min. El MFR es un indicativo de la fluidez, y además de la aptitud de procesado, del polímero. Cuanto más elevado sea el caudal en masa fundida, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 230 °C y se puede determinar a cargas diferentes tales como 2,16 kg (MFR2) o 21,6 kg (MFR21).

El MFR de la fracción XS también se puede calcular a partir de la viscosidad intrínseca (VI) de dicha fracción usando las correlaciones definidas en C. Grein, M. Gahleitner, B. Knogler & S. Nestelberger, Melt viscosity effects in Ethylene-Propylene Copolymers, Rheol.Acta, 46 (2007) 1083-1089. A partir del MFR del polímero total y el MFR de la fracción de XS, se puede calcular el MFR del componente de matriz de un copolímero de impacto usando una regla de mezcla logarítmica, es decir, asumiendo la validez de la siguiente ecuación:

$$MFR(Total) = 10^{(1-w(EPR)) \log_{10}(MFR(Matriz)) + w(EPR) \log_{10}(MFR(XCS))}$$

siendo w(EPR) la fracción en peso de la fase elastomérica, aproximada por la fracción en peso del componente XS.

GPC: Medias de peso molecular, Distribución de peso molecular, e índice de polidispersidad (M_n , M_w , M_w/M_n)

Medias de peso molecular, (M_w , M_n), Distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrito por medio del índice de polidispersidad, Se determinaron $PDI = M_w/M_n$ (en la que M_n es el peso molecular medio en número y M_w es el peso molecular medio en peso) por medio de Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC) de acuerdo con ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con un detector de índice de refracción diferencial y viscosímetro en continuo con 2 columnas GMHXL-HT and 1x G7000HXL-HT TSK-gel de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di terc-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. Se calibró el conjunto de columna usando calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con patrones de poliestireno (PS) de amplitud de MWD de al menos 15, dentro del intervalo de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son como para ASTM D 6474-99. Se prepararon todas las muestra por medio de disolución de 0,5-4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (mismo que la fase móvil) y manteniendo durante un máximo de 3 horas a 160 °C máximo, con agitación suave continua antes de la introducción de la muestra en el instrumento de GPC.

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

Resistencia al Impacto en Probeta Entallada de Charpy

Se determinó la resistencia al impacto de Charpy de acuerdo con ISO 179-1eA:2000 en muestras en probeta entallada en V de 80x10x4 mm³ a 23 °C (resistencia el impacto de Charpy (23°C)) y -20 °C (resistencia al impacto de Charpy(-20°C)). Se usó una velocidad de impacto convencional de 2,9 m/s.

Se cortaron las muestras de ensayo de forma que tuvieran una dimensión de 80x10x4 mm³ a partir de la parte central de muestras de ensayo de multibarra ISO preparadas por medio de moldeo por inyección en continuo con ISO 1873-2.

Temperatura de transición frágil-a-dúctil

La determinación de la temperatura de transición frágil-a-dúctil (BDTT) se basa en los valores de a(cN) determinados a partir de resistencia al impacto de Charpy instrumentada de acuerdo con ISO 179-2:2000 en una muestra de ensayo en probeta entallada con forma de V con una geometría de 80x10x4 mm³ como se requiere en ISO 179-1eA.

Se determinan los valores a(CN) en intervalos de 3 °C desde -40 °C hasta +41 °C con una velocidad de impacto de 1,5 m/s y se representan con la temperatura, calculando el valor de BDTT como el valor medio del incremento de etapa. Para una descripción detallada de la determinación de BDTT se hace referencia a Grein, C. et al, Impact Modified Isotactic Polypropylene with Controlled Rubber Intrinsic Viscosities: Some New Aspects About Morphology and Fracture, J Appl Polymer Sci, 87 (2003), 1702-1712.

Módulo de Tracción y estiramiento hasta rotura

Se determinaron las propiedades de tracción de acuerdo con ISO 527-2 (velocidad de cabecera transversal = 50 mm/min; 23 °C) usando muestras de ensayo moldeadas por inyección como se describe en EN ISO 1873-2 (muestra de ensayo ISO-5A, espesor de 4 mm).

Contenido de etileno (FTIR C2)

Se midió el contenido de etileno con espectroscopia de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) calibrada para los

5 resultados obtenidos por medio de espectroscopia de RMN 13C usando un método con cuentas para la inserción de propeno regio-irregular. Cuando se mide el contenido de etileno en polipropileno, se prepara una película fina de muestra (espesor de aproximadamente 0,220 a 0,250 mm) mediante prensado en caliente a 230 °C (precalentamiento de 5 minutos, prensa de 1 min., enfriamiento (agua fría) 5 minutos) usando una prensa de Graseby Specac. Se registró el espectro FTIR de la muestra de forma inmediata con un espectrómetro de Nicolet Protégé 460 de 4000 a 400 cm⁻¹, resolución de 4 cm⁻¹, barridos 64. Se evaluaron el área del pico de absorción a 733 cm⁻¹ (línea base de 700 cm⁻¹ a 760 cm⁻¹) y la altura del pico de referencia a 809 cm⁻¹ (línea base de 780 cm⁻¹ a 880 cm⁻¹). Se calcularon los resultados usando la fórmula siguiente

$$E_{tot} = a \times A/R + b$$

10 en la que

A = área del pico de absorción a 733 cm⁻¹
 R = altura del pico de referencia a 809 cm⁻¹
 Etot = contenido de C2 (% en peso)

15 a, b son constantes de calibración determinadas por medio de patrones de calibración múltiple de contenido de etileno conocido como se determina por medio de espectroscopia de RMN 13C para A/R.

El resultado se presentó como al media de dos mediciones.

20 Determinación de la fracción soluble en xileno (XS):

La fracción soluble en xileno (XS) tal y como se describe en la presente invención se determina de acuerdo con ISO 16152 como se muestra a continuación: Se disolvieron 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135 °C bajo agitación. Después de 30 minutos, se permitió el enfriamiento de la solución durante 15 minutos a temperatura ambiente y después se permitió la deposición durante 30 minutos a 25 ± 0,5 °C. Se filtró la solución con papel de filtro en dos matraces de 100 ml. Se evaporó la solución procedente del primer recipiente de 100 ml en flujo de nitrógeno y el residuo se secó a vacío a 90 °C hasta peso constante. Después se puede determinar la fracción soluble en xileno (porcentaje) como se muestra a continuación:

$$30 \quad XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

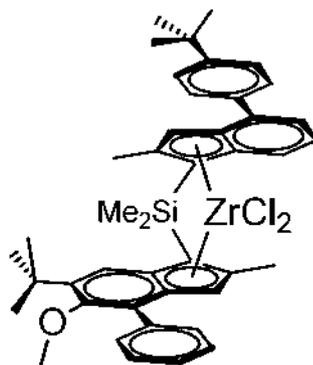
en la que m₀ designa la cantidad final de polímero inicial (gramos), m₁ define el peso del residuo (gramos), v₀ define el volumen inicial (mililitros) y v₁ define el volumen de la muestra analizada (mililitros).

35 Se mide la viscosidad intrínseca de acuerdo con DIN ISO 1628/1 y 3, Octubre 1999 (en Decalina a 135 °C). El valor de viscosidad intrínseca (VI) aumenta con el peso molecular del polímero.

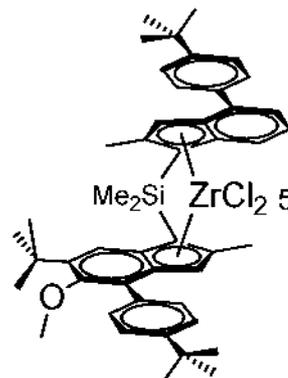
Síntesis de Metaloceno:

40 Catalizador

Se han sintetizado los metalocenos MC1 dicloruro de (rac-anti-dimetilsilandiil(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-terc-butil-indenil)(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)indenil)circonio) y MC2 dicloruro de (rac-anti-dimetilsilandiil(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-5-metoxi-6-terc-butil-indenil)(2-metil-4-(4-terc-butil-fenil)indenil)circonio) como se describe en el documento WO2013/007650.



MC1



MC2

Se usaron MAO Chemura (30 % en peso en tolueno) o Albermale (30 % en peso en tolueno) tal y como se recibieron.

Tensioactivo: se usó la mezcla de ésteres de acrilato de perfluoroalquiletilo (CAS 65605-70-1) como tensioactivo adquirida en Cytonix Corporation o Wilshire Technologies, secada sobre tamices moleculares activados (2 veces) y desgasificada por medio de borboteo de argón antes de su uso.

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

Se adquirió trifenilcarbeniotetraquis (pentafluorofenil)borato (nombre corto tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo (CAS 136040-19-2) en Acros y se usó tal y como se recibió.

10

Síntesis de Catalizador: Cat Comp 1 y Cat Comp 2

- 15 Dentro de una caja de manipulación con guantes, se mezclaron 80,0 µl de tensioactivo desgasificado y seco con 2 ml de solución de MAO en una botella con tapón y se dejó reaccionar durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 58,7 mg de MC1 (0,076 mmol) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con tapón y se dejó en agitación en el interior de la caja de manipulación con guantes.

- 20 Después de 60 minutos, Se añadieron sucesivamente 1 ml de solución de tensioactivo y 4 ml de solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio de emulsionado de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador de cabecera (velocidad de agitación = 600 rpm). Se formó una emulsión roja de forma inmediata y se agitó durante 15 minutos a -10 °C/600 rpm. Después se transfirió la emulsión por medio de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que la transferencia fue completa, después se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. Se dejó depositar el catalizador sobre la parte superior de PFC y transcurridos 35 minutos se sometió el disolvente a sifonado. Se secó el catalizador restante durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón.

25

Cat Comp. 1: Se recogieron 0,60 g de un catalizador sólido rojo.

Cat Comp. 2: Se recogieron 0,81 g de un catalizador sólido rojo.

- 30 Catalizador 3 (de la invención)

- 35 Dentro de una caja de manipulación con guantes, se mezclaron 58,7 mg de MC1 (0,076 mmol) con 4 ml de solución de MAO en una botella con tapón y se agitó la solución durante 60 minutos y después se añadieron 129,1 mg de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo. Se dejó reaccionar la mezcla durante la noche a temperatura ambiente dentro de la caja de manipulación con guantes. Después, en otra botella con tapón, se mezclaron 80 µl de un tensioactivo desgasificado y seco con 2 ml de MAO. Se dejaron las soluciones en agitación durante la noche.

- 40 Al día siguiente, se añadieron sucesivamente 4 ml de solución de MAO-metaloceno-borato y 1 ml de solución de tensioactivo-MAO en un reactor de vidrio de emulsionado de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador de cabecera (velocidad de agitación = 600 rpm). Se formó una emulsión roja de forma inmediata y se agitó durante 15 minutos a -10 °C/600 rpm. Se transfirió después la emulsión por medio de un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C y se agitó a 600 rpm hasta completar la transferencia. Después se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. Se dejó depositar el catalizador sobre la parte superior de PFC y transcurridos 35 minutos se sometió el disolvente a sifonado. Se secó el catalizador restante durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,66 g (cat 3) de un catalizador sólido rojo.

45

Comp. Catalizador 4

- 50 Dentro de una caja de manipulación con guantes, se mezclaron 54 µl de tensioactivo desgasificado y seco con 2 ml de solución de MAO en una botella con tapón y se dejó reaccionar durante la noche. Al día siguiente, se disolvieron 44,50 mg de MC2 (0,051 mmol) con 4 ml de la solución de MAO en otra botella con tapón y se dejó en agitación en el interior de la caja de manipulación con guantes.

- 55 Después de 60 minutos, se añadieron sucesivamente 1 ml de solución de tensioactivo y 4 ml de solución de MAO-metaloceno en un reactor de vidrio de emulsionado de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador de cabecera (velocidad de agitación = 600 rpm). Se formó una emulsión roja de forma inmediata y se agitó durante 15 minutos a -10 °C/600 rpm. Después se transfirió la emulsión por medio de un tubo de teflón de 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C, y se agitó a 600 rpm hasta que la transferencia fue completa, después se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. Se dejó depositar el catalizador sobre la parte superior de PFC y transcurridos 35 minutos se sometió el disolvente a sifonado. Se secó el catalizador restante durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 1,0 g (cat 4) de un catalizador sólido rojo.

60

Catalizador 5 (de la invención)

- 65 Dentro de una caja de manipulación con guantes, se mezclaron 44,50 mg de MC2 (0,051 mmol) con 4 ml de solución

de MAO en una botella con tapón y se agitó la solución durante 60 minutos y después se añadieron 84,70 mg de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tritilo. Se dejó reaccionar la mezcla durante la noche a temperatura ambiente dentro de la caja de manipulación con guantes. Después, en otra botella con tapón, se mezclaron 80 µl de un tensioactivo desgasificado y seco con 2 ml de MAO. Se dejaron las soluciones en agitación durante la noche.

Al día siguiente, se añadieron sucesivamente 4 ml de solución de MAO-metaloceno-borato y 1 ml de solución de tensioactivo-MAO en un reactor de vidrio de emulsionado de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10 °C y equipado con un agitador de cabecera (velocidad de agitación = 600 rpm). Se formó una emulsión roja de forma inmediata y se agitó durante 15 minutos a -10 °C/600 rpm. Se transfirió después la emulsión por medio de un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90 °C y se agitó a 600 rpm hasta completar la transferencia. Después se redujo la velocidad a 300 rpm. Después de 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se apagó el agitador. Se dejó depositar el catalizador sobre la parte superior de PFC y transcurridos 35 minutos se sometió el disolvente a sifonado. Se secó el catalizador restante durante 2 horas a 50 °C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,48 g (cat 4) de un catalizador sólido rojo.

Prepolimerización

Se sometieron a pre-polimerización los catalizadores de acuerdo con el siguiente procedimiento: Se llevaron a cabo experimentos de pre-polimerización fuera de línea en un reactor de presión de 125 ml equipado con líneas de alimentación de gas y un agitador de cabecera. Se introdujeron perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (15 cm³) desgasificado y seco y la cantidad deseada del catalizador (Tabla 1) objeto de pre-polimerización en el reactor, dentro de una caja de manipulación con guantes y se selló el reactor. Después se sacó el reactor de la caja de manipulación con guantes y se colocó dentro de un baño de agua enfriada mantenido a 25 °C. Se conectaron después el agitador de cabecera y las líneas de alimentación y se ajustó la velocidad de agitación a 450 rpm. Se comenzó el experimento por medio de apertura de la alimentación de propileno al interior del reactor. La alimentación de propileno se dejó abierta y se compensó el consumo de monómero manteniendo la presión total del reactor en un valor constante (aproximadamente 5 barg). Se continuó el experimento durante el tiempo de polimerización (Tabla 1) suficiente para alcanzar el grado de polimerización deseado (DP 1,5 - 4,0, Tabla 1). Después se introdujo de nuevo el reactor en la caja de manipulación con guantes antes de la apertura y se vertió el contenido en un recipiente de vidrio. Se evaporó el perfluoro-1,3-dimetilciclohexano hasta peso constante del catalizador pre-polimerizado (rendimiento). La Tabla 1a/b proporciona las propiedades del catalizador.

Tabla 1a

Catalizador Nombre	Metaloceno Complejo	Relación molar Al/Zr	Relación molar B/Zr	Contenido de MC en el catalizador prepolimerizado (% en peso)
Cat Comp. 1	MC1	242		1,24
Cat Comp. 2	MC1	250		1,12
Cat. 3	MC1	287	1,8	1,23
Cat Comp. 4	MC2	440		0,65
Cat. 5	MC2	401	1,8	0,78

Tabla 1b

Catalizador	Tiempo de prepol/minutos	Rendimiento de prepol cat/g	Cantidad de cata no prepolimerizado/mg	Grado de prepol (DP) g/g
Cat Comp. 1	14	2,33	557	3,2
Catalizador	Tiempo de prepol/minutos	Rendimiento de prepol cat/g	Cantidad de cata no prepolimerizado/mg	Grado de prepol (DP) g/g
Cat Comp. 2	17	3,59	802	3,5
Cat. 3	18	2,14	593	2,6
Cat Comp. 4	18	2,90	605	3,8
Cat. 5	22	1,83	415	3,4

Ejemplos de polimerización: etapa-3 homopolimerización de propileno en bloques, homopolimerización en fase gas, copolimerización en fase gas

Etapa 1: Homopolimerización de propileno en bloques

Se llenó un autoclave agitado (agitador de doble hélice) con un volumen de 21,2 dm³ que contenía 0,2 barg de propileno, con 3,97 kg adicionales de propileno más una determinada cantidad de H₂, si fuese necesario. Tras añadir 0,73 mmol de trietilaluminio (Aldrich, solución 1 molar en n-hexano) usando una corriente de 250 g de propileno, se agitó la solución a 20 °C y 250 rpm durante 20 minutos. Después, se inyectó el catalizador como se describe a continuación. Se introdujo el catalizador pre-polimerizado sólido (tipo, cantidad y grado de polimerización como se lista en las tablas) en un vial de acero inoxidable de 5 ml dentro de la caja de manipulación con guantes, se unió el vial al autoclave, después se añadió un segundo vial de 5 ml que contenía 4 ml de n-hexano y se presurizó con 10 bares de N₂ a la parte superior, se abrió la válvula entre los dos viales y se puso en contacto el catalizador sólido con hexano bajo presión de N₂ durante 2 s, posteriormente se lavó en el interior del reactor con 250 g de propileno. Se aumentó la

5 velocidad de agitación a 250 rpm y se llevó a cabo la pre-polimerización durante 10 min a 20 °C. Al final de la etapa de prepolimerización, se aumentó la velocidad de agitación a 350 rpm y se aumentó la temperatura de polimerización a 80 °C. Cuando la temperatura interna del reactor alcanzó 71 °C, se añadió la cantidad escogida de H₂ con un flujo definido por medio de un controlado de flujo másico térmico. Se mantuvo la temperatura del reactor en un valor constante durante toda la polimerización. Se midió el tiempo de polimerización comenzando cuando la temperatura fue de 2 °C por debajo de la temperatura de polimerización ajustada.

Etapa 2: Homopolimerización de propileno en fase gas (GP1)

10 Una vez concluida la etapa de bloques, se ajustó la velocidad del agitador a 50 rpm y se redujo la presión del reactor a 0,5 bar por debajo de la presión establecida por medio de purga. Posteriormente, se ajustó la velocidad del reactor en 250 rpm*, la temperatura del reactor en 80 °C y se dosificó la cantidad escogida de H₂ por medio de un controlador de flujo másico térmico (MFC). Después, se mantuvieron constantes la P y T del reactor por medio de alimentación de propileno vía MFC hasta alcanzar la división deseada.

15 Etapa 3: Copolimerización de propileno en fase gas (GP2)

20 Una vez concluida GP1, se redujo la velocidad a 50 rpm. La presión del reactor alcanzó 0,3 bar por medio de purga, se ajustó la temperatura y el dispositivo de control en 70 °C. Después, se llenó el reactor con 200 g de propileno a un flujo de 70 g/minutos y se lavó de nuevo hasta 0,3 barg.

25 Posteriormente, se ajustó la velocidad del reactor en 250 rpm*. A continuación, se llenó el reactor con la relación de monómero C₃/C₂ escogida (alimentación de transición). La relación de C₃/C₂ en la transición depende de la relación relativa de reactividad de los dos comonómeros ($R(C_2/C_3)$), específica para cada sistema de catalizador. La velocidad del llenado del reactor durante la transición vino limitada por el flujo máximo de los controladores de flujo de gas. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 69 °C y la presión del reactor alcanzó el valor establecido, se modificó la composición de la mezcla de C₃/C₂ de alimentación hasta la composición de copolímero deseada y se mantuvieron la temperatura y la presión en un valor constante con tal de que se hubiera consumido una cantidad fija de mezcla de gas C₃/C₂ para alcanzar la división de caucho deseada. Se detuvo la reacción ajustando la velocidad del agitador en 20 rpm, enfriando el reactor a 30 °C y lavando los componentes volátiles.

30 Tras lavar el reactor dos veces con N₂ y un ciclo de vacío/N₂, se sacó el producto y se secó durante la noche en una campana extractora. Se estabilizaron 100 g del polímero con Ionol al 0,2 % en peso y se 0,1 % en peso de Sandostab PEPQ (disuelto en acetona) y se secó durante la noche en una campana 2 horas más en un horno de secado a vacío a 60 °C.

35 Resultados

40 Las condiciones de polimerización se resumen en la tabla 2.

Los resultados del análisis de polímero se muestran en la tabla 3 y 4.

45 Las diferencias de actividad GP2 para el Cat Comp 1 y Cat 3 se pueden apreciar en la Figura 1 (presión de GP2 20 bar-g) y Figura 2 (presión de GP2 25 bar-g).

50 Los resultados de la caracterización físico-mecánica se muestran en la tabla 4, y las curvas de ensayo instrumentado de Charpy se comparan en la Figura 3. A partir de estos resultados se puede ver que no solo el catalizador modificado con borato es más activo en la fase gas, sino que también proporciona materiales heterofásicos con propiedades de impacto mejoradas.

CATALIZADOR	PRE POLY	ETAPA DE BLOQUES, hPP, 80 °C						GP1, hPP, 80 °C				GP2 (C2/C3) a 70°C, sin H2							
		H2 total en la etapa de bloques	Min	kgPP /gcat /h	Actividad en bloque	kgPP /gcat /h	Actividad + GP1	P total med.	H2 en GP	Tiempo de residencia en GP1	kgPP /gcat /h	Actividad en GP1	P total (med)	Tiempo de residencia en GP2	kgPP g /cat h	Actividad en GP2	Bloque de división	División GP1	División GP2
Ejemplo		NL.																	
1-C*		0	30	50,0	22,9	30	1,48	69	12,5	25	207	4,0	47	27	26				
2-C		0	20	48,0	27,2	30	1,48	42	19,4	25	108	7,8	37	31	32				
3-C		0	20	47,3	25,1	30	1,48	41	17,8	20	183	5,6	35	27	38				
4-C		0	20	41,0	20,8	25	1,10	48	12,4	20	171	3,4	41	30	29				
5-1**	Catalizador	NL.																	
6-1	Cat. 3	0	30	32,8	28,3	30	1,48	42	26,3	25	74	15,6	30	34	36				
7-1	Cat. 3	0	30	25,1	30,8	30	1,48	42	30,1	25	80	15,6	23	39	38				
8-1	Cat. 3	0	30	34,7	30,9	30	1,48	42	29,3	25	74	14,0	31	37	31				
9-1	Cat. 3	0	30	23,2	28,5	30	1,48	44	29,6	25	100	15,6	20	37	44				
10-1	Cat. 3	0	30	23,8	22,8	25	1,10	46	22,1	20	52	18,5	27	38	36				
11-C	Cat Comp. 4	0,1	20	61,1	18,3	25	1,10	108	10,4	20	151	3,5	43	39	18				
12-1	Cat. 5	0,1	30	49,9	31,5	25	1,10	51	20,7	20	87	12,9	41	29	31				
13-1	Cat. 5	0,1	30	48,2	29,8	25	1,10	52	19,1	20	107	10,8	40	28	32				

* = Ejemplo comparativo, ** = ejemplo de la invención

Tabla 2

Tabla 3

Ejemplo	Catalizador	Matriz MFR (estimado)	MFR2.16 Completo	Bloque densidad	IV Matriz (calc.)	XS % en peso	Tc °C	Tm °C	IV (XS) dl/g	VI(XS)/VI(Matriz)	C2(XS) de IR(XS) % en peso	PDI		
												Mn	Mw	PDI
1-C	Cat Comp 1		19,5	0,38		29,3	112,9	148,6	1,99		21,8	86000	207000	2,4
2-C	Cat Comp 1	35	5,7	0,39	1,37	35,5	112,5	148,7	2,65	1,93	65,1	100000	240000	2,4
3-C	Cat Comp 1	35	18,4	0,36	1,37	43,4	112,9	148,2	1,69	1,23	29,2	70000	165000	2,4
4-C	Cat Comp 2		19,6	0,32		27,7	113,3	147,9	1,79		21,6	82000	191000	2,3
5-1	Cat. 3		17,3	0,32		37,2	115,0	153,9	1,64		21,3			
6-1	Cat. 3		16,4	0,33		32,1	115,6	154,0	1,46		30,9			
7-1	Cat. 3	35	8	0,31	1,37	32,5	116,3	153,8	2,11	1,54	65,9	76000	194000	2,6
8-1	Cat. 3	35	14,3	0,35	1,37	40,8	115,0	152,8	1,58	1,15	33,6	63000	153000	2,4
9-1	Cat. 3		24,7	0,35		38,4	114,1	151,8	1,30		22,5	54000	119000	2,2
10-1	Cat. 3		32,3	0,37		36,3	114,3	152,1	1,20		33,4	47000	105000	2,2
11-C	Cat Comp 4		18,5	0,39		22,8	111,6	150,2	2,14		23,8			
12-1	Cat. 5		18,7	0,42		31,7	112,2	151,8	1,79		20,6	77000	173000	2,2
13-1	Cat. 5		19	0,41		34,5	113,9	152,8	1,69		40,4	67000	147000	2,2

Tabla 4

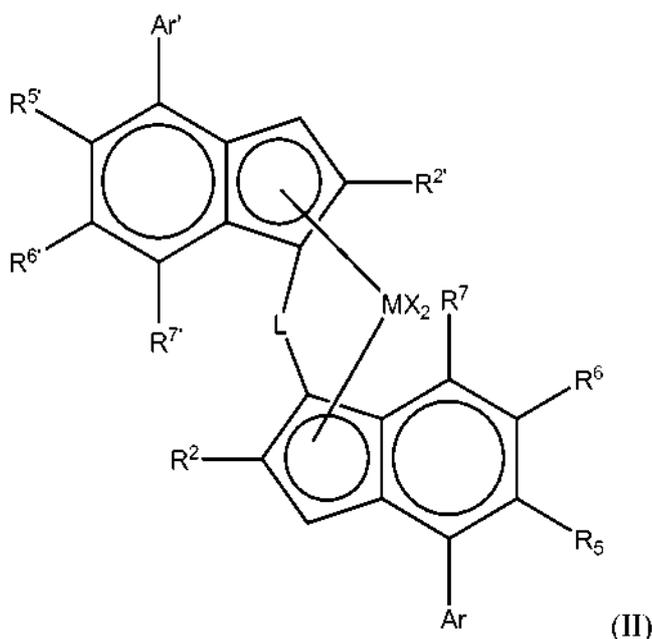
Experimento N.º	Catalizador	BDT flex °C	cN		Módulo de Tracción Mpa	Estiramiento hasta rotura %
			-19 °C	23 °C		
			kj/m2 a 1,5m/s			
2-C	Cat Comp. 1	5	9,7	48,9	963	234
3-C	Cat Comp. 1	-7	10,5	46,0	946	
7-1	Cat. 3	-1	9,5	52,9	1049	384
8-1	Cat. 3	-31	48,3	51,6	847	341

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de un copolímero de propileno, preferentemente un copolímero de propileno heterofásico, en un proceso de polimerización de multi-etapa en presencia de un catalizador de sitio único, comprendiendo dicho proceso:
- 10 (I) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerizar propileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa olefina C2-10; y posteriormente
 (II) en una etapa de polimerización de gas, polimerizar propileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa olefina C2-10, en presencia de un catalizador y un polímero de la etapa (I);
 (III) en una segunda etapa de polimerización de gas, polimerizar propileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10 en presencia del catalizador y el polímero de la etapa (II);
- 15 en el que dicho catalizador comprende
- (i) un complejo de metaloceno de un metal del grupo (IV), comprendiendo dicho metaloceno al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo;
 (ii) un cocatalizador basado en boro; y
 (iii) un cocatalizador de aluminóxano;
- 20 estando dicho catalizador en forma sólida, preferentemente en forma de partículas sólidas, y estando libre de un portador externo.
- 25 2. Un proceso para la preparación de un copolímero de propileno, preferentemente un copolímero de propileno heterofásico en un proceso de polimerización de multi-etapa en presencia de un catalizador de sitio único, comprendiendo dicho proceso:
- 30 (Ia) prepolimerizar un catalizador de sitio único en presencia de propileno;
 (Ib) en una etapa de polimerización en suspensión, polimerizar propileno y opcionalmente un comonómero de alfa olefina C2-10 con el catalizador prepolimerizado de la etapa (Ia); y posteriormente
 (II) en una etapa de polimerización de gas, polimerizar propileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa olefina C2-10 en presencia de un catalizador y un polímero procedente de la etapa (Ib);
 (III) en una segunda etapa de polimerización de gas, polimerizar propileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C2-10 en presencia del catalizador y el polímero de la etapa (II);
- 35 en la que dicho catalizador comprende
- (i) un complejo de metaloceno de un metal del grupo (IV), comprendiendo dicho metaloceno al menos dos ligandos de tipo ciclopentadienilo;
 (ii) un cocatalizador basado en boro; y
 (iii) un cocatalizador de aluminóxano;
- 40 estando dicho catalizador en forma sólida, preferentemente en forma de partículas sólidas, y estando libre de un portador externo.
- 45 3. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que la división de la fase gas con respecto a la fase de suspensión es de al menos 50: 50 % en peso, preferentemente al menos 60:40 % en peso.
- 50 4. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el cocatalizador basado en boro es un cocatalizador de borato.
- 55 5. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el catalizador sólido se obtiene por medio de un proceso en el que
- (a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, comprendiendo dicho sistema de emulsión líquido/líquido una solución de componentes de catalizador (i) a (iii) dispersada en un disolvente para formar gotas dispersadas; y
 (b) se forman partículas sólidas por medio de solidificación de dichas gotas dispersadas.
- 60 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 con uno o más comonómeros de alfa-olefina C₃-C₁₀.
- 65 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la prepolimerización del catalizador se lleva a cabo usando propileno.
8. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la etapa (I) o (Ib) es una etapa de masa de

suspensión.

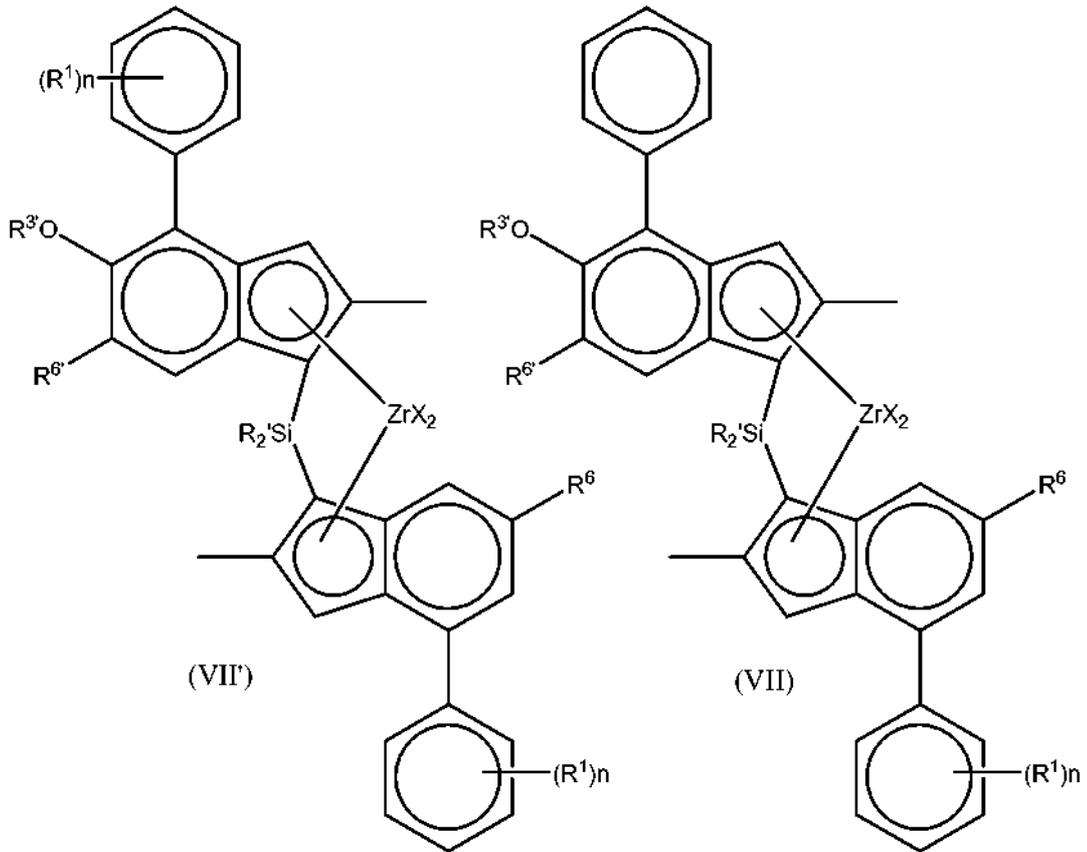
9. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que la relación en moles de boro con respecto al ion de metal de transición del metaloceno en el catalizador puede estar dentro del intervalo de 1:10 a 10:1.
10. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la relación de A1 en el aluminoxano con respecto al ion metálico del metaloceno puede estar dentro del intervalo de 1:1 a 1200:1 mol/mol, preferentemente de 10:1 a 500:1, especialmente de 100:1 a 300:1 mol/mol.
11. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que la temperatura de polimerización de la etapas (I) o (Ib) está por encima de 70 °C.
12. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el complejo es de fórmula (II):



15 en la que

- M es circonio o hafnio;
- cada X es un ligando sigma;
- L es un puente divalente seleccionado entre -R'₂C-, -R'₂C-CR'₂-, -R'₂Si-, -R'₂Si-SiR'₂-, -R'₂Ge-, en donde cada R' es independientemente un átomo de hidrógeno, hidrocarbilo-C₁-C₂₀, tri(alquil-C₁-C₂₀)sililo, arilo-C₆-C₂₀, arilalquilo-C₇-C₂₀ o alquilarilo-C₇-C₂₀,
- R² y R^{2'} son cada uno independientemente un radical hidrocarbilo C₁₋₂₀ que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16;
- R⁵ y R^{5'} son cada uno independientemente hidrógeno, 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;
- R⁶ y R^{6'} son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 14-16; o
- R⁵ y R⁶ tomados juntos pueden formar un anillo de carbono saturado o insaturado de 5 o 6 miembros condensado al anillo de 6 miembros del grupo indenilo; o
- R^{5'} y R^{6'} tomados juntos pueden formar un anillo de carbono saturado o insaturado de 5 o 6 miembros condensado al anillo de 6 miembros del grupo indenilo;
- R⁷ y R^{7'} son cada uno 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 de 5 o 6 miembros con el grupo Ar, estando dicho anillo opcionalmente sustituido a su vez con uno a cinco grupos R⁴; y
- cada R⁴ es independientemente un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀.

13. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el complejo es de fórmula (VII) o (VII'):



5 en la que cada X es un ligando sigma, preferentemente cada X es independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi-C₁₋₆, alquilo-C₁₋₆, fenilo o grupo bencilo;
 R' 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;
 R⁶ es un grupo alquilo C₃₋₈ o grupo arilo C₆₋₁₀;
 10 R³ es un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con uno o más grupos halo; y
 n es independientemente 0, 1 o 2.

14. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la etapa (III) de fase gas produce al menos 30 % en peso del polímero formado.

15

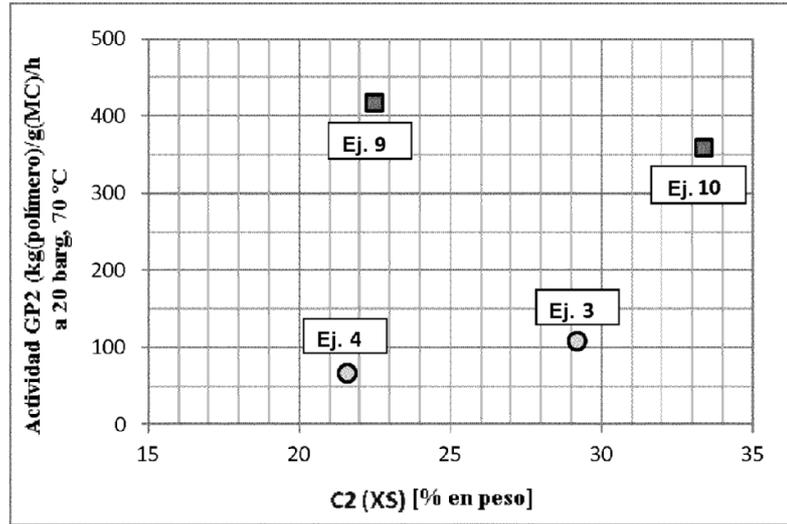


Figura 1: actividad GP2 de Comp Cata 1 y 2 (●) y Cat 3 (■) a 20 bar-g, 70 °C

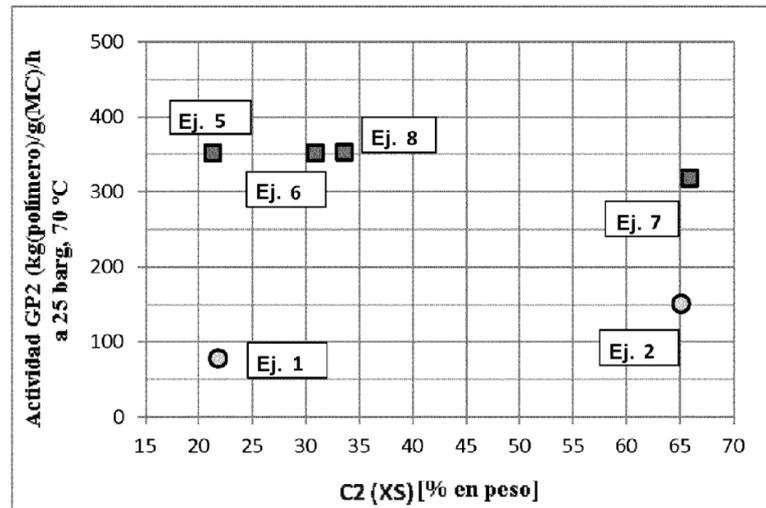


Figura 2: actividad GP2 de Comp Cata 1 (●) y Cat 3 (■) a 25 bar-g, 70 °C

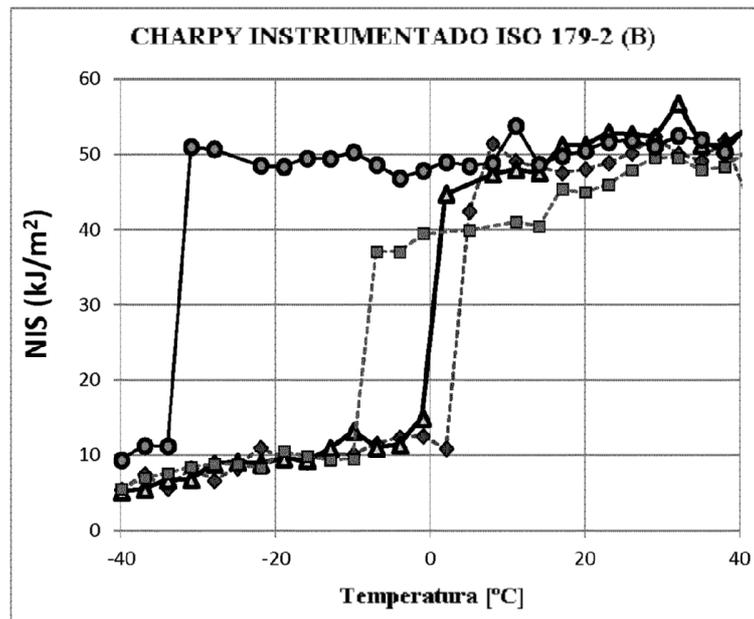


Figura 3: Curvas de Charpy Instrumentado para materiales heterofásicos preparados con Comp Cat 1 (---) ejemplos 2 (◆) y 3 (■) y su análogo modificado de borato Cat 3 (—) ejemplos 7 (▲) y 8 (●)