

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 729**

51 Int. Cl.:

B01J 31/12 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2009 PCT/EP2009/064669**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2010 WO2010052263**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2009 E 09751884 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2355926**

54 Título: **Composición de catalizador sólida**

30 Prioridad:

07.11.2008 EP 08168620

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

26.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAKALA, KIMMO;
MANSNER, ERIK;
DENIFL, PETER;
LEHTINIEMI, ISMO;
KAUHANEN, JYRKI y
HUHTANEN, LAURI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 619 729 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

Composición de catalizador sólida

- 5 Es bien sabido que la gran variedad de diferentes tipos de polímeros se logra mediante procedimientos específicos adaptados. Tales procesos diferentes tienen típicamente diferentes variables y parámetros, incluyendo diferentes monómeros, disolventes, aditivos, condiciones de reacción, sistemas catalizadores y similares. Las propiedades y características de los productos finales dependen a menudo de los componentes utilizados en el proceso y de los parámetros del proceso que se seleccionan, y se ha reconocido que pequeñas modificaciones en tales variables y parámetros pueden crear diferencias significativas no sólo en el producto final, por ejemplo propiedades del polímero, sino también en la eficacia y operabilidad del proceso global, y la productividad del catalizador.
- 10 Como asunto general, la productividad del catalizador debe ser lo más alta posible. Además, para conseguir altas velocidades de salida, deben ser altas la densidad aparente y la fluidez del polímero producido.
- 15 Actualmente, un reactor de suspensión es un tipo de reactor que se utiliza frecuentemente en procesos de polimerización, ya sea solo o en combinación con reactores adicionales, como otros reactores de suspensión o reactores en fase gaseosa. El medio de reacción en un reactor de suspensión es un hidrocarburo ligero saturado (especialmente para la fabricación de polietileno) o un monómero líquido, como el propileno (para la fabricación de polipropileno). Además, se usan comúnmente sistemas de catalizadores heterogéneos en tales procedimientos para evitar los inconvenientes de los procesos homogéneos, como la contaminación del reactor causada por los polímeros obtenidos con baja densidad aparente (material esponjoso).
- 20 Los sistemas catalizadores heterogéneos, de sitio único o de tipo Ziegler-Natta, se usan normalmente en procesos de polimerización de olefinas. Los catalizadores heterogéneos convencionales son sistemas catalizadores sólidos, en los que los componentes catalíticos se soportan o cargan sobre material portador inerte catalíticamente, tales como materiales de soporte orgánicos e inorgánicos, tales como sílice, $MgCl_2$ o material polimérico poroso. La sílice es la más utilizada como material portador con sitio único, por ejemplo catalizadores del tipo metaloceno. Sin embargo, existen problemas que resultan del uso de sistemas catalizadores soportados. Por ejemplo, es difícil obtener una distribución uniforme de los componentes del catalizador en el material portador poroso; y puede producirse lixiviación de los componentes catalizadores del soporte. Dichos inconvenientes conducen a un comportamiento de polimerización insatisfactorio del catalizador y, como resultado, la morfología del producto polimérico así obtenido es también pobre. Además, tales sistemas catalizadores clásicos heterogéneos muestran una actividad de catalizador reducida que es, por supuesto, perjudicial a medida que se incrementa la cantidad de catalizador, lo que a su vez conduce a productos poliméricos contaminados con cantidades bastante altas de residuos de catalizador.
- 25 Para evitar la contaminación de los productos poliméricos con residuos catalíticos, se han desarrollado nuevos sistemas catalizadores que son autoportantes, es decir, que no necesitan material de soporte catalíticamente inerte y que están caracterizados además por una baja porosidad y una baja superficie. Tales nuevos sistemas catalizadores permiten, en principio, aumentar la velocidad de salida de los procesos poliméricos puesto que se puede aumentar la densidad aparente del producto polimerizado. Por primera vez, tales nuevos sistemas catalizadores de metaloceno se han descrito, por ejemplo, en el documento WO 03/051934. Sin embargo, estos nuevos sistemas catalizadores autoportantes tienen el inconveniente de que tienden a disolverse hasta cierto punto en el medio de polimerización necesario en los reactores de suspensión y, de este modo, se reduce la morfología sobresaliente de los sistemas catalizadores autoportantes. Además, debe considerarse que los sistemas catalizadores autoportados generan debido a la gran cantidad de especies catalíticamente activas en el sistema catalizador al principio de la polimerización altas temperaturas lo que causa una fusión del material producido. Ambos efectos, es decir, la disolución parcial del sistema de catalizador y la generación de calor, provocan contaminación y laminado en los reactores.
- 30 Para evitar la contaminación de los productos poliméricos con residuos catalíticos, se han desarrollado nuevos sistemas catalizadores que son autoportantes, es decir, que no necesitan material de soporte catalíticamente inerte y que están caracterizados además por una baja porosidad y una baja superficie. Tales nuevos sistemas catalizadores permiten, en principio, aumentar la velocidad de salida de los procesos poliméricos puesto que se puede aumentar la densidad aparente del producto polimerizado. Por primera vez, tales nuevos sistemas catalizadores de metaloceno se han descrito, por ejemplo, en el documento WO 03/051934. Sin embargo, estos nuevos sistemas catalizadores autoportantes tienen el inconveniente de que tienden a disolverse hasta cierto punto en el medio de polimerización necesario en los reactores de suspensión y, de este modo, se reduce la morfología sobresaliente de los sistemas catalizadores autoportantes. Además, debe considerarse que los sistemas catalizadores autoportados generan debido a la gran cantidad de especies catalíticamente activas en el sistema catalizador al principio de la polimerización altas temperaturas lo que causa una fusión del material producido. Ambos efectos, es decir, la disolución parcial del sistema de catalizador y la generación de calor, provocan contaminación y laminado en los reactores.
- 35 Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar un nuevo sistema catalizador que muestre las buenas propiedades de los sistemas catalizadores autoportantes y que pueda aplicarse eficazmente en los procesos de polimerización de etileno y propileno, especialmente en procesos en los que se lleva a cabo al menos una etapa de polimerización en fase de suspensión.
- 40 Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar una nueva composición de catalizador que permita una alta productividad de polimerización en términos de alta salida de polímero y que evite la contaminación y/o el laminado en el sistema de reactor. Un objeto adicional es que la composición del catalizador muestre una excelente actividad catalítica y sea capaz de mantener su excelente morfología en el proceso, por ejemplo no siendo soluble en ningún grado en el medio de polimerización, por ejemplo en el medio de reacción de polimerización de un reactor en suspensión.
- 45 El hallazgo de la presente invención es que el sistema de catalizador debe mostrar una baja porosidad y debe permitir que sus especies catalíticamente activas estén protegidas contra el medio de polimerización en un reactor de suspensión. Otro hallazgo es que las especies catalíticamente activas se dispersan en el material protector.
- 50 Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición de catalizador sólida que comprende una matriz polimérica (A) y distribuido en la misma, un sistema catalizador sólido (B) se caracteriza además por que
- 55

(a) el sistema catalizador sólido (B)

(i) tiene

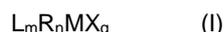
(α) una porosidad medida de acuerdo con ASTM 4641 de menos de 1,40 ml/g,

y/o

5 (β) un área superficial medida de acuerdo con ASTM D3663 de menos de 15 m²/g,

(ii) comprende

(α) un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en el que

10 "M" es un metal de transición de cualquiera de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC),

cada "X" es independientemente un ligando σ monovalente aniónico,

cada "L" es independientemente un ligando orgánico que se coordina con el metal de transición (M),

"R" es un grupo puente que enlaza dos ligandos orgánicos (L),

preferiblemente dichos ligandos orgánicos (L) y los grupos puente (R) no comprenden grupos olefínicos polimerizables,

15 "m" es 2 o 3,

"n" es 0, 1 o 2,

"q" es 1, 2 o 3,

m + q es igual a la valencia del metal de transición (M),

y

20 (β) un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de Al,

y

(iii) está libre de material portador de sílice y MgCl₂,

y

25 (b) la relación en peso de la matriz polimérica (A) y el sistema catalítico (B) [peso de la matriz polimérica (A)/peso del sistema catalizador (B)] en la composición de catalizador sólida está en el rango de 1,0 a 6,0.

Preferentemente, la invención se especifica adicionalmente en que la matriz polimérica (A) no está unida covalentemente a cualquiera de los ligandos orgánicos (L) y/o a cualquiera de los grupos puente (R) del compuesto de metal de transición como se define en la presente invención. Adicionalmente, se aprecia que la relación molar de Al del cocatalizador (Co) y el metal de transición "M" del compuesto de metal de transición [Al/M] es de 100 a 800 mol/mol. Además, se prefiere que la composición de catalizador sólida de acuerdo con esta invención se pueda obtener, preferiblemente se obtiene, polimerizando al menos un monómero de olefina en presencia del sistema catalizador (B) en forma sólida.

30 Sorprendentemente, se ha descubierto que con las composiciones de catalizador sólidas anteriormente definidas se pueden conseguir mejoras en la operabilidad del proceso. En particular, se puede evitar que las especies catalíticas activas se disuelvan en el medio de polimerización del reactor de suspensión. De acuerdo con ello, la morfología del sistema catalizador dentro de la nueva composición catalítica se mantiene buena durante el proceso de polimerización que garantiza una alta densidad aparente y fluidez del polímero así producido debido al efecto de réplica. Se ha demostrado que en el caso de que el sistema catalizador presente una baja porosidad y/o una superficie superficial baja, el material polimérico producido también presenta propiedades comparables, es decir, no tiene o tiene pocos poros en la superficie del polímero y por lo tanto tiene una superficie superficial bastante baja. Además, también se reduce drásticamente la generación excesiva de calor al comienzo de la polimerización de los sistemas catalizadores autosoportantes puros conocidos con la nueva composición catalítica que contribuye además a las buenas propiedades del producto final del material polimérico evitando la aglomeración y la formación de material polimérico esponjoso y laminado de material en las paredes del reactor o líneas de transporte. En consecuencia, con la nueva Composición de catalizador sólida se evita una contaminación y laminado en el sistema de reactor global que es una

mejora clara en comparación con el caso de sistemas catalizadores autosoportados puros conocidos o también sistemas de catalizador soportados conocidos.

5 Las nuevas composiciones catalizadoras sólidas como se han definido anteriormente se caracterizan en particular por el uso de sistemas catalizadores autosoportados, que se han dispersado en material de matriz polimérico. De este modo, el sistema catalizador (B) se distribuye dentro de la matriz polimérica. El término "distribuido" indicará preferiblemente que el sistema catalítico (B) no está concentrado en un lugar dentro de la matriz (A) sino dispersado (uniformemente) dentro de la matriz (A). Esto tiene la ventaja de que al contrario de los sistemas catalizadores soportados comercialmente disponibles se disminuye un sobrecalentamiento al principio del proceso de polimerización debido a áreas de "puntos calientes" causadas por la concentración de especies catalíticas en un lugar que a su vez soporta un inicio de la polimerización de manera controlada bajo condiciones suaves. La distribución uniforme del sistema catalizador en la matriz polimérica se logra principalmente debido a la fabricación de la composición de catalizador sólida de la invención como se describe en detalle a continuación. Una característica notable del procedimiento definido en detalle a continuación es que la composición catalizadora de la invención se obtiene mediante catálisis heterogénea, es decir, el sistema catalizador (B) está en forma sólida cuando se polimeriza al menos un monómero olefínico, preferiblemente al menos un monómero de α -olefina a la matriz (A) en la que entonces se dispersa el sistema catalizador (B). De este modo, la composición de catalizador de la invención puede obtenerse, preferiblemente es obtenida, mediante catálisis heterogénea utilizando el sistema de catalizador sólido (B) como se define en la presente invención.

20 Otro requisito importante de la composición de catalizador sólida de acuerdo con la presente invención es que el sistema catalizador (B), es decir, la especie catalítica activa dentro de la composición de catalizador sólida, está protegido frente a fenómenos de disolución en un reactor de suspensión, es decir, hidrocarburos en masa molar, como propano, i-butano, pentano, hexano o propileno. Por otra parte, la protección del sistema catalizador no debería ser demasiado masiva, de lo contrario la actividad catalítica de las especies activas podría deteriorarse. En la presente invención se consiguen los intereses en conflicto por una parte de la alta actividad catalítica del sistema catalizador y por otra parte de la estabilidad del sistema catalizador en el medio de polimerización del reactor de suspensión protegiendo el sistema catalizador (B) por una matriz (A) en la que la matriz (A) está presente en cantidades bastante bajas dentro de la composición de catalizador sólida. Se ha descubierto sorprendentemente que una proporción en peso bastante baja de la matriz polimérica (A) al sistema catalítico (B) [peso de la matriz polimérica (A)/peso del sistema catalizador (B)], conduce a una protección satisfactoria contra la disolución manteniendo la actividad catalítica en niveles altos. Por consiguiente, se aprecia que la relación en peso de la composición sólida [peso de la matriz polimérica (A)/peso de la composición catalítica (B)] está en el rango de 1,0 a 6,0. Para conseguir una protección razonable contra la disolución, el grado de polimerización preferiblemente superará un valor de 1,0. Los rangos preferidos del grado de polimerización serán de 1,0 a 5,0, más preferiblemente de 2,0 a 5,0.

35 Alternativamente y/o adicionalmente, la relación molar de Al del cocatalizador (Co) y del metal de transición "M" del compuesto de metal de transición se mantendrá preferiblemente en una proporción específica. Por consiguiente, se aprecia que la relación molar de Al del cocatalizador (Co) y el metal de transición "M" del compuesto de metal de transición [Al/M] está en un rango de 100 a 800 mol/mol, más preferiblemente en un rango de 150 a 600 mol/mol, aún más preferiblemente en un rango de 200 a 400 mol/mol.

40 La matriz de polímero (A) puede ser cualquier tipo de polímero en tanto impida la disolución del sistema catalizador (B) en el medio de polimerización de un reactor de suspensión, hidrocarburos de masa molar baja, es decir, como propano, i-butano, pentano, hexano o propileno, y es catalíticamente inerte. Por consiguiente, la matriz polimérica (A) se basa preferentemente en monómeros olefínicos, como monómeros de α -olefina, teniendo cada uno de 2 a 20 átomos de carbono. La olefina, como la α -olefina, puede ser lineal o ramificada, cíclica o acíclica, aromática o alifática. Los ejemplos preferidos son etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 2-etil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 1-octeno, estireno, y vinilciclohexano.

45 Se prefiere en particular que la matriz polimérica (A) corresponda al polímero que se producirá con la composición de catalizador sólida de la invención. Por consiguiente, se prefiere que la matriz polimérica (A) sea preferiblemente un polímero seleccionado del grupo que consiste en homopolímero de etileno, copolímero de etileno, homopolímero de propileno y copolímero de propileno.

50 Además, se aprecia que el peso molecular medio en peso (M_w) de la matriz polimérica (A) es bastante bajo. Por lo tanto, se prefiere que la matriz polimérica (A) tenga un peso molecular medio (M_w) inferior o igual a 300.000 g/mol, más preferiblemente inferior a 50.000 g/mol. En las realizaciones preferidas, el peso molecular medio en peso (M_w) de la matriz polimérica (A) está en el rango de 3.000 a 30.000 g/mol, más preferiblemente en el rango de 5.000 a 20.000 g/mol.

55 Además, se aprecia que la composición de catalizador sólida de la presente invención que comprende la matriz polimérica (A) y dispersada en ella, el sistema catalizador (B) tiene preferiblemente una porosidad reducida. Por consiguiente, las partículas de la composición de catalizador sólida tienen preferiblemente un área superficial baja, es decir, la superficie de las partículas de la composición catalítica está esencialmente libre de poros que penetran en el interior de dichas partículas. Es deseable una superficie lisa de las partículas de catalizador ya que contribuye

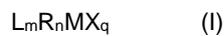
positivamente a las propiedades finales del material polimerizado. Por lo tanto, se prefiere que las partículas de la composición de catalizador tengan una porosidad bastante baja, es decir una porosidad medida de acuerdo con ASTM 4641 de menos de 1,4 ml/g, preferiblemente de menos de 1,0 ml/g, más preferiblemente de menos de 0,5 ml/g, aún más preferiblemente de menos de 0,3 ml/g. En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado de acuerdo con ASTM 4641.

Un requisito adicional de la presente invención es que la composición de catalizador sólida debe comprender un sistema catalizador específico (B). Como se indica en la parte introductoria de esta invención, las propiedades de los polímeros producidos dependen de muchos factores. Un requisito esencial es el tipo de catalizador. Por ejemplo, los catalizadores de Ziegler-Natta tienden a producir material polimérico con una distribución de pesos moleculares bastante amplia, mientras que los catalizadores de metaloceno permiten la fabricación de polímeros con una distribución de longitud molecular estrecha. En la presente invención se pretende utilizar catalizadores que no pertenecen al grupo de catalizadores Ziegler-Natta sino al grupo que hacen posible una producción de polímeros con una distribución de peso molecular bastante estrecha. Ejemplos de tales tipos de catalizadores son metalocenos, compuestos de escorpionato y no metalocenos.

Además, se aprecia que este tipo de sistemas catalizadores son autosoportantes, es decir que son sólidos, pero no comprenden material portador externo inerte catalíticamente, tales como materiales de soporte orgánicos e inorgánicos, tales como sílice, $MgCl_2$ o material portador polimérico poroso.

Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, estos tipos de sistemas catalizadores tienden a disolverse en el medio de polimerización de reactores en suspensión como se ha indicado anteriormente, lo cual es perjudicial. Sin embargo, para poder producir polímeros específicos, como por ejemplo polietileno e polipropileno isotáctico, con alta densidad aparente y estrecha distribución del peso molecular, es esencial el uso de sistemas catalíticos que no sean Ziegler-Natta, preferentemente autosoportantes. De este modo, la composición de catalizador sólida debe comprender un sistema catalizador sólido (B), comprendiendo dicho sistema catalizador sólido (B), preferiblemente, un 60% en peso, más preferiblemente un 85% en peso, aun más preferiblemente consistente en 95% en peso de, aun más todavía consistente de,

(i) un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en donde

"M" es un metal de transición de cualquiera de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente un metal de transición de cualquiera de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC), más preferiblemente titanio (Ti), zirconio (Zr) o hafnio (Hf), es decir zirconio (Zr) o hafnio (Hf),

cada "X" es independientemente un ligando σ -aniónico monovalente,

cada "L" es independientemente un ligando orgánico que se coordina al metal de transición (M),

"R" es un grupo puente que enlaza dos ligandos orgánicos (L),

preferiblemente dichos ligandos orgánicos (L) y los grupos puente (R) no comprenden grupos olefínicos polimerizables,

"m" es 2 o 3,

"n" es 0, 1 o 2,

"q" es 1, 2 o 3,

m + q es igual a la valencia del metal de transición (M),

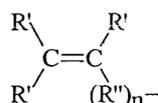
y

(ii) un cocatalizador (Co) que comprende, preferiblemente que consiste en un compuesto de Al.

El sistema catalizador (B) de acuerdo con esta invención puede comprender pequeñas cantidades de otro material orgánico o inorgánico que no sea un compuesto de metal de transición de fórmula (I) y un cocatalizador (Co) como se define en la presente invención. En este caso, el compuesto de metal de transición de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) constituyen al menos 60% en peso del sistema catalizador (B) y el material orgánico o inorgánico adicional, preferiblemente material orgánico, como máximo 40% en peso del sistema catalizador (B). Preferiblemente, el compuesto de metal de transición de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) constituyen al menos 85% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, todavía más preferiblemente al menos 95% en peso del sistema catalizador (B). En el caso más preferido, el compuesto de metal de transición de fórmula (I) y el cocatalizador (Co) constituyen 100% en peso del sistema catalizador (B). Por lo tanto, el sistema catalizador (B) contiene como máximo 15% en peso de material adicional, más preferiblemente como máximo 10% en peso, todavía más preferiblemente como máximo

5% en peso, tal como 0 a 10% en peso, o 0 a 5% en peso de material adicional. Como ejemplo, el sistema catalizador (B) puede comprender, además del cocatalizador compuesto de Al, otros cocatalizadores de compuestos del Grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC), como compuestos de boro.

5 Los ligandos orgánicos (L) y/o los grupos puente (R) pueden ser cualquier tipo de residuos del compuesto de metal de transición como se define en la presente invención. Sin embargo, se prefiere en particular que los ligandos orgánicos (L) y/o los grupos puente (R) no comprendan un residuo polimerizable. Un residuo polimerizable de acuerdo con esta invención es cualquier grupo funcional que permite la unión covalente del compuesto de metal de transición a través de los ligandos orgánicos (L) y/o los grupos puente (R) con la matriz polimérica (A). En consecuencia, se prefiere en particular que los ligandos orgánicos (L) y/o los grupos puente (R) del compuesto de metal de transición como se define en la presente invención no comprendan grupos olefínicos polimerizables, como sustituyentes olefínicamente insaturados. Ejemplos de tales grupos olefínicos polimerizables son sustituyentes que tienen la fórmula (IV)



en la que

15 R" es un dirradical hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente 2 a 10, n es 1 o 0 y cada R' se selecciona individualmente del grupo constituido por radicales orgánicos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono e hidrógeno.

Más preferiblemente R" tiene al menos dos carbonos en su cadena principal de alquileo, es decir, es un radical etileno divalente o un homólogo superior del mismo.

20 En consecuencia, se prefiere en particular que los ligandos orgánicos (L) y/o los grupos puente (R) no comprendan grupos olefínicos polimerizables que tienen la fórmula (IV).

Como consecuencia del párrafo anterior se prefiere que la matriz polimérica (A) no esté unida covalentemente al compuesto de metal de transición de fórmula (I) a través de los ligandos orgánicos (L) y/o los grupos puente (R).

En una definición más preferida, cada ligando orgánico (L) es independientemente

25 (a) un cicloalquildieno sustituido o no sustituido, preferiblemente un cicloalquildieno seleccionado entre el grupo constituido por ciclopentadieno no sustituido, ciclopentadieno sustituido, derivado monofusionado de un ciclopentadieno, derivado bifusionado de un ciclopentadieno y un derivado multifuncional de un ciclopentadieno, o

30 (b) un η^1 acíclico, un η^2 acíclico, un η^3 acíclico, un η^4 acíclico o un ligando η^6 acíclico compuesto de átomos de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente un η^1 acíclico, un η^2 acíclico, un η^3 acíclico, un η^4 acíclico o un ligando η^6 acíclico compuesto de átomos de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC) en la que la cadena abierta ligando puede estar fusionado con uno o dos, preferiblemente dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o llevar otros sustituyentes, o

35 (c) un σ -cíclico, η^1 cíclico, un η^2 -cíclico, un η^3 -cíclico, un cíclico η^4 - o un ligando acíclico η^6 , mono, bi o multidentado compuesto de sistemas de anillos mono, bi o multicíclicos no sustituidos o sustituidos seleccionados de sistemas de anillos aromáticos o no aromáticos o parcialmente saturados y que contienen átomos de carbono en el anillo.

40 Más preferiblemente al menos uno de los ligandos orgánicos (L), preferiblemente ambos ligandos orgánicos (L), se selecciona del grupo que consiste en ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahidroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido.

Además, en el caso de que los ligandos orgánicos (L) estén sustituidos, se prefiere que al menos un ligando orgánico (L), preferiblemente ambos ligandos orgánicos (L), comprenda(n)

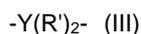
45 (a) uno o más residuos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C1 a C10, alquenilo C2 a C20, alquinilo C2 a C20, cicloalquilo C3 a C12, arilo C6 a C20, arilalquilo C7 a C20, cicloalquilo C3 a C12 que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomo(s) en la unidad estructural de anillo, C6 a C20 heteroarilo y C1 a C20 haloalquilo.

(b) uno o más residuos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C1 a C10, cicloalquilo C3 a C12, arilo C6 a C20, arilalquilo C7 a C20, cicloalquilo C3 a C12 que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomo(s) en el resto anillo, heteroarilo C6 a C20 y haloalquilo C1 a C20.

Por "ligando σ " se entiende en toda la invención un grupo unido al metal de transición (M) en uno o más lugares a través de un enlace sigma.

Además, los ligandos (X) se seleccionan preferiblemente independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C1 a C20, alcoxi C1 a C20, alqueno C2 a C20, alquino C2 a C20, cicloalquilo C3 a C12, arilo C6 a C20, ariloxi C6 a C20, arilalquilo C7 a C20, arilalqueno C7 a C20, -SR", -PR"₃, -SiR"₃, -OSiR"₃ y -NR"₂, en donde cada R" es independientemente hidrógeno, alquilo C1 a C20, alqueno C2 a C20, alquino C2 a C20, cicloalquilo C3 a C12 o arilo C6 a C20.

Adicionalmente, el grupo puente (R) puede tener un puente de 1 a 7 átomos de longitud, preferiblemente con al menos un heteroátomo. Se aprecia en particular que el grupo(s) (R) tiene(n) la fórmula (III)



en la que

Y es carbono (C), silicio (Si) o germanio (Ge), y

R' es alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₁₂, arilalquilo C₇ a C₁₂ o trimetilsililo.

De acuerdo con una realización preferida, dicho compuesto de metal de transición de fórmula (I) es un grupo de compuestos conocidos como metalocenos. Dichos metalocenos llevan al menos un ligando orgánico, generalmente 1, 2 o 3, por ejemplo 1 o 2, que está η -enlazado al metal, por ejemplo un ligando η^2 a η^6 tal como un ligando η^5 .

Preferiblemente, un metaloceno de acuerdo con esta invención es un metal de transición de cualquiera de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC), adecuadamente titanoceno, zirconoceno o hafnoceno, que contiene al menos un ligando η^5 , que es un ciclopentadienilo opcionalmente sustituido, un indenilo opcionalmente sustituido, un tetrahidroindenilo opcionalmente sustituido o un fluorenilo opcionalmente sustituido. Así, el compuesto de metal de transición tiene preferiblemente la fórmula (II)



en la que

"M" es zirconio (Zr), hafnio (Hf), o titanio (Ti), preferiblemente zirconio (Zr) o hafnio (Hf),

cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C1 a C20, alcoxi C1 a C20, alqueno C2 a C20, alquino C2 a C20, cicloalquilo C3 a C12, arilo C6 a C20, ariloxi C6 a C20, arilalquilo C7 a C20, arilalqueno C7 a C20, -SR", -PR"₃, -SiR"₃, -OSiR"₃ y -NR"₂, en donde cada R" es independientemente hidrógeno, alquilo C1 a C20, alqueno C2 a C20, alquino C2 a C20, cicloalquilo C3 a C12 o arilo C6 a C20,

cada "Cp" es independientemente un ligando cíclico orgánico insaturado que se coordina con el metal de transición (M),

R" es un grupo puente que enlaza dos ligandos orgánicos (L),

"n" es 0 o 1, y

al menos un ligando "Cp", preferiblemente ambos ligandos "Cp", se selecciona del grupo que consiste en grupos no sustituidos ciclopentadienilo, indenilo no sustituido, tetrahidroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahidroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido.

El(los) ligando(s) Cp sustituido(s) puede(n) tener uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C1 a C20, alqueno C2 a C20, alquino C2 a C20, cicloalquilo de C3 a C12, arilo C6 a C20 o arilalquilo de C7 a C20), cicloalquilo de C3 a C12 que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomo(s) en el resto de anillo, heteroarilo C6 a C20, haloalquilo C1 a C20, -SiR"₃, -SR, -PR₂ o -NR₂, cada R" es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C1 a C20, alqueno C2 a C20, alquino C2 a C20, cicloalquilo C3 a C12 o arilo C6 a C20) o, por ejemplo, en el caso de -NR"₃, los dos sustituyentes R" pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno, al cual están unidos.

Además, "R" de fórmula (II) es preferiblemente un puente de 1 a 7 átomos, por ejemplo un puente de 1 a 4 átomos de carbono y 0 a 4 heteroátomos, en donde el (los) heteroátomo(s) puede(n) ser por ejemplo silicio (Si), germanio (Ge) y/o oxígeno (O), por lo que cada uno de los átomos del puente puede portar independientemente sustituyentes, tales como alquilo C1 a C20, tri(alquil C1 a C20)sililo, Tri(alquil C1 a C20)siloxi o sustituyentes arilo C6 a C20); un puente de 1 a 3, por ejemplo uno o dos, heteroátomos, tales como átomos de silicio (Si), germanio (Ge) y/o oxígeno (O), por ejemplo -SiR'₂-, en donde cada R' es independientemente alquilo C1 a C20, arilo C6 a C20 o residuo tri(alquil C1 a C20)sililo, tal como trimetilsililo.

El ligando "Cp" de fórmula (II) es preferiblemente ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente y puede portar además un anillo fusionado de 3 a 7 átomos, por ejemplo 4, 5 o 6, cuyo anillo puede ser aromático o parcialmente saturado.

En un subgrupo adecuado de los compuestos de fórmula (II)

- 5 cada ligando "Cp" lleva independientemente uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C1 a C20, arilo C6 a C20, arilalquilo C7 a C20 (en donde el anillo de arilo, solo o como parte de un resto adicional puede estar además sustituido como se ha indicado anteriormente), en donde R" es como se ha indicado anteriormente, preferiblemente alquilo C1 a C20, el ligando "X" es hidrógeno (H), halógeno, alquilo C1 a C20, alcoxi C1 a C20, arilo C6 a C20, arilalquenilo C7 a C20 o -NR² como se definió anteriormente, por ejemplo -N(alquilo C1 a C20)₂, y el grupo puente R es un metileno, etileno o un puente sililo, por lo que el sililo puede estar sustituido como se ha definido anteriormente, por ejemplo un dimetilsililo=, metilfenilsililo= o trimetilsililmetilsililo= puente.

- 15 Un subgrupo específico incluye los metallocenos bien conocidos de Zr, Hf y Ti con uno o dos, por ejemplo dos, ligandos orgánicos (L) que pueden ser ligandos de ciclopentadienilo puenteados o no puenteados opcionalmente sustituidos con por ejemplo Siloxi, alquilo y/o arilo como se ha definido anteriormente, o con dos ligandos de indenilo no puenteados o puenteados opcionalmente sustituidos en cualquiera de los restos de anillo con por ejemplo alquilo y/o arilo como se ha definido anteriormente, por ejemplo las posiciones 2, 3, 4 y/o 7. Como ejemplos específicos, por ejemplo pueden mencionarse bis(alquilciclopentadienil) Zr (o Ti o Hf), tales como bis-(n-butilciclopentadienil) ZrCl₂ y bis-(n-butilciclopentadienilo) HfCl₂; véase por ejemplo EP 129 368.

Son particularmente preferidos los siguientes compuestos:

- 20 Bis(n-butilciclopentadienil) Hf dibencilo,
 Bis(metilciclopentadienil)Hf dibencilo,
 Bis(1,2-dimetilciclopentadienil)Hf dibencilo,
 Bis(n-propilciclopentadienil)Hf dibencilo,
 Bis(i-propilciclopentadienil)Hf dibencilo,
- 25 Bis(1,2,4-trimetilciclopentadienil)Zr dibencilo,
 Bis(tetrahydroindenil) Zr dibencilo,
 Bis(n-butilciclopentadienil)Hf(CH₂SiMe₃)₂
 Bis(n-propilciclopentadienil)Hf(CH₂SiMe₃)₂
 Bis(i-propilciclopentadienil)Hf(CH₂SiMe₃)₂
- 30 Bis(1,2,4-trimetilciclopentadienil)Zr(CH₂SiMe₃)₂
 Dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenilindenil) zirconio,
 Dicloruro de rac-ciclohexil (metil) silanodiilbis [2-metil-4-(4'-tert-butilfenil) indenil] zirconio,
 Rac-dimetilsilanodiil [2-metil-4-(4'-tert-butilfenil) indenil] [2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil) indenil] zirconio
 Dicloruro, en el que Me es metilo.
- 35 Los compuestos más preferidos son los compuestos dibencilo de Hf y dicloruro de Zr de la lista anterior, es decir,
 Bis(n-butilciclopentadienil) Hf dibencilo,
 Bis(metilciclopentadienil) Hf dibencilo,
 Bis(1,2-dimetilciclopentadienil) Hf dibencilo,
 Bis(n-propilciclopentadienil) Hf dibencilo,
- 40 Bis(i-propilciclopentadienil) Hf dibencilo,
 Dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenilindenil) zirconio,
 Dicloruro de rac-ciclohexil(metil)silanodiilbis [2-metil-4-(4'-tert-butilfenil) indenil] circonio y
 Dicloruro de Rac-dimetilsilanodiil [2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)indenil] [2-isopropil-4-(4'-tert-butilfenil) indenil] zirconio.

- Ejemplos de compuestos en los que el átomo metálico lleva un ligando η^2 se describen, por ejemplo, en los documentos WO 98/56831 y WO 00/34341. Los contenidos de los documentos se incorporan aquí como referencia. Otros metallocenos se describen, por ejemplo, en EP 260 130. Como otros ejemplos de metallocenos utilizables también se pueden encontrar, por ejemplo, en los documentos WO 97/28170, WO 98/46616, WO 98/49208, WO 99/12981, WO 99/19335, WO 98/56831, WO 00/34341, EP 423 101 y EP 537 130, así como V.C. Gibson y colaboradores, en Angew Chem. Int. Ed., engl., vol 38, 1999, págs. 428-447, cuyas descripciones se incorporan aquí como referencia.
- Dichos compuestos de metal de transición de fórmula (I) y (II) son de tipo metalloceno y su preparación son bien conocidos en la técnica. Son particularmente preferidos los metallocenos definidos en la presente invención.
- Alternativamente, en un subgrupo adicional de los compuestos de metalloceno, el metal de transición (M) lleva un ligando "Cp" como se ha definido anteriormente y adicionalmente un ligando η^1 o η^2 , en el que dichos ligandos pueden o no estar formando puente el uno con el otro. Este subgrupo incluye los llamados "compuestos escorpionados" (con geometría constreñida) en los que el metal de transición (M) está complejado por un ligando η^5 unido a un ligando η^1 o η^2 , preferiblemente un ligando η^1 (por ejemplo, enlazado en σ), por ejemplo un complejo metálico de un ligando "Cp" como se ha definido anteriormente, por ejemplo un grupo ciclopentadienilo, que lleva, a través de un miembro puente, un grupo acíclico o cíclico que contiene al menos un heteroátomo, por ejemplo -NR^2 como se ha definido anteriormente. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en el documento WO 96/13529, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia.
- Cualquier resto de alquilo, alqueno o alquino mencionado anteriormente solo o como parte de un resto puede ser lineal o ramificado, y contener preferiblemente de hasta 9, por ejemplo de hasta 6 átomos de carbono. Arilo es preferiblemente fenilo o naftaleno. Halógeno significa F, Cl, Br o I, preferiblemente Cl.
- Otro subgrupo de los compuestos de metal de transición de fórmula (I) utilizables en la presente invención se conoce como no metallocenos en los que el metal de transición (M) (preferiblemente un metal de transición del Grupo 4 a 6, adecuadamente Ti, Zr o Hf) tiene un ligando de coordinación distinto del ligando ciclopentadienilo.
- El término "no metalloceno" utilizado en la presente memoria significa compuestos que no llevan ningún ligando de ciclopentadienilo o derivados fusionados de los mismos, pero uno o más ligando no-ciclopentadienilo η o σ , mono, bi o multidentado. Tales ligandos se pueden elegir, por ejemplo a partir de
- (a) ligandos acíclicos, η^1 a η^4 o η^6 compuestos de átomos de los Grupos 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo un ligando de pentadienilo acíclico en el que la cadena consiste en átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 13 a 16 (IUPAC), y en el que el ligando de cadena abierta puede estar fusionado con uno o dos, preferiblemente dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o llevan otros sustituyentes (véase, por ejemplo, WHO 01/70395, WO 97/10248 y WO 99/41290), o
- (b) σ , η^1 a η^4 o η^6 , ligandos mono, bi o multidentados cíclicos compuestos de sistemas de anillos mono, bi o multicíclicos no sustituidos o sustituidos, por ejemplo aromáticos o no aromáticos o parcialmente saturados, que contienen átomos de carbono en el anillo y opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados entre los grupos 15 y 16 de la tabla periódica (IUPAC) (véase, por ejemplo, el documento WO 99/10353).
- Los sistemas de anillo bi o multidentado incluyen también sistemas de anillos puenteados en los que cada anillo está unido a través de un grupo puente, por ejemplo, a través de un átomo de los grupos 15 o 16 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo N, O o S, al metal de transición (M) (véase, por ejemplo, WO 02/060963). Como ejemplos de tales compuestos, es decir, complejos de metales de transición con ligandos alifáticos o aromáticos basados en nitrógeno, cíclicos o acíclicos, por ejemplo tales como los descritos en el documento WO 99/10353 o en el Review de V. C. Gibson y colaboradores, En Angew. Chem. Int. Ed., Engl., Vol. 38, 1999, págs. 428-447, o con ligandos basados en oxígeno, tales como los complejos metálicos del grupo 4 que llevan ligandos bidentados cíclicos o alquílicos alifáticos o aromáticos acíclicos, por ejemplo opcionalmente sustituidos, ligandos bisfenólicos puenteados (véase la revisión anterior de Gibson y colaboradores). Otros ejemplos específicos de ligandos no η^5 son amidas, amida-difosfano, amidinato, aminopiridinato, benzamidinato, azacicloalqueno, tal como triazabicycloalqueno, alilo, beta-dicetimato y arilóxido. Las descripciones de los documentos anteriores se incorporan aquí como referencia.
- La preparación de metallocenos y no metallocenos, y los ligandos orgánicos de los mismos, utilizables en la invención están bien documentados en la técnica anterior, y se hace referencia por ejemplo a los documentos citados anteriormente. Algunos de dichos compuestos están también comercialmente disponibles. Así, dichos compuestos de metal de transición se pueden preparar según o análogamente a los métodos descritos en la bibliografía, por ejemplo preparando primero el resto de ligando orgánico y luego metalizando dicho ligando orgánico (ligando η) con un metal de transición. Alternativamente, un ión metálico de un metalloceno existente puede ser intercambiado por otro ión metálico a través de transmetalación.
- Como otro requisito, el sistema catalizador (B) debe comprender un cocatalizador (Co). Es adecuado cualquier cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de Al. Ejemplos de tales cocatalizadores (Co) son compuestos de organoaluminio, tales como compuestos de alquilaluminio, como compuestos de trialquilaluminio y/o compuestos de

aluminoxano.

Otros cocatalizadores de aluminoxano se describen como i.a. en WHO 94/28034 que se incorpora en la presente memoria como referencia. Estos son oligómeros lineales o cíclicos que tienen hasta 40, preferiblemente 3 a 20, (unidades de repetición Al (Rⁿ)O) (en las que Rⁿ es hidrógeno, alquilo C1 a C10 (preferiblemente metilo) o arilo C6 a C18 o mezclas de los mismos).

Tales compuestos de Al, preferiblemente aluminoxanos, se pueden usar como el único compuesto en el cocatalizador (Co) o junto con otro (s) compuesto (s) cocatalizador. Así, además de o adicionalmente a los compuestos de Al, es decir, el aluminoxano, pueden usarse otros compuestos cocatalizadores formadores de complejos catiónicos, como los compuestos de boro. Dichos cocatalizadores están comercialmente disponibles o se pueden preparar de acuerdo con la literatura de la técnica anterior. Preferentemente, sin embargo, el sistema catalizador (B) comprende solamente compuestos de Al como cocatalizador (Co)

En particular, los cocatalizadores (Co) preferidos para el sistema catalizador (B) son los aluminoxanos, en particular los alquilaluminoxanos C1 a C10, en particular el metilaluminoxano (MAO).

Sin embargo, se prefiere en particular que se utilicen los aluminoxanos, en particular los alquilaluminoxanos C1 a C10, en particular el metilaluminoxano (MAO), como único cocatalizador (Co) dentro del sistema catalizador (B) y/o dentro de la composición de catalizador sólida.

En el caso de aluminoxanos, tal como metilaluminumoxano (MAO), la cantidad de Al, proporcionada por aluminoxano, puede elegirse para proporcionar una relación molar Al/metál de transición (M), por ejemplo En el rango de 50 a 800, preferiblemente en el rango de 150 a 600, y preferiblemente en el rango de 200 a 400 mol/mol

La presente invención está dirigida a una composición de catalizador sólida en la que el sistema catalítico (B) como se ha definido anteriormente es sólido, autosoportante, es decir, el sistema catalizador (B) no comprende un material portador catalíticamente inerte, tal como materiales de soporte inorgánicos, tales como sílice, MgCl₂ o material polimérico poroso.

Se aprecia además que no sólo el sistema catalizador (B) que se ha utilizado para la composición de catalizador sólida de la invención es preferentemente autosoportante como se ha definido anteriormente, sino también que la composición de catalizador sólida entera no comprende ningún material portador inerte como los mencionados en la presente invención. Por lo tanto, se prefiere que la composición de catalizador sólida comprenda la matriz polimérica (A) pero esté libre de cualquier material portador externo inerte catalíticamente, tal como materiales de soporte orgánicos e inorgánicos, tales como sílice, MgCl₂ o material portador polimérico poroso. Aun cuando también la matriz (A) es un material polimérico no es como un material de soporte poroso externo, sobre el cual se cargan los componentes del catalizador, pero la matriz polimérica de la presente invención se forma durante la polimerización de monómeros usando el sistema catalítico (B). En el caso de la técnica anterior, cuando se usa material polimérico externo poroso como vehículo, el catalizador final tendrá también estructura porosa. Sin embargo, cuando se utiliza el sistema catalizador sólido (B), que tiene una morfología compacta (muy baja porosidad) en la polimerización de olefina para obtener una composición de catalizador sólida, la morfología de la composición catalítica final es también compacta debido al efecto réplica. Así, la morfología y función de la matriz polimérica (A) de la presente invención, y un material portador de polímero poroso difieren esencialmente entre sí.

Por consiguiente, en una realización preferida, la composición de catalizador sólida comprende la matriz polimérica (A) y el sistema catalizador (B) como se define en la presente invención pero está exenta de material portador de sílice y/o MgCl₂ y/o material polimérico poroso, Más preferiblemente libres de cualquier soporte orgánico y/o inorgánico inerte catalíticamente.

El sistema catalizador (B), utilizado en la preparación de la composición de catalizador de la presente invención, se caracteriza además por su baja porosidad y/o su área de superficie relativamente baja. En otras palabras, el área superficial está esencialmente libre de poros que penetran en el interior del sistema catalizador (B). Es deseable una superficie plana del sistema catalizador (B), ya que contribuye positivamente a las propiedades finales del material polimerizado. Entre otras cosas, una baja superficie del sistema catalizador (B) mejora la densidad aparente, lo que a su vez mejora las velocidades de salida del proceso aplicado.

El sistema catalizador (B) tiene un área superficial medida de acuerdo con ASTM D 3663 de menos de 15 m²/g, preferiblemente de menos de 10 m²/g. En algunas realizaciones, el sistema catalizador (B) de acuerdo con la presente invención muestra un área superficial de 5 m²/g o menos (ASTM D 3663), que está por debajo del límite de detección del aparato utilizado (método BET/N₂).

El sistema catalizador (B) puede definirse adicionalmente o alternativamente por el volumen de poro. Por lo tanto, se aprecia que el sistema catalizador (B) tiene una porosidad medida de acuerdo con ASTM 4641 de menos de 1,40 ml/g, más preferiblemente de menos de 1,00 ml/g, aún más preferiblemente de menos de 0,50 ml/g e incluso menor de 0,20 ml/g. En otra realización preferida la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado como se define en la sección de ejemplo.

- Además, el sistema catalizador (B) tiene típicamente un tamaño medio de partícula no superior a 500 μm , es decir, preferiblemente en el rango de 2 a 500 μm , más preferiblemente de 5 a 200 μm . En particular, se prefiere que el tamaño medio de partícula sea inferior a 80 μm , aún más preferiblemente inferior a 70 μm . Un rango preferido para el tamaño medio de partícula es de 5 a 80 μm , más preferiblemente de 10 a 60 μm . En algunos casos, el tamaño medio de partícula está en el rango de 20 a 50 μm .
- Además, la composición de catalizador sólida de acuerdo con esta invención se puede obtener en particular, preferiblemente se obtiene, de acuerdo con el procedimiento como se define aquí. Por tanto, la presente invención se refiere además al procedimiento para la fabricación de la composición de catalizador sólido de la invención.
- En primer lugar se especifica la fabricación del sistema catalizador (B). El sistema catalizador descrito anteriormente (B) se prepara de acuerdo con los métodos generales descritos en el documento WO 03/051934. Este documento se incluye aquí en su totalidad como referencia. Por lo tanto, el sistema catalizador (B) está preferiblemente en forma de partículas de catalizador sólido, obtenible mediante un procedimiento que comprende las etapas de
- (a) preparar una solución de uno o más componentes del sistema catalizador (B);
 - (b) dispersar dicha solución en un disolvente inmiscible con ella para formar una emulsión en la que dichos uno o más componentes están presentes en las gotitas de la fase dispersa,
 - (c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotitas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho sistema catalizador (B).
- Preferiblemente se usa un disolvente, más preferiblemente un disolvente orgánico, para formar dicha solución. Todavía más preferiblemente el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en un alcano lineal, un alcano cíclico, un alqueno lineal, un alqueno cíclico, un hidrocarburo aromático y un hidrocarburo que contiene halógeno.
- Además, el disolvente inmiscible que forma la fase continua es un disolvente inerte, más preferiblemente el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, aún más preferiblemente el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi-, altamente o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. En particular, se prefiere que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferiblemente perfluoroalcanos $\text{C}_3\text{-C}_{30}$, -alquenos o -cicloalcanos, más preferiblemente perfluoro-alcanos $\text{C}_4\text{-C}_{10}$, -alquenos o -cicloalcanos, particularmente perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro (metilciclohexano) o una mezcla de los mismos.
- Además, se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa sea un sistema bifásico o multifásico como es conocido en la técnica. Se puede usar un emulsionante para formar la emulsión. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma *in situ* a partir de componentes catalizadores en dicha solución.
- En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del sistema catalizador (B). El agente emulsionante puede, por ejemplo ser un tensioactivo a base de hidrocarburos opcionalmente interrumpido con (a) heteroátomo(s), preferiblemente hidrocarburos halogenados que tienen opcionalmente un grupo funcional, preferiblemente hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados como es conocido en la técnica. Alternativamente, el agente emulsionante puede prepararse durante la preparación de la emulsión, por ejemplo haciendo reaccionar un precursor de tensioactivo con un compuesto de la solución de catalizador. Dicho precursor de tensioactivo puede ser un hidrocarburo halogenado con al menos un grupo funcional, por ejemplo un alcohol C_1 a C_{30} altamente fluorado, que reacciona, por ejemplo con un componente cocatalizador, tal como aluminóxano.
- En principio, cualquier método de solidificación puede usarse para formar las partículas sólidas a partir de las gotitas dispersas. De acuerdo con una realización preferible, la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por lo tanto, la emulsión se sometió a un cambio de temperatura gradual de hasta 10°C/minuto, preferiblemente de 0,5 a 6°C/min y más preferiblemente de 1 a 5°C/min. Incluso más preferiblemente la emulsión se somete a un cambio de temperatura de más de 40°C, preferiblemente más de 50°C en menos de 10 segundos, preferiblemente menos de 6 segundos.
- Para obtener más detalles, realizaciones y ejemplos del sistema de fase continua y dispersa, el método de formación de emulsión, el agente emulsionante y los métodos de solidificación se hace referencia, por ejemplo, a la solicitud de patente internacional citada anteriormente WO 03/051934.
- El sistema catalizador así obtenido (B) se emplea adicionalmente en el nuevo procedimiento para la fabricación del nuevo sistema catalizador sólido.
- En el aspecto más amplio, la composición de catalizador sólida se produce polimerizando monómeros de olefinas, como α -olefinas, en presencia del sistema catalizador sólido (B) definido anteriormente, es decir preferiblemente en presencia de un sistema catalizador sólido autosoportante (B) que comprende un compuesto de metal de transición de fórmula (I) y un cocatalizador (Co). Así, la polimerización es una polimerización heterogénea. Como consecuencia

del proceso de polimerización, el sistema catalizador (B) se dispersará en la matriz polimérica en crecimiento (A). Para evitar un sobrecalentamiento y una disolución del sistema catalizador (B) durante la polimerización, la polimerización se lleva a cabo en un diluyente que comprende un compuesto fluorado.

- 5 Por consiguiente, el procedimiento para la fabricación de una composición de catalizador sólida de acuerdo con esta invención comprende las etapas de
- (a) formar en un recipiente una dispersión que comprende un sistema catalizador (B), es decir un sistema catalizador sólido (B) y un diluyente que comprende un compuesto hidrocarbonado fluorado (F), en el que el sistema catalizador (B),
- (i) comprende
- 10 (α) un compuesto de metal de transición de fórmula (I)
- $$L_m R_n M X_q \quad (I)$$
- en la que
- "M" es un metal de transición de uno cualquiera de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC),
- cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente,
- 15 cada "L" es independientemente un ligando orgánico que se coordina con el metal de transición (M),
- "R" es un puente que enlaza dos ligandos orgánicos (L), preferiblemente dichos ligandos orgánicos (L) y dichos grupos puente (R) no comprenden grupos olefínicos polimerizables,
- "m" es 2 o 3,
- "n" es 0, 1 ó 2,
- 20 "q" es 1, 2 ó 3 y
- $m + q$ es igual a la valencia del metal de transición (M), y
- (β) un cocatalizador (Co) que comprende un metal (M') del Grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de Al,
- (ii) tiene
- 25 (α) una porosidad medida de acuerdo con ASTM 4641 de menos de 1,40 ml/g, preferiblemente de menos de 1,00 ml/g, más preferiblemente de menos de 0.50 ml/g, aún más preferiblemente inferior a 0,20 ml/g e incluso más preferiblemente la porosidad no es detectable,
- y/o
- 30 (β) un área superficial medida de acuerdo con ASTM D 3663 de menos de 25 m²/g, preferiblemente de menos de 20 m²/g, más preferiblemente inferior a 15 m²/g, aún más preferiblemente inferior a 10 m²/g, aún más preferiblemente inferior a 5 m²/g,
- y
- (iii) y MgCl₂, más preferiblemente está libre de cualquier material de soporte inerte catalíticamente orgánico y/o inorgánico,
- 35 (b) alimentar al menos un monómero de olefina, preferiblemente al menos un monómero de α -olefina, dentro del recipiente,
- (c) operar el recipiente bajo condiciones tales que el al menos un monómero de olefina es polimerizado por el sistema catalizador (B), produciendo de este modo una composición de catalizador sólida que comprende una matriz polimérica (A) en la que se dispersa el sistema catalizador (B) es decir el catalizador sólido (B)
- 40 (d) finalizar la polimerización de la etapa (c) antes de que la proporción en peso de la matriz polimérica (A) y del sistema catalizador (B) [peso de la matriz polimérica (A)/peso del sistema catalizador (B)] en la composición de catalizador sólida sea 25,0 o más.
- Se prefiere que la terminación de la polimerización de la etapa (c) se lleve a cabo de modo que la relación en peso de la matriz polimérica (A) y del sistema catalizador (B) [peso de la matriz polimérica (A)/peso del sistema catalizador (B)]
- 45 En la composición de catalizador sólida es de 1,0 a 6,0, aún más preferiblemente de 1,0 a 5,0 y aún más

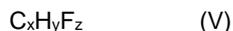
preferiblemente de 2,0 a 5,0.

El recipiente utilizado en la fabricación de la presente invención se agita preferiblemente con el fin de facilitar la disolución del monómero gaseoso y mantener constante la concentración de monómero en los diluyentes que comprenden un compuesto hidrocarbonado fluorado (F).

- 5 Preferiblemente, el sistema catalizador (B) tiene un tamaño medio de partícula de 5 a 200 μm , es decir, preferiblemente en el rango de 2 a 500 μm , más preferiblemente de 5 a 200 μm . En particular, se prefiere que el tamaño medio de partícula sea inferior a 80 μm , aún más preferiblemente inferior a 70 μm . Un rango preferido para el tamaño medio de partícula es de 5 a 80 μm , más preferiblemente de 10 a 60 μm . En algunos casos, el tamaño medio de partícula está en el rango de 20 a 50 μm .
- 10 Los sistemas de catalizador usados preferidos (B) son aquellos que se han indicado como preferidos en la presente invención anterior. Por lo tanto, con respecto a la definición del compuesto de metal de transición, el metal de transición (M), el ligando σ (X), el ligando orgánico (L), el(los) grupo(s) puente y el cocatalizador (Co) se hace referencia a las definiciones dadas anteriormente cuando se define la composición de catalizador sólida.
- 15 En este contexto se menciona en particular que se prefiere que los ligandos orgánicos (L) y/o los grupos en puente (R) no comprendan grupos olefínicos polimerizables que tienen la fórmula (IV), más preferiblemente no comprenden sustituyentes olefínicamente insaturados, aún más preferiblemente no comprenden grupos olefínicos polimerizables.
- 20 El diluyente que comprende un compuesto hidrocarbonado fluorado (F) que se va a utilizar debe ser inerte frente al catalizador. Esto significa que preferiblemente no debe contener componentes que tengan tendencia a reaccionar con el sistema catalizador (B), tales como grupos que tengan funcionalidad y sean reactivos con respecto al sistema catalizador (B). Tales grupos pueden contener átomos como oxígeno, azufre, nitrógeno, cloro, flúor, bromo, yodo y así sucesivamente solos o como combinación. También deben evitarse los grupos que contienen enlaces dobles o enlaces triples. Debe evitarse especialmente la presencia de compuestos como agua, alcoholes, sulfuros orgánicos, cetonas, monóxido de carbono, dióxido de carbono y compuestos acetilénicos.
- 25 Preferiblemente, el diluyente que comprende un compuesto hidrocarbonado fluorado (F) contiene menos de 100 partes por millón (ppm) de compuestos que contienen grupos como se menciona en el párrafo anterior. Más preferiblemente, el contenido de tales compuestos es inferior a 50 ppm, aún más preferiblemente inferior a 10 ppm, aún más preferiblemente por debajo del límite de detección.
- 30 El diluyente que comprende un compuesto hidrocarbonado fluorado (F) tal como se utiliza de acuerdo con esta invención tiene la ventaja -por ejemplo en comparación con el aceite que a veces se emplea en reactores de prepolimerización- de que la potencia del disolvente hacia el sistema catalizador (B) es muy baja. Por otra parte, la solubilidad de los monómeros utilizados para la polimerización de la matriz polimérica (A) es buena. Además, los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) generalmente tienen viscosidades bajas. Ambas propiedades, es decir, el comportamiento de disolución hacia el sistema catalizador (B) y los monómeros, respectivamente, y la viscosidad de los compuestos hidrocarbonados fluorados (F), facilitan la transferencia de masa y calor en el recipiente. Una buena masa y transferencia de calor es importante para el "laminado" del sistema catalizador (B) debido a la matriz polimérica (A). La baja masa y la transferencia de calor pueden provocar la fusión de la matriz polimérica en crecimiento (A), lo que conduce a la pérdida de la excelente morfología del sistema catalítico (B), en particular en términos de área superficial baja.
- 35 Por consiguiente, el diluyente de la presente invención puede comprender varios componentes, sin embargo uno de los componentes debe ser necesariamente un compuesto hidrocarbonado fluorado (F). Además, se aprecia que el diluyente como tal tiene poca o ninguna potencia disolvente hacia el sistema catalizador (B). Así, el (los) componente(s) de hidrocarburo fluorado (F) puede usarse individualmente o como mezclas, y puede ser incluido en una mezcla con compuestos hidrocarbonados no fluorados si se desea.
- 40 Preferiblemente, el diluyente comprende solamente (a) componente (s) de hidrocarburo fluorado (F). En otras palabras, el componente de hidrocarburo fluorado (F) o una mezcla de diferentes componentes de hidrocarburo fluorado (F) es el diluyente usado en el procedimiento inventivo. En particular, el diluyente es un componente de hidrocarburo fluorado (F), especialmente un componente de hidrocarburo fluorado (F) que se identifica en la presente invención como preferido.
- 45 Idealmente, el diluyente que comprende el componente(s) de hidrocarburo fluorado (F) y/o el componente(s) hidrocarbonado fluorado es(son) inerte(s) a la reacción de polimerización. Por "inerte a la reacción de polimerización" se entiende que ni el diluyente ni el(los) componente(s) de hidrocarburo fluorado reaccionan químicamente con los monómeros, el sistema catalizador (B) o los componentes del sistema catalizador.
- 50 Los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) tienen al menos un átomo de carbono y al menos un átomo de flúor. Los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) pueden ser compuestos hidrocarbonados perfluorados o los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) pueden incluir opcionalmente uno o más átomos de hidrógeno. Un compuesto de hidrocarburo perfluorado es un compuesto de fluorocarbono en el que todos los átomos de hidrógeno unidos directamente al (los) átomo (s) de carbono se sustituyen por flúor. Véase Halley's Condensed Chemical
- 55

Dictionary, Trece Edición, Van Nostrand Renhold, 1997. Ejemplos de perfluorocarbonos preferidos incluyen perfluoroalcanos C1 a C40 lineales ramificados o cíclicos.

En una realización, los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) están representados por la fórmula (V)



5 en la que x es un número entero de 1 a 40, preferiblemente de 4 a 30, más preferiblemente de 4 a 20, sin embargo más preferiblemente de 1 a 10, como de 4 a 6, en donde

y es mayor o igual a 0, y

z es un número entero y al menos uno, más preferiblemente y y z son números enteros y al menos uno.

En una realización preferida, z es 4 o más.

10 En una realización, en el procedimiento de la invención se utiliza una mezcla de compuestos hidrocarbonados fluorados (F), como una mezcla de compuestos hidrocarbonados perfluorados con o sin otros compuestos hidrocarbonados fluorados, o una mezcla de compuestos hidrocarbonados fluorados, no siendo hidrocarburos perfluorados.

15 Ejemplos no limitantes de compuestos hidrocarbonados fluorados (F) incluyen 1-fluorobutano, 2-fluorobutano, 1,1-difluorobutano, 1,2-difluorobutano, 1,3-difluorobutano, 1,4-difluorobutano, 2,2-difluorobutano, 1,1,1-trifluorobutano, 1,1,2-trifluorobutano, 1,1,3-trifluorobutano, 1,1,4-trifluorobutano, 1,2,2-trifluorobutano, 1,2,3-trifluorobutano, 1,3,3-trifluorobutano, 2,2,3-trifluorobutano, 1,1,1,2-tetrafluorobutano, 1,1,1,3-tetrafluorobutano, 1,1,1,4-tetrafluorobutano, 1,1,1, 2,2-tetrafluorobutano, 1,1,1,4,4-tetrafluorobutano, 1,1,2,3-tetrafluorobutano, 1,1,2,4-tetrafluorobutano, 1,1,3,3-tetrafluorobutano, 1,1,3,4-tetrafluorobutano, 1,1,4,4-tetrafluorobutano, 1,2,2,3-tetrafluorobutano, 1,2,2,4-tetrafluorobutano, 1,2,3,3-tetrafluorobutano, 1,2,3,4-Tetrafluorobutano, 2,2,3,3-tetrafluorobutano, 1,1,1,2,2-pentafluorobutano, 1,1,1,2,3-pentafluorobutano, 1,1,1,2,4-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,4-pentafluorobutano, 1,1,1,4,4-pentafluorobutano, 1,1,2,2,3-pentafluorobutano, 1,1,2,2,4-pentafluorobutano, 1,1,2,3,3-pentafluorobutano, 1,1,2,4,4-pentafluorobutano, 1,1,3,3,4-pentafluorobutano, 1,2,2,3,3-pentafluorobutano, 1,2,2,3,4-pentafluorobutano, 1,1,1,2,2,3-hexafluorobutano, 1,1,1,2,2,4-hexafluorobutano, 1,1,1,2,3,3-hexafluorobutano, 1,1,1,2,3,4-hexafluorobutano, 1,1,1,4,4-hexafluorobutano, 1,1,3,3,4-Hexafluorobutano, 1,1,1,3,4,4-hexafluorobutano, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano, 1,1,2,2,3,3-hexafluorobutano, 1,1,2,2,3,4-hexafluorobutano, 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano, 1,1,2,3,3,4-hexafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,3-heptafluorobutano, 1,1,1,2,2,4,4-heptafluorobutano, 1,1, 1,2,2,3,4-heptafluorobutano, 1,1,1,2,3,3,4-heptafluorobutano, 1,1,1, 2,3,4,4-heptafluorobutano, 1,1,1, 2,4,4,4-heptafluorobutano, 1,1,1,3,3,4,4-heptafluorobutano, 1,1,2,2,3,3,4-octafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,4,4-octafluorobutano, 1,1,1,2,3,3,4,4-octafluorobutano, 1,1,1,2,2,4,4,4-octafluorobutano, 1,1,1,2,3,4,4,4-octafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,4,4,4-nonafluorobutano, 1-fluoro-2-metilpropano, 1,1-difluoro-2-metilpropano, 1,3-difluoro-2-metilpropano, 1,1,1-trifluoro-2-metilpropano, 1,1,3-trifluoro-2-metilpropano, 1,3,1-difluoro-2-(fluorometil) propano, 1,1,1,3-tetrafluoro-2-metilpropano, 1,1,3,3-tetrafluoro-2-metilpropano, 1,1,3-trifluoro-2-(fluorometil) propano, 1,1,1,3,3-pentafluoro-2-metilpropano, 1,1,3,3-tetrafluoro-2-(fluorometil)propano, 1,1,1,3-tetrafluoro-2-(fluorometil) propano, fluorociclobutano, 1,1-difluorociclobutano, 1,2-difluorociclobutano, 1,3-difluorociclobutano, 1,1,2-trifluorociclobutano, 1,1,3 Trifluorociclobutano, 1,1,2,2-tetrafluorociclobutano, 1,1,3,3-tetrafluorociclobutano, 1,1,2,2,3-pentafluorociclobutano, 1,1,2,3-tetrafluorociclobutano, 1,1,2,3,3-pentafluorociclobutano, 1,1,2,2,3,3-hexafluorociclobutano, 1,1,2,2,3,4-hexafluorociclobutano, 1,1,2,3,3,4-hexafluorociclobutano, 1,1,2,2,3,3,4-heptafluorociclobutano, perfluorodecalina, perfluoroheptano, perfluorohexano, perfluorometilciclohexano, perfluorooctano, perfluoro-1,3-dimetilciclohexano, perfluorononano y perfluorotolueno. Además de los hidrocarburos fluorados descritos en el presente documento, se incluyen los hidrocarburos fluorados descritos en Raymond Will, et. Al., CEH Marketing Report, Fluorocarbons, Páginas 1-133, por el Chemical Economics Handbook-SRI International, abril de 2001, que se incorpora completamente aquí como referencia.

45 En una realización preferida particular, el compuesto hidrocarbonado fluorado (F) se selecciona del grupo que consiste en alcano C1 a C15 perfluorado, perfluorodecalina, perfluoroheptano, perfluorohexano, perfluorometilciclohexano, perfluorooctano, perfluoro-1,3-dimetilciclohexano, perfluorononano y perfluorotolueno. El compuesto de hidrocarburo fluorado más preferido (F) es perfluoro-1,3-dimetilciclohexano.

Más preferiblemente, el compuesto hidrocarbonado fluorado (F) es perfluoro-1,3-dimetilciclohexano.

50 Los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) se pueden usar preferiblemente en combinación con uno o más gases inertes tales como nitrógeno, hidrógeno, argón, neón, helio, kriptón, xenón y similares. En la realización preferida, el gas inerte es nitrógeno.

Preferentemente, el punto de ebullición de los diluyentes que comprenden el compuesto (s) hidrocarbonado fluorado (F) y/o el punto de ebullición de los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) está comprendido en el rango de 0 a 140°C, más preferiblemente en el rango de 30 a 120°C, y aún más preferiblemente en el rango de 50 a 110°C.

55 Además, se aprecia que los diluyentes que comprenden los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) y/o los

- 5 compuestos hidrocarbonados fluorados (F) tienen una densidad (a 20°C) de 2,5 g/cm³ o menos, preferiblemente de 2,0 g/cm³ o menos, más preferiblemente de 1,9 g/cm³ o menos. Por otro lado, la densidad no debe ser baja. Por lo tanto, se prefiere que la densidad (a 20°C) de los diluyentes que comprenden los compuestos hidrocarburo fluorado (F) y/o la densidad (a 20°C) de los hidrocarburos fluorados (F) sea superior a 0,7 g/cm³, más preferiblemente mayor que 1,0 g/cm³, aún más preferiblemente mayor que 1,2 g/cm³.
- 10 También se prefiere que el diluyente que comprende los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) tenga la misma densidad definida anteriormente para los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) solos. Además, se aprecia que el diluyente que comprende el compuesto hidrocarbonado fluorado (F) se selecciona de tal manera que el sistema catalizador (B) tiene una solubilidad en el diluyente [cantidad de sistema catalizador (B) resuelto en 100 g de diluyente] por debajo del límite de detección.
- 15 La dispersión puede formarse en cualquier método conocido en la técnica. De acuerdo con un método preferido, el sistema catalizador sólido (B) se introduce en el diluyente que comprende los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) bajo agitación. La dispersión se puede preparar en el recipiente o puede prepararse de antemano y luego transferirse al recipiente.
- 20 La dispersión se puede homogeneizar por agitación. La agitación puede obtenerse haciendo circular la dispersión usando una bomba de circulación y tubos que conectan la bomba al recipiente. Alternativamente, el recipiente está equipado con un agitador, que mantiene la dispersión dentro del recipiente en movimiento. Preferiblemente, el recipiente está equipado con un agitador. Los elementos del agitador deben elegirse de manera que se obtenga una agitación uniforme en todo el volumen del recipiente y no existan puntos muertos donde pueda establecerse el sistema catalizador (B). Estos elementos de agitador, tales como elementos de tipo de anclaje e impulsores axiales y radiales, son bien conocidos en la técnica y el experto en la técnica puede elegir una combinación adecuada para cada geometría del recipiente. El recipiente también puede estar equipado con deflectores, que son conocidos en la técnica para mejorar adicionalmente la agitación.
- 25 Como monómeros se emplean preferentemente olefinas, tales como α -olefinas. Más preferiblemente, las olefinas, como las α -olefinas, tienen de 2 a 20 átomos de carbono. Las olefinas, como las α -olefinas, pueden ser lineales o ramificadas, cíclicas o acíclicas, aromáticas o alifáticas. Ejemplos preferidos son etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 2-etil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 1-octeno, estireno y vinilciclohexano. Más preferiblemente es (es) etileno y/o propileno.
- 30 La temperatura de la dispersión dentro del recipiente durante la polimerización en la etapa (c) depende del sistema catalizador (B) utilizado, así como de los monómeros elegidos. En cualquier caso, se deben evitar temperaturas demasiado altas, ya que de otro modo el diluyente que comprende los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) tiende a hacerse gaseoso, de manera que no se puede manejar convenientemente en el proceso y el riesgo de un sobrecalentamiento en el centro de reacción es demasiado alto. Por lo tanto, se aprecia que la temperatura de reacción es igual o inferior a 70°C, más preferiblemente inferior a 65°C. Por supuesto también a bajas temperaturas bajas podría causar problemas por ejemplo en términos de sedimentación de partículas de catalizador en el recipiente. De este modo, la temperatura puede seleccionarse entre -30 y 70°C, más preferiblemente entre 0 y 65°C, y más preferiblemente entre 20 y 55°C.
- 35 La presión dentro del recipiente en la etapa (c) del proceso de polimerización se mantendrá en un cierto rango. Se desea que la presión en el recipiente sea más alta que la presión atmosférica para minimizar las fugas eventuales de aire y/o humedad en el recipiente de alimentación del catalizador. Por lo tanto, se aprecia que la presión está en el rango de al menos 1 a 15 bares, más preferiblemente en el rango de 2 a 10 bares, incluso más preferiblemente en el rango de 2,5 a 8 bares.
- 40 El recipiente se mantendrá en atmósfera inerte. Especialmente, se debe evitar la presencia de oxígeno y humedad.
- 45 La fase gaseosa en el recipiente debe consistir preferiblemente en nitrógeno, argón y gases inertes similares, o sus mezclas. Además, el recipiente debe estar equipado con la posibilidad de lavar el recipiente con gas inerte, preferiblemente con nitrógeno. Por supuesto, además de los monómeros usados, también se puede introducir hidrógeno en el recipiente.
- 50 Después de alcanzar el grado de polimerización deseado y/o la cantidad deseada de metal de transición (M) en la composición de catalizador sólida, se termina la polimerización (etapa (d)). La terminación se consigue preferiblemente por desgasificación del recipiente.
- Preferiblemente, se elimina el diluyente que comprende los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) para obtener la composición de catalizador sólida de acuerdo con esta invención. La composición de catalizador sólida de la invención se puede almacenar en aceite si se desea.
- 55 La composición de catalizador sólida tal como se define en la presente invención se puede usar sin ninguna modificación en un proceso que comprende al menos un reactor de polimerización como se conoce en la técnica, como la suspensión, la fase gaseosa, los reactores en disolución. Preferiblemente, la configuración del proceso de polimerización comprende al menos un reactor de suspensión, preferiblemente un reactor de bucle de suspensión.

Además, el procedimiento puede comprender reactores adicionales en suspensión y/o en fase gaseosa, como se ha descrito anteriormente en esta solicitud. Además, adicionalmente de los reactores de polimerización actuales, el procedimiento puede comprender reactores de prepolimerización que preceden a las etapas de polimerización reales. Preferiblemente, la composición de catalizador sólida de la presente invención se utiliza para la polimerización de polietileno y/o polipropileno.

5

La invención se describirá ahora con más detalle proporcionando los siguientes ejemplos.

Ejemplos

1. Definiciones/Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la anterior descripción general de la invención, así como a los ejemplos siguientes a menos que se defina lo contrario. MFR₂ (230°C) se mide según la norma ISO 1133 (230°C, carga de 2,16 kg). MFR (190°C) se mide según la norma ISO 1133 (190°C, carga de 2,16 kg).

10

Contenido de comonomero de PE (FTIR)

El contenido de comonomero se determinó de una manera conocida basándose en la determinación por espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) usando el espectrómetro Nicolet Magna 550 IR junto con el software Nicolet Omnic FTIR.

15

Se moldearon películas con un espesor de aproximadamente 220 a 250 μm por compresión a partir de las muestras. Se hicieron películas similares a partir de muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonomero. Los espesores se midieron a partir de al menos cinco puntos de la película. Las películas se frotaron con papel de lija para eliminar las reflexiones. Las películas no fueron tocadas por la mano para evitar la contaminación. Para cada muestra y muestra de calibración se prepararon al menos dos películas. Las películas se prensaron a partir de pellas utilizando una prensa de película Graceby Specac a 150°C usando 3 + 2 minutos de tiempo de precalentamiento, 1 minuto de tiempo de compresión y 4 a 5 minutos de tiempo de enfriamiento. Para muestras de peso molecular muy alto, el tiempo de precalentamiento puede ser prolongado o la temperatura aumentada.

20

El contenido de comonomero se determinó a partir de la absorbancia a un número de onda de aproximadamente 1378 cm⁻¹. El comonomero utilizado en las muestras de calibración era el mismo que el comonomero presente en las muestras. El análisis se realizó usando la resolución de 2 cm⁻¹, el rango de número de ondas de 4000 a 400 cm⁻¹ y el número de barridos de 128. Se realizaron al menos dos espectros de cada película.

25

El contenido de comonomero se determinó a partir del espectro a partir del rango del número de ondas de 1430 a 1100 cm⁻¹. La absorbancia se mide como la altura del pico seleccionando la llamada línea base corta o larga o ambas. La línea base corta se dibuja en aproximadamente 1410-1320 cm⁻¹ a través de los puntos mínimos y la línea base larga aproximadamente entre 1410 y 1220 cm⁻¹. Las calibraciones deben realizarse específicamente para cada tipo de línea base. Además, el contenido de comonomero de la muestra desconocida necesita estar dentro del rango del contenido de comonomero de las muestras de calibración.

30

A partir de las muestras de calibración, se obtiene una línea recta como sigue:

35

$$C_i = k \cdot \frac{A_{1378,i}}{s_i} + b$$

en la que

C_i es el contenido de comonomero de la muestra de calibración i

A_{1378, i} es la absorbancia a aprox. 1378 cm⁻¹ de la muestra i

s_i es el espesor de la película de la muestra de calibración i

40

k es la pendiente de la línea de calibración (obtenida por análisis de regresión) y b es la intersección de la línea de calibración (obtenida por análisis de regresión).

Utilizando los parámetros k y b así obtenidos, el contenido de comonomero de las muestras se obtuvo a partir de

$$C_x = k \cdot \frac{A_{1378,x}}{s_x} + b$$

donde

45

C_x es el contenido de comonomero de la muestra desconocida

ES 2 619 729 T3

$A_{1378,x}$ es la absorbancia a aprox. 1378 cm^{-1} de la muestra desconocida

s_x es el espesor de la película de la muestra desconocida

k es la pendiente de la línea de calibración obtenida de las muestras de calibración como arriba

b es la intersección de la línea de calibración obtenida de las muestras de calibración.

- 5 El método proporciona el contenido de comonomero en % en peso o en % molar, dependiendo de cuál se usó en la calibración. Si se calibra adecuadamente, puede utilizarse el mismo enfoque para determinar el número de grupos metilo, es decir, CH_3 por 1000 átomos de carbono.

Contenido de Comonomero de PP (FTIR)

- 10 El contenido de etileno en polímero de propileno se midió por espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR). Se preparó una película delgada de la muestra (espesor aproximadamente $250\text{ }\mu\text{m}$) mediante prensado en caliente. El área del pico de absorción $-\text{CH}_2-$ ($800\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) se midió con el espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método se calibró mediante datos de contenido de etileno medidos por RMN ^{13}C .

Temperatura de fusión T_m , Temperatura de cristalización T_c :

Método 1 para polietileno

- 15 La temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_{cr}) se midieron con calorímetro de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de $3\pm 0,5\text{ mg}$. Se obtuvieron curvas de cristalización y de fusión durante $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de enfriamiento y calefacción entre -10°C y 200°C . Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de endotermas y exotermas, respectivamente.

Método 2 para polipropileno

- 20 Temperatura de fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_{cr}), y el grado de cristalinidad: medido con calorimetría de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg, típicamente $8\pm 0,5\text{ mg}$. Se obtuvieron curvas de cristalización y fusión durante $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de enfriamiento y calefacción entre 30°C y 225°C . Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de endotermas y exotermas.

Densidad

- 25 La densidad del compuesto hidrocarbonado fluorado (F) se midió de acuerdo con la norma ISO 12185.

La densidad del polímero se midió de acuerdo con la ISO 1183-2/1872-2B

Porosidad: BET con gas N_2 , ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; Preparación de la muestra: a una temperatura de 50°C , 6 horas en vacío.

- 30 Superficie: BET con N_2 gas ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de la muestra a una temperatura de 50°C , 6 horas en vacío.

El tamaño medio de partícula se mide con Coulter Counter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio

El tamaño medio de partícula (d_{50}) se mide con Coulter Counter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio

La densidad aparente BD se mide de acuerdo con ASTM 1895

- 35 Análisis por ICP

Se llevó a cabo el análisis elemental de un catalizador tomando una muestra sólida de masa, M , enfriándola sobre hielo seco. Las muestras se diluyeron hasta un volumen conocido, V , disolviéndose en ácido nítrico (HNO_3 , 65%, 5% de V) y agua recién desionizada (DI) (5% de V). A continuación se añadió la solución al ácido fluorhídrico (HF, 40%, 3% de V), se diluyó con agua DI hasta el volumen final, V , y se dejó estabilizar durante dos horas.

- 40 El análisis se llevó a cabo a temperatura ambiente usando un espectrómetro de excitación atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) Thermo Elemental IRIS Advantage XUV que se calibró inmediatamente antes del análisis usando un blanco (una solución de HNO_3 al 5%, HF al 3% en agua DI), un estándar bajo (10 ppm de Al en una solución de HNO_3 al 5%, HF 3% en agua DI), un estándar alto (50 ppm de Al, 50 ppm de Hf, 20 ppm de Zr en una solución de HNO_3 al 5% 3% de HF en agua DI) y una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 20 ppm de Hf, 10 ppm de Zr en una solución de HNO_3 al 5%, 3% de HF en agua DI).

- 45 El contenido de hafnio se monitorizó usando las líneas de 282.022 nm y 339.980 nm y el contenido de zirconio utilizando una línea de 339.198 nm . El contenido de aluminio se controló a través de la línea de $167,081\text{ nm}$, cuando

la concentración de Al en la muestra de ICP estaba entre 0-10 ppm y a través de la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al entre 10-100 ppm.

Los valores informados, que deben estar comprendidos entre 0 y 100, o se requiere una dilución adicional, son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan de nuevo con el catalizador original usando la ecuación 1.

5

$$C = \frac{R \times V}{M} \quad \text{Ecuación 1}$$

en donde

C es la concentración en ppm, referida al % de contenido por un factor de 10.000

R es el valor informado de ICP-AES

10 V es el volumen total de dilución en ml

M es la masa original de la muestra en g

Si se requiere dilución, entonces esto también debe tenerse en cuenta mediante la multiplicación de C por el factor de dilución.

2. Preparación de los Ejemplos:

15 **Ejemplo 1**

Sistema catalizador con base en complejo: Dicloruro de rac-ciclohexil(metil)silanodiilbis[2-metil-4- (4'-tert-butilfenil)indenil] zirconio

Preparación del sistema catalizador (B)

20 En un reactor de acero inoxidable revestido con vidrio de 90 dm³ se preparó la solución compleja a -5°C añadiendo 0,85 kg de un PFPO al 24,5% en peso ((2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluorononil)oxirano)/tolueno muy lentamente (3,4 ml/min) a 13,5 kg al 30% en peso de una solución de MAO (metilaluminoxano)/tolueno. Se aumentó la temperatura a 25°C y la solución se agitó durante 60 minutos. Después de la adición de 210 g del complejo, la solución se agitó durante otras dos horas. Esta mezcla se bombeó a 5 l/h al estátor del rotor con el par de estátor del rotor de 4M. En el rotor estátor con una velocidad de punta de 4 m/s, la mezcla se mezcló con un flujo de 32 l/h de PFC (hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano) formando así una emulsión. Las gotitas en la emulsión se solidificaron mediante un exceso de flujo de 450 l/h de PFC a una temperatura de 76°C en una manguera de teflón. La manguera se conectó a un reactor de acero inoxidable de 160 dm³ con camisa equipado con un elemento de mezcla helicoidal. En este reactor las partículas de catalizador se separaron del PFC por diferencia de densidad. Después de que se hubiese utilizado la solución compleja, las partículas de catalizador se secaron en el reactor de 160 dm³ a una temperatura de 70°C y un flujo de nitrógeno de 5 kg/h durante 7 h.

30

Porosidad y área superficial por debajo del límite de detección.

Relación molar Co/M (Al/Zr): 260 mol/mol

Tamaño medio de partícula:	26 µm
Contenido de Zr:	0,53% en peso
Contenido de Al:	34,5% en peso

35

Preparación de composición de catalizador

Se dispusieron 15 ml de PFC y 255,0 mg del sistema catalizador preparado anteriormente en un reactor de acero inoxidable de 125 ml. El reactor fue termostatado a 30°C y se añadieron 20 mmol de hidrógeno. La agitación se ajustó a 450 rpm. La polimerización se inició por adición de propileno (presión parcial ≈ 2,3 bar). Durante la polimerización, la presión total se mantuvo a 5,6 bares. La reacción se continuó durante 60 minutos, después de lo cual el reactor se desgasificó y se purgó repetidamente con nitrógeno. Después de la evaporación del PFC, se calculó que el aumento de peso del catalizador (5,46 g) correspondía al grado de polimerización: 5,46 g/0,255 g = 21,4 g de polímero/1,0 g de

40

catalizador. La composición de catalizador sólida era un polvo que fluía libremente. Mediante microscopía electrónica de barrido, la forma de la composición de catalizador sólida replica la forma de las partículas de catalizador del sistema catalizador (es decir, antes de la polimerización).

Ejemplo 2

5 Polimerización de propileno usando la composición de catalizador sólida del Ejemplo 1

Se introdujeron propileno líquido (1400 g), disolución de triisobutilaluminio (0,25 ml de TIBA en 5 ml de pentano) e hidrógeno (20 mmol) en un reactor de acero inoxidable de 5 litros. La temperatura del reactor se estabilizó a 30°C y 592,0 mg de la composición catalítica sólida (correspondiente a 26,4 mg del catalizador original no polimerizado) preparado en el Ejemplo 1 se descargaron al reactor con PFC (5 ml) y sobrepresión de nitrógeno. La agitación se ajustó a 250 rpm. La temperatura del reactor se aumentó a 70 °C en 15 minutos, después de lo cual se continuó la reacción de polimerización durante 30 min. Después, el reactor se desgasificó, se purgó con nitrógeno y se abrió. El rendimiento de polipropileno fue de 480 g. La actividad del catalizador fue de 36,4 kg PP/gcat•h con base en el catalizador seco original, no polimerizado. Las paredes del reactor estaban limpias. El polvo de polímero fluía libremente con morfología que replicaba la morfología del polvo de catalizador original. MFR (2/230) = 10,3 g/10 min.

15 Ejemplo 3 (comparativo)

La polimerización del Ejemplo 2 se repitió, pero esta vez usando el sistema catalizador (no la composición de catalizador) preparado en el Ejemplo 1.

Se utilizaron 32,6 mg del sistema catalizador preparado en el ejemplo 1 en la polimerización de propileno. De lo contrario, se siguió el procedimiento del Ejemplo 2. El rendimiento fue 347 g correspondiente a la actividad catalítica de 21,3 kg PP/gcat•h. Se observaron algunas láminas de polímero en las paredes del reactor. La superficie de las partículas de polímero era rugosa y la forma de las partículas de polímero no coincidía bien con la forma de las partículas de catalizador. MFR (2/230) = 10,2 g/10 min.

Ejemplo 4

Preparación de composición de catalizador:

25 Se utilizó el mismo sistema de catalizador que el preparado en el ejemplo 1 para la preparación de la composición de catalizador.

Se tomaron 15 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) y 248 mg de sistema catalizador en un reactor de acero inoxidable de 125 ml. El reactor fue termostatado a 30°C y se añadieron 6 mmol de hidrógeno. La agitación se ajustó a 450 rpm. La polimerización se inició por adición de propileno ($\approx 2,1$ bar de presión parcial). Durante la polimerización, la presión total se mantuvo a 3,0 bares. La reacción se continuó durante 60 minutos, después de lo cual el reactor se desgasificó y se purgó repetidamente con nitrógeno. Después de la evaporación del PFC, se calculó que el aumento de peso del catalizador (1,07 g) correspondía al grado de polimerización: $1,07 \text{ g} / 0,248 \text{ g} = 4,3 \text{ g de polímero} / 1,0 \text{ g de catalizador}$. La composición de catalizador sólida era un polvo que fluía libremente. Mediante microscopía electrónica de barrido, la forma de la composición de catalizador sólida replica la forma de las partículas de catalizador del sistema catalizador (es decir, antes de la polimerización); véase la figura 1.

Ejemplo 5

Polimerización de propileno usando la composición de catalizador sólida del Ejemplo 4. Se introdujeron propileno líquido (1400 g), disolución de triisobutilaluminio (0,25 ml de TIBA en 5 ml de pentano) e hidrógeno (20 mmol) en un reactor de acero inoxidable de 5 litros. La temperatura del reactor se estabilizó a 30°C y 147,4 mg de la composición de catalizador sólida (correspondiente a 27,8 mg del catalizador original no polimerizado) preparado en el Ejemplo 4 se descargaron al reactor con PFC (5 ml) y sobrepresión de nitrógeno. La agitación se ajustó a 250 rpm. La temperatura del reactor se aumentó a 70°C en 15 minutos, después de lo cual se continuó la reacción de polimerización durante 30 min. Después, el reactor se desgasificó, se purgó con nitrógeno y se abrió. El rendimiento de polipropileno fue de 287 g. La actividad del catalizador fue de 20,6 kg PP/gcat•h con base en el catalizador seco original, no polimerizado. Las paredes del reactor estaban limpias. El polvo de polímero fluía libremente con morfología que replicaba la morfología del polvo de catalizador original. MFR (2/230) = 23: 7 g/10 min.

Ejemplo 6

Preparación de composición de catalizador:

50 Se utilizó el mismo sistema de catalizador que el preparado en el ejemplo 1 para la preparación de la composición de catalizador.

Se tomaron 15 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) y 249 mg de sistema catalizador en un reactor de acero inoxidable de 125 ml. El reactor fue termostatado a 30 °C y se añadieron 1,5 mmol de hidrógeno. La agitación se ajustó a 450 rpm. La polimerización se inició por adición de propileno ($\approx 4,6$ bar de presión parcial). Durante la polimerización,

la presión total se mantuvo a 5,0 bar. La reacción se continuó durante 90 minutos, después de lo cual el reactor se desgasificó y se purgó repetidamente con nitrógeno. Después de la evaporación del PFC, se calculó que el aumento de peso del catalizador (3,47 g) correspondía al grado de polimerización: $3,47 \text{ g}/0,249 \text{ g} = 13,9 \text{ g de polímero}/1,0 \text{ g de catalizador}$. La composición de catalizador sólida era un polvo que fluía libremente. Por microscopía electrónica de barrido la forma de la composición de catalizador sólida replica la forma de las partículas de catalizador antes de la modificación.

Ejemplo 7

Polimerización de propileno utilizando la composición de catalizador sólida del Ejemplo 6. Se introdujeron propileno líquido (1400 g), solución de triisobutilaluminio (0,25 ml de TIBA en 5 ml de pentano) e hidrógeno (20 mmoles) en un reactor de acero inoxidable de 5 litros. La temperatura del reactor se estabilizó a 30°C y 353,0 mg de la composición de catalizador sólida (correspondiente a 23,6 mg del catalizador original no polimerizado) preparado en el Ejemplo 6 se descargó al reactor con PFC (5 ml) y sobrepresión de nitrógeno. La agitación se ajustó a 250 rpm. La temperatura del reactor se aumentó a 70°C en 15 minutos, después de lo cual se continuó la reacción de polimerización durante 30 min. Después, el reactor se desgasificó, se purgó con nitrógeno y se abrió. El rendimiento de polipropileno fue de 333 g. La actividad del catalizador fue de 28,2 kg PP/gcat·h con base en el catalizador seco original no polimerizado. Las paredes del reactor estaban limpias. El polímero en polvo fluía libremente con morfología que replicaba la morfología de la composición de catalizador sólida. $\text{MFR (2/230)} = 19,7 \text{ g}/10 \text{ min}$.

Ejemplo 8

Preparación de composición de catalizador:

Se usó el mismo sistema de catalizador que el preparado en el ejemplo 1 para la preparación de la composición de catalizador.

Se tomaron 15 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) y 253,5 mg del sistema catalizador en un reactor de acero inoxidable de 125 ml. El reactor fue termostatado a 30 °C y se añadieron 1,5 mmol de hidrógeno. La agitación se ajustó a 450 rpm. La polimerización se inició por adición de propileno ($\approx 4,6 \text{ bar}$ de presión parcial). Durante la polimerización, la presión total se mantuvo a 5,0 bar. La reacción se continuó durante 30 min, después de lo cual el reactor se desgasificó y se purgó repetidamente con nitrógeno. Después de la evaporación del PFC, se calculó que el aumento de peso del catalizador (3,47 g) correspondía al grado de polimerización: $1,42 \text{ g}/0,2535 \text{ g} = 5,6 \text{ g de polímero}/1,0 \text{ g de catalizador}$. La composición de catalizador sólida era un polvo que fluía libremente.

Ejemplo 9

Polimerización de propileno utilizando la composición de catalizador sólida del Ejemplo 8. Se introdujeron propileno líquido (1400 g), disolución de triisobutilaluminio (0,25 ml de TIBA en 5 ml de pentano) e hidrógeno (20 mmoles) en un reactor de acero inoxidable de 5 litros. La temperatura del reactor se estabilizó a 30°C y se inyectaron 180,3 mg de la composición de catalizador sólida (correspondiente a 27,3 mg del catalizador original no polimerizado) preparado en el Ejemplo 8 al reactor con sobrepresión de propileno y nitrógeno. La agitación se ajustó a 250 rpm. La temperatura del reactor se aumentó a 70° C en 15 minutos, después de lo cual se continuó la reacción de polimerización durante 30 min. Después, el reactor se desgasificó, se purgó con nitrógeno y se abrió. El rendimiento de polipropileno fue de 351 g. La actividad del catalizador fue de 25,7 kg PP/gcat·h con base en el catalizador seco original, no polimerizado. Las paredes del reactor estaban limpias. El polímero en polvo fluía libremente con morfología que replicaba la morfología de la composición de catalizador sólida. $\text{MFR (2/230)} = 18,8 \text{ g}/10 \text{ min}$.

Ejemplo 10

Preparación de composición de catalizador:

Se usó el mismo sistema de catalizador que el preparado en el ejemplo 1 para la preparación de la composición de catalizador.

Se dispusieron 15 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) y 253,8 mg del sistema catalizador en un reactor de acero inoxidable de 125 ml. El reactor fue termostatado a 30° C y se añadieron 1,5 mmol de hidrógeno. La agitación se ajustó a 450 rpm. La polimerización se inició por adición de propileno ($\approx 4,6 \text{ bar}$ de presión parcial). Durante la polimerización, la presión total se mantuvo a 5,0 bar. La reacción se continuó durante 15 minutos, después de lo cual el reactor se desgasificó y se purgó repetidamente con nitrógeno. Después de la evaporación del PFC, se calculó que el aumento de peso del catalizador (0,78 g) correspondía al grado de polimerización: $0,78 \text{ g}/0,2538 \text{ g} = 3,1 \text{ g de polímero}/1,0 \text{ g de catalizador}$. La composición de catalizador sólida era un polvo que fluía libremente.

Ejemplo 11

Polimerización de propileno usando la composición de catalizador sólida del Ejemplo 10. Se introdujeron propileno líquido (1400 g), disolución de triisobutilaluminio (0,25 ml de TIBA en 5 ml de pentano) e hidrógeno (20 mmol) en un reactor de acero inoxidable de 5 litros. La temperatura del reactor se estabilizó a 30° C y se añadieron 110,1 mg de la

composición catalítica sólida (correspondiente a 27,1 mg del catalizador original no prepolimerizado) preparado en el Ejemplo 10 al reactor con n-pentano (5 ml) y sobrepresión de nitrógeno. La agitación se ajustó a 250 rpm. La temperatura del reactor se aumentó a 70° C en 15 minutos, después de lo cual se continuó la reacción de polimerización durante 30 min. Después, el reactor se desgasificó, se purgó con nitrógeno y se abrió. El rendimiento de polipropileno fue de 375 g. La actividad del catalizador fue de 27,7 kg PP/gcat.h con base en el catalizador seco original no polimerizado. Las paredes del reactor estaban limpias. El polímero en polvo fluía libremente con morfología que replicaba la morfología de la composición de catalizador sólida. MFR (2/230) = 18,4 g/10 min.

Ejemplo 12

Preparación de composición de catalizador:

10 Se utilizó el mismo sistema de catalizador que el preparado en el ejemplo 1 para la preparación de la composición de catalizador.

15 Se dispusieron 15 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) y 256,4 mg del sistema catalizador en un reactor de acero inoxidable de 125 ml. El reactor fue termostataado a 30° C y se añadieron 1,5 mmol de hidrógeno. La agitación se ajustó a 450 rpm. La polimerización se inició por adición de propileno (\approx 4,6 bar de presión parcial). Durante la polimerización, la presión total se mantuvo a 5,0 bar. La reacción se continuó durante 7 minutos, después de lo cual el reactor se desgasificó y se purgó repetidamente con nitrógeno. Después de la evaporación del PFC, se calculó que el aumento de peso del catalizador (0,39 g) correspondía al grado de polimerización: $0,39 \text{ g}/0,2564 \text{ g} = 1,5 \text{ g de polímero}/1,0 \text{ g de catalizador}$. La composición de catalizador sólida era un polvo que fluía libremente.

Ejemplo 13

20 Polimerización de propileno usando la composición de catalizador sólida del Ejemplo 12. Se introdujeron propileno líquido (1400 g), disolución de triisobutilaluminio (0,25 ml de TIBA en 5 ml de pentano) e hidrógeno (20 mmol) en un reactor de acero inoxidable de 5 litros. La temperatura del reactor se estabilizó a 30° C y 74,5 mg de la composición de catalizador sólida (correspondiente a 29,4 mg del catalizador original no polimerizado) preparado en el Ejemplo 12 se descargaron al reactor con n-pentano (5 ml) y sobrepresión de nitrógeno. La agitación se ajustó a 250 rpm. La temperatura del reactor se aumentó a 70° C en 15 minutos, después de lo cual se continuó la reacción de polimerización durante 30 min. Después, el reactor se desgasificó, se purgó con nitrógeno y se abrió. El rendimiento de polipropileno fue de 246 g. La actividad del catalizador fue de 16,7 kg PP/gcat.h con base en el catalizador seco original, no polimerizado. Las paredes del reactor estaban limpias. El polímero en polvo fluía libremente con morfología que replicaba la morfología de la composición de catalizador sólida. MFR (2/230) = 25,5 g/10 min.

Ejemplo 14

Preparación de composición de catalizador:

Se utilizó el mismo sistema de catalizador que el preparado en el ejemplo 1 para la preparación de la composición de catalizador.

35 Se tomaron 15 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) y 256,7 mg del sistema catalizador en un reactor de acero inoxidable de 125 ml. El reactor fue termostataado a 30° C y no se añadió hidrógeno. La agitación se ajustó a 450 rpm. La polimerización se inició por adición de propileno (\approx 7 bar de presión parcial). Durante la polimerización, la presión total se mantuvo a 7,0 bares. La reacción se continuó durante 120 minutos, después de lo cual el reactor se desgasificó y se purgó repetidamente con nitrógeno. Después de la evaporación del PFC, se calculó que el aumento de peso del catalizador (6,41 g) correspondía al grado de polimerización: $6,41 \text{ g}/0,2567 \text{ g} = 25,0 \text{ g de polímero}/1,0 \text{ g de catalizador}$. La composición de catalizador sólida era un polvo que fluía libremente.

Ejemplo 15

45 Polimerización de propileno utilizando la composición de catalizador sólida del Ejemplo 14. Se introdujeron propileno líquido (1400 g), disolución de triisobutilaluminio (0,25 ml de TIBA en 5 ml de pentano) e hidrógeno (20 mmoles) en un reactor de acero inoxidable de 5 litros. La temperatura del reactor se estabilizó a 30°C y 715,2 mg de la composición de catalizador sólida (correspondiente a 27,6 mg del catalizador original no polimerizado) preparada en el Ejemplo 14 se descargaron al reactor con n-pentano (5 ml) y sobrepresión de nitrógeno. La agitación se ajustó a 250 rpm. La temperatura del reactor se aumentó a 70°C en 15 minutos, después de lo cual se continuó la reacción de polimerización durante 30 min. Después, el reactor se desgasificó, se purgó con nitrógeno y se abrió. El rendimiento de polipropileno fue de 194 g. La actividad del catalizador fue de 14,1 kg PP/gcat.h con base en el catalizador seco original, no polimerizado. Las paredes del reactor estaban limpias. El polímero en polvo fluía libremente con morfología que replicaba la morfología de la composición de catalizador sólida. MFR (2/230) = 31,1 g/10 min.

Ejemplo 16

Polimerización de propileno usando la composición de catalizador sólida del Ejemplo 8 después de dispersar en aceite

La composición de catalizador sólida del Ejemplo 8 (578,7 mg) se mezcló con aceite blanco Primol 352 (2,66 g)

mediante agitación para formar una dispersión catalizador/aceite. Se introdujeron propileno líquido (1400 g), disolución de triisobutilaluminio (0,25 ml de TIBA en 5 ml de pentano) e hidrógeno (20 mmoles) en un reactor de acero inoxidable de 5 litros. La temperatura del reactor se estabilizó a 30° C y 871,5 mg de la dispersión catalizador/aceite (correspondiente a 27,8 mg del catalizador original no polimerizado) se descargaron al reactor con una pequeña cantidad de propileno y sobrepresión de nitrógeno. La agitación se ajustó a 250 rpm. La temperatura del reactor se aumentó a 70° C en 15 minutos, después de lo cual se continuó la reacción de polimerización durante 30 min. Después, el reactor se desgasificó, se purgó con nitrógeno y se abrió. El rendimiento de polipropileno fue de 301 g. La actividad del catalizador fue de 21,7 kg PP/gcat•h con base en el catalizador seco original, no polimerizado. Las paredes del reactor estaban limpias. El polímero en polvo fluía libremente con morfología que replicaba la morfología de la composición de catalizador sólida. MFR (2/230) = 22,0 g/10 min.

Ejemplo 17

Preparación de composición de catalizador:

Se utilizó el mismo sistema catalizador que el preparado en el ejemplo 1 para la preparación de la composición de catalizador.

Se dispusieron 15 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) y 1,355 g del sistema catalizador en un reactor de acero inoxidable de 125 ml. El reactor fue termostatado a 45 ° C y se añadieron 1,5 mmol de hidrógeno. La agitación se ajustó a 450 rpm. La polimerización se inició por adición de propileno (≈ 4,6 bar de presión parcial). Durante la polimerización, la presión total se mantuvo a 5,0 bar. La reacción se continuó durante 15 minutos, después de lo cual el reactor se desgasificó y se purgó repetidamente con nitrógeno. Después de la evaporación del PFC, se calculó que el aumento de peso del catalizador (3,17 g) correspondía al grado de polimerización: 3,17 g/1,355 g = 2,3 g de polímero/1,0 g de catalizador. La composición de catalizador sólida era un polvo que fluía libremente.

Ejemplo 18

Polimerización de propileno usando la composición de catalizador sólida del Ejemplo 17. Se introdujeron propileno líquido (1400 g), disolución de triisobutilaluminio (0,25 ml de TIBA en 5 ml de pentano) e hidrógeno (20 mmol) en un reactor de acero inoxidable de 5 litros. La temperatura del reactor se estabilizó a 30°C y 92,2 mg de la composición catalítica sólida (correspondiente a 27,6 mg del catalizador original no polimerizado) preparado en el Ejemplo 17 se descargaron al reactor con PFC (5 ml) y sobrepresión de nitrógeno. La agitación se ajustó a 250 rpm. La temperatura del reactor se aumentó a 70°C en 15 minutos, después de lo cual se continuó la reacción de polimerización durante 30 min. Después, el reactor se desgasificó, se purgó con nitrógeno y se abrió. El rendimiento de polipropileno fue de 227 g. La actividad del catalizador fue de 16,4 kg de PP/gcat.h con base en el catalizador seco original, no polimerizado. Las paredes del reactor estaban limpias. El polímero en polvo fluía libremente con morfología que replicaba la morfología de la composición de catalizador sólida. MFR (2/230) = 29,2 g/10 min.

Ejemplo 19

Preparación de composición de catalizador:

El mismo sistema catalizador como se preparó en el Ejemplo 1 fue usado para la preparación de la composición de catalizador.

Se tomaron 15 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano (PFC) y 1,354 g del sistema catalizador en un reactor de acero inoxidable de 125 ml. El reactor fue termostatado a 30°C y se añadieron 1,5 mmol de hidrógeno. La agitación se ajustó a 900 rpm. La polimerización se inició por adición de propileno (≈ 4,6 bar de presión parcial). Durante la polimerización, la presión total se mantuvo a 5,0 bar. La reacción se continuó durante 15 minutos, después de lo cual el reactor se desgasificó y se purgó repetidamente con nitrógeno. Después de la evaporación del PFC, se calculó que el aumento de peso del catalizador (3,28 g) correspondía al grado de polimerización: 3,28 g/1,354 g = 2,4 g de polímero/1,0 g de catalizador. La composición de catalizador sólida era un polvo que fluía libremente.

Ejemplo 20

Polimerización de propileno utilizando la composición de catalizador sólida del Ejemplo 19. Se introdujeron propileno líquido (1400 g), solución de triisobutilaluminio (0,25 ml de TIBA en 5 ml de pentano) e hidrógeno (20 mmoles) en un reactor de acero inoxidable de 5 litros. La temperatura del reactor se estabilizó a 30°C y se purgaron 98,0 mg de la composición de catalizador sólida (correspondiente a 27,6 mg del catalizador original no polimerizado) preparado en el Ejemplo 19 al reactor con PFC (5 ml) y sobrepresión de nitrógeno.

La agitación se ajustó a 250 rpm. La temperatura del reactor se aumentó a 70 ° C en 15 min, después de lo cual se continuó la reacción de polimerización durante 30 min. Después, el reactor se desgasificó, se purgó con nitrógeno y se abrió. El rendimiento de polipropileno fue de 243 g. La actividad del catalizador fue de 17,0 kg PP/gcat•h con base en el catalizador seco original, no polimerizado. Las paredes del reactor estaban limpias. El polímero en polvo fluía libremente con morfología que replicaba la morfología de la composición de catalizador sólida. MFR (2/230) = 27,3 g/10 min.

Ejemplo 21

Sistema catalizador con base en el complejo:

Se preparó el sistema catalizador bis(n-butyl-ciclopentadienil) hafnio dibencil (n-BuCp)₂HfBz₂ como sigue

5 En un reactor de acero inoxidable revestido de vidrio de 90 dm³ se preparó la solución compleja a -5°C añadiendo 1,45 kg de una solución de PFPO/tolueno al 24,5% en peso muy lentamente (3,4 ml/min) a 23 kg 30% metilaluminoxano/tolueno. La temperatura se aumentó a 25 ° C y la solución se agitó durante 60 minutos. Después de la adición de 308 g de (n-BuCp) 2HfBz2 (contenido de Hf 75,3% en peso en tolueno) la solución se agitó durante dos horas más. Esta mezcla se bombeó a 5 l/h al estátor del rotor con el par de estátor del rotor 4M. En el estátor de rotor con una velocidad de punta de 4 m/s, la mezcla se mezcló con un flujo de 32 l/h de PFC formando así una emulsión.

10 Las gotitas en la emulsión se solidificaron mediante un exceso de flujo de 350 l/h PFC a una temperatura de 86°C en una manguera de Teflon. La manguera se conectó a un reactor de acero inoxidable de 160 dm³ con camisa equipada con un elemento de mezcla helicoidal. En este reactor las partículas de catalizador se separaron del PFC por diferencia de densidad. Después de haber utilizado la solución compleja, las partículas de catalizador se secaron en el reactor de 160 dm³ a una temperatura de 70 ° C y un flujo de nitrógeno de 5 kg/h durante 4 h.

15

Porosidad:	Por debajo del límite de detección
Área de superficie:	Por debajo del límite de detección
Tamaño medio de partícula:	50 µm
Proporción molar Al/Hf:	300 mol/mol
Contenido de Al:	34,9% en peso
Contenido en Hf:	0,79% en peso

Preparación de composición de catalizador:

20 Se añadieron 737,2 mg del sistema catalizador preparado de acuerdo con este ejemplo y 40 ml de PFC a un reactor de acero inoxidable de 125 ml. La temperatura dentro del reactor se ajustó a 50°C. Después de esto, el reactor se presurizó con 3 bar de etileno. Se calculó que se necesitaban 0,15 g del etileno para llenar la fase gaseosa y saturar la fase PFC. El reactor se ventiló después de haber consumido 1,1 g de etileno adicional. La velocidad de agitación fue de 200 RPM y el tiempo de polimerización fue de 34 min.

El polímero producido tiene un grado de polimerización de 1,5 g de PE/g de catalizador.

Ejemplo 22

25 Polimerización de etileno usando la composición de catalizador sólida del Ejemplo 21

30 La composición de catalizador sólida se añadió directamente a un reactor de acero inoxidable de 125 ml. Se añadieron 30 g de propano como medio de polimerización a temperatura ambiente. Se utilizaron 1,6 ml de 1-hexeno como comonomero. Se usó 1 ml de 1% en peso de TiBA como depurador. Se añadieron el comonomero y el eliminador con el medio de polimerización. La polimerización tuvo lugar durante 60 min a 80 ° C y con una presión parcial de etileno de 7,5 bar. El rendimiento fue de 4,7 g y por lo tanto la actividad fue de 0,16 kg de PE/1,0 g de catalizador. No hubo contaminación.

Ejemplo 23

El sistema catalizador se basa en el mismo complejo, complejo de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio dibencilo(n-BuCp)₂HfBz₂, como en el ejemplo 21.

35 El sistema catalizador se preparó como sigue.

40 En un reactor de acero inoxidable recubierto con revestimiento de vidrio de 90 dm³, se preparó la solución compleja a -5°C añadiendo 1,26 kg de un 24,5% en peso de PFPO ((2,2,3,3,4,4,5, 5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluoronil) oxirano)/tolueno muy lentamente (3,4 ml/min) a 20 kg 30% en peso de solución de metilaluminoxano/tolueno. La temperatura se aumentó a 25 ° C y la solución se agitó durante 60 minutos. Después de la adición de 253 g de complejo (contenido en Hf 78,8% en peso en tolueno) la solución se agitó durante otras dos horas. Esta mezcla se bombeó a 5 l/h al estátor del rotor con el par de estátor del rotor 4M. En el rotor estátor con una velocidad de punta de 4 m/s, la mezcla se mezcló con un flujo de 32 l/h de PFC (hexadecafluoro-1,3-dimetilciclohexano) formando así una emulsión.

- 5 Las gotitas en la emulsión se solidificaron mediante un exceso de flujo de 450 l/h PFC a una temperatura de 60° C en una manguera de Teflon. La manguera se conectó a un reactor de acero inoxidable de 160 dm³ con camisa equipado con un elemento de mezcla helicoidal. En este reactor las partículas del catalizador se separaron del PFC por diferencia de densidad. Después de haber utilizado la solución compleja, las partículas del catalizador se secaron en el reactor de 160 dm³ a una temperatura de 70° C y un flujo de nitrógeno de 5 kg/h durante 4 h.

Porosidad:	Por debajo del límite de detección
Área de superficie:	Por debajo del límite de detección
Relación molar Al/Hf:	300 mol/mol
Contenido de Al:	34,9% en peso
Contenido en Hf:	0,79% en peso

Ejemplos 24-25 (Comparativos)

- 10 Las polimerizaciones de etileno se llevaron a cabo utilizando el sistema catalizador según el ejemplo 23. Se alimentó el sistema catalizador al reactor de polimerización de etileno como suspensión oleosa.

Tabla 1: Polimerización de etileno utilizando el sistema catalizador bis(n-butilciclopentadienil)hafnio dibencilo (no polimerizado) del ejemplo 23

		Ejemplo 24	Ejemplo 25
Tipo de catalizador		Ejemplo 23	Ejemplo 23
Escala	[ml]	130	130
Grado de polimerización		-	-
Cantidad de suspensión de aceite de catalizador	[mg]	1002	1060
Cantidad de catalizador	[mg]	5,1	5,3
Presión (C2)	[bar]	7	7
1-hexano	[ml/(mg C3)]	0,023	0,023
Rendimiento	[g]	1,25	0,50
actividad	[kg/(g h)]	0,27	0,11
Comentarios		Contaminación	Contaminación

- 15 La Tabla 1 muestra que si el sistema de catalizador sin una matriz polimérica se alimenta en condiciones de polimerización de ensayo estándar, el catalizador contamina el reactor.

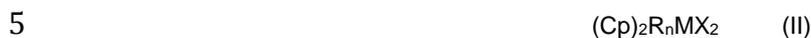
REIVINDICACIONES

1. Composición de catalizador sólida que comprende una matriz polimérica (A) y distribuida en la misma un sistema catalizador sólido (B), en el que
- (a) el sistema catalizador sólido (B)
- 5 (i) tiene
- (α) una porosidad medida de acuerdo con ASTM 4641 de menos de 1,40 ml/g, y/o
- (β) un área superficial medida de acuerdo con ASTM D3663 de menos de 15 m²/g,
- (ii) comprende
- (α) un compuesto de metal de transición de fórmula (I)
- 10
$$L_n R_m M X_q \quad (I)$$
- en la que
- "M" es un metal de transición de uno cualquiera de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (ICTPAC),
- Cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente,
- Cada "L" es independientemente un ligando orgánico que se coordina con el metal de transición (M),
- 15 "R" es un grupo puente que une dos ligandos orgánicos (L),
- dichos ligandos orgánicos (L) y dichos grupos puente (R) no comprenden grupos olefínicos polimerizables,
- "m" es 2 o 3,
- "n" es 0, 1 ó 2,
- "q" es 1,2 o 3,
- 20 m + q es igual a la valencia del metal de transición (M),
- y
- (β) un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de Al,
- y
- (iii) está libre de material portador de sílice y MgCl₂,
- 25 y
- (b) la relación en peso de la matriz polimérica (A) y el sistema catalítico (B) [peso de la matriz polimérica (A)/peso del sistema catalizador (B)] La composición de catalizador sólida está en el rango de 1,0 a 6,0.
2. Composición de catalizador sólida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
- (a) la relación molar de Al del cocatalizador (Co) y el metal de transición "M" del compuesto de metal de transición [Al/M] es de 100 a 800 mol/mol
- 30 y/o
- (b) la matriz polimérica (A) no está unida covalentemente a uno cualquiera de los ligandos orgánicos (L) y/o a uno cualquiera de los grupos puente (R) del compuesto de metal de transición.
3. Composición de catalizador sólida de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que
- 35 (a) el compuesto de metal de transición de fórmula (I) y un cocatalizador (Co) que comprende compuesto de Al constituyen al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 85% del sistema catalizador (B) y adicionalmente material orgánico o inorgánico como máximo 40% en peso, preferiblemente como máximo 15% en peso del sistema catalizador (B),
- y/o
- 40 (b) el sistema catalizador (B) no comprende ningún material inerte orgánico catalítico y/o inorgánico

y/o

(c) la matriz polimérica (A) comprende, preferiblemente consiste en, polietileno y/o polipropileno.

4. Composición de catalizador sólida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el compuesto de metal de transición tiene una fórmula (II)

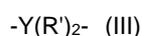


"M" es zirconio (Zr), hafnio (Hf) o titanio, Preferiblemente zirconio (Zr) o hafnio (Hf),

cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente,

cada "Cp" es independientemente un ligando cíclico orgánico insaturado que se coordina con el metal de transición (M),

10 "R" es Un grupo puente que une dos ligandos orgánicos (L) y el grupo puente (R) tiene la fórmula (III)



en la que

Y es carbono (C), silicio (Si) o germanio (Ge), y

R' es alquilo C1 a C20, arilo C6 a C12, arilalquilo C7 a C12 o trimetilsililo,

15 "n" es 0 ó 1, y

al menos un ligando "Cp", preferiblemente ambos ligandos "Cp" es (son) seleccionado (s) del grupo que consiste en ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido.

20 5. Composición de catalizador sólida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el cocatalizador (C) es un compuesto de trialkilaluminio y/o aluminoxano.

6. Composición de catalizador sólida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de catalizador sólida se puede obtener, preferiblemente se obtiene, por polimerización de al menos un monómero olefínico en presencia del sistema catalizador (B) en forma sólida.

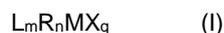
25 7. Composición de catalizador sólida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de catalizador sólida se puede obtener, preferiblemente se obtiene, de acuerdo con el procedimiento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14.

8. Procedimiento para la fabricación de una composición de catalizador sólida que comprende las etapas de

(a) formar en un recipiente una dispersión que comprende un sistema catalizador (B) y un diluyente que comprende un compuesto hidrocarbonado fluorado (F), en el que el sistema catalizador (B)

30 (i) comprende

(a) un compuesto de metal de transición de fórmula (I)



en la que

"M" es un metal de transición de cualquiera de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC),

35 cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente,

cada "L" es independientemente un ligando orgánico que se coordina con el metal de transición (M),

"R" es un grupo puente que enlaza dos ligandos orgánicos (L),

dichos ligandos orgánicos (L) y dichos grupos puente (R) no comprenden grupos olefínicos polimerizables,

"m" es 2 o 3,

40 "n" es 0, 1 o 2,

"q" es 1, 2 o 3, y

m + q es igual a la valencia del metal de transición (M), y

(β) un cocatalizador (Co) que comprende un metal (M') del Grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferiblemente un cocatalizador (Co) que comprende un compuesto de Al,

(ii) tiene

5 (α) una porosidad medida de acuerdo con ASTM 4641 de menos de 1,40 ml / g,

y/o

(β) un área superficial medida de acuerdo con ASTM D 3663 de menos de 15 m² / g,

y

(iii) está libre de material portador de sílice y MgCl₂

10 (b) alimentar al menos un monómero de olefina, preferiblemente al menos un monómero de α-olefina, en el recipiente,

(c) operar el recipiente en condiciones tales que el al menos un monómero de olefina sea polimerizado por el sistema catalizador (B), produciendo de este modo una composición de catalizador sólida que comprende una matriz polimérica (A) en la que se dispersa el sistema catalizador sólido (B) ,

15 (d) finalizar la polimerización de la etapa (c) cuando la proporción en peso de la matriz polimérica (A) y del sistema catalítico (B) [peso de la matriz polimérica (A)/peso del sistema catalizador (B)] en la composición de catalizador sólida en el rango de 1,0 a 6,0.

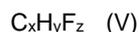
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el diluyente comprende únicamente compuestos hidrocarbonados fluorados (F).

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, en el que

20 (a) el diluyente y/o el compuesto hidrocarbonado fluorado (F) tiene una densidad medida según ISO 12185 (a 20°C) inferior a 2,5 g/m³,

y/o

(b) los compuestos hidrocarbonados fluorados (F) están representados por la fórmula (V)



25 en la que

x es un número entero de 1 a 40, preferentemente de 4 a 15,

y es superior o igual a 0, preferiblemente al menos 1 y

z es un número entero y al menos uno, preferiblemente z es un número entero y más de 2,

más preferiblemente y y z son números enteros y al menos uno.

30 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde el diluyente es perfluoro-1,3-dimetilciclohexano.

12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8 a 11, en donde

(a) el compuesto de metal de transición y/o el cocatalizador (C) se definen adicionalmente como en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

35 y/o

(b) en el que el monómero de olefina es etileno y/o propileno

13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en donde

(a) en la etapa (c) la temperatura dentro del recipiente se mantiene igual o por debajo de 70°C y/o la presión dentro del recipiente es de 1 a 15 bar,

40 y

(b) opcionalmente en la etapa (d), la terminación de la polimerización se consigue por desgasificación del recipiente.

14. Uso de una composición de catalizador sólida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 precedentes en un procedimiento, preferiblemente en un procedimiento que comprende al menos un reactor en bucle y/o al menos un reactor en fase gaseosa, para la fabricación de un polímero, como polietileno o polipropileno.

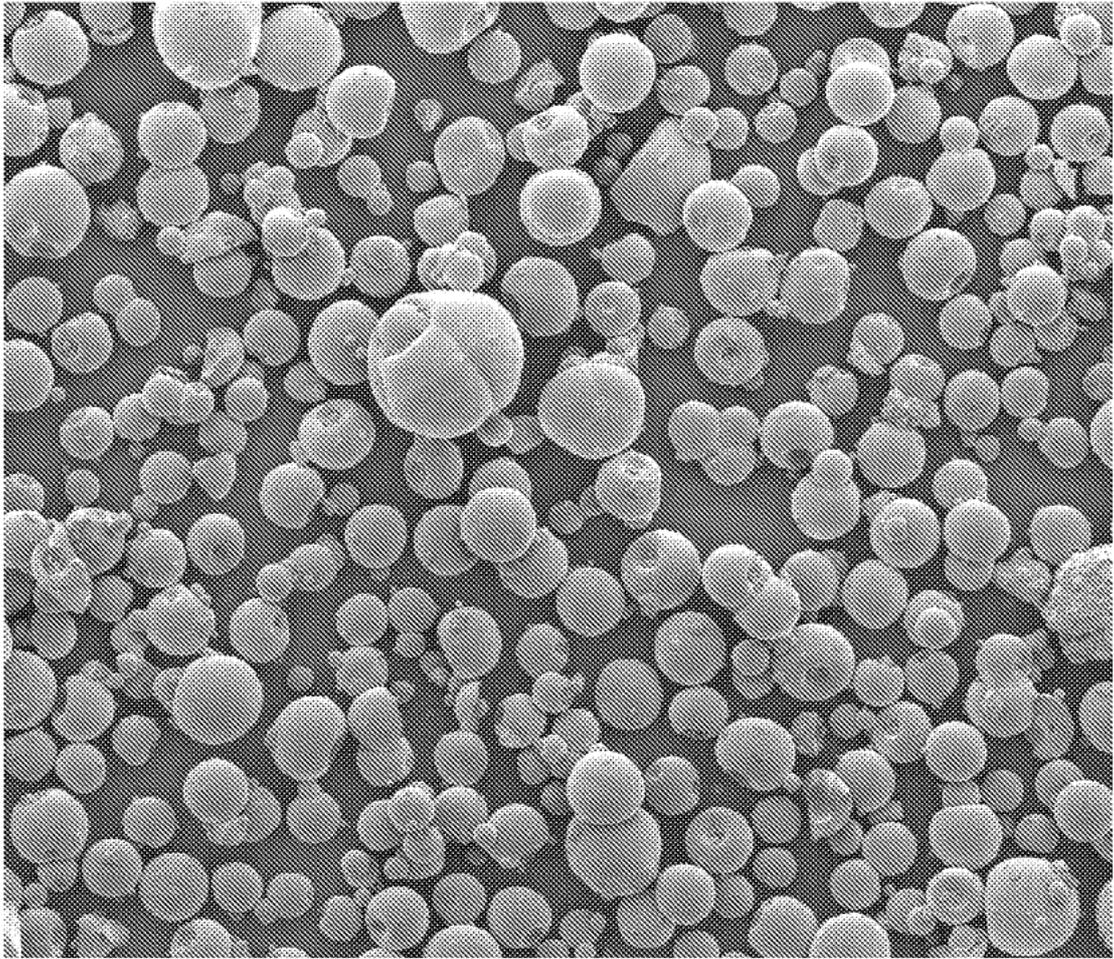


Figura 1: Partículas de la composición de catalizador sólida obtenida