

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 449**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2006 PCT/EP2006/062964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2006 WO06134046**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2006 E 06763558 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 1891123**

54 Título: **Proceso para la copolimerización de propileno**

30 Prioridad:

13.06.2005 EP 05105137

15.06.2005 US 690629 P

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

03.12.2018

73 Titular/es:

BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)

**Brühler Strasse 60
50389 Wesseling, DE**

72 Inventor/es:

**RESONI, LUIGI;
CIACCIA, ELEONORA y
FOCANTE, FRANCESCA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

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

ES 2 692 449 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la copolimerización de propileno.

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de copolímeros de propileno isotácticos y al menos etileno o una alfa olefina de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$, en donde T es un radical alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ en solución. Dicho proceso se lleva a cabo usando una clase particular de sistema catalizador en base a metaloceno.

El proceso para la copolimerización de propileno usando el sistema catalizador de metaloceno ya es conocido en la técnica. Por ejemplo en EP 629 632 se describe una serie de ejemplos de polimerización en solución. Sin embargo este documento describe un sistema catalizador en base a bis-indenil metaloceno con puente en donde los grupos de indenilo están sustituidos únicamente en las posiciones 2 y 4. Más aun, los resultados de la polimerización aún pueden mejorarse.

El documento WO 03/050131 describe una clase de compuestos de bis-indenil metaloceno con puente en donde los restos de indenilo están sustituidos al menos en las posiciones 2, 4 y 5. En este documento cerca de 100 páginas se usan para enumerar ejemplos de compuestos incluidos en la fórmula general, todos estos compuestos son compuestos de bis-indenil metaloceno con puente sustituidos en las posiciones 2,4 y 5. El documento WO 03/050131 establece que esta clase de compuestos de metaloceno pueden usarse para cualquier clase de procesos de polimerización, incluyendo polimerizaciones en solución. Sin embargo, todos los ejemplos están dirigidos a un proceso de polimerización en suspensión.

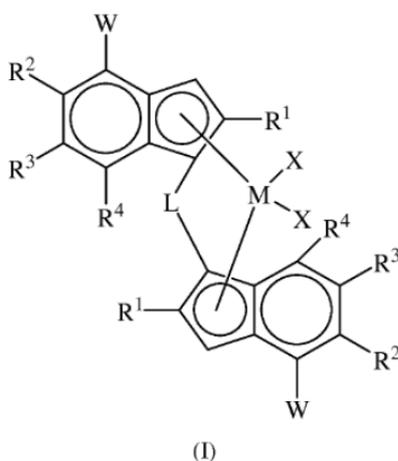
El documento WO 03/045551 describe una clase de compuestos de bis-indenil metaloceno con puente tales como $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-}^i\text{Pr}-4\text{-}(p\text{-}^i\text{Bu}-\text{Ph})\text{-1-Ind})(2,5,6,7\text{-Me}_4\text{-4-(p-}^i\text{Bu-Ph)-1-Ind})\text{ZrCl}_2$ usados en la copolimerización aleatoria de propileno etileno.

El documento PCT/EP2004/013827 divulga una clase de compuestos de bis-indenil metaloceno en donde los restos de indenilo están sustituidos en la posición 5 y 6 por un anillo condensado. El documento PCT/EP2004/013827 está enfocado principalmente en estructuras simétricas C_1 y no hay divulgaciones explícitas de compuestos simétricos C_2 . En otras palabras, este documento está enfocado en compuestos de metaloceno que comprenden dos restos de ciclopentadienilo que tienen diferentes patrones de sustitución.

Por lo tanto, existe la necesidad de encontrar un sistema catalizador capaz de proporcionar copolímeros de propileno que tengan alto peso molecular en alto rendimiento y que puedan usarse a temperaturas de interés industrial en un proceso de polimerización en solución.

Un objeto de la presente invención es un proceso de polimerización en solución que comprende poner en contacto, en condiciones de polimerización, propileno y al menos etileno o una alfa olefina de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$, en donde T es un radical alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, en presencia de un sistema catalizador que se obtiene al poner en contacto:

a) al menos un compuesto de metaloceno de fórmula (I)



b) alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión de alquil metaloceno; y opcionalmente

c) un compuesto de organoaluminio;

en donde en el compuesto de metaloceno de fórmula (I):

M es un átomo de un metal de transición seleccionado de los que pertenecen al grupo 3, 4 o a los grupos de lantánido o actínido en la Tabla Periódica de los Elementos; preferiblemente M es zirconio, titanio o hafnio; X,

iguales o diferentes entre sí, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OR'O, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ o PR₂ en donde R es un radical alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; y R' es un radical alquilideno C₁-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀ o arilalquilideno C₇-C₂₀; preferiblemente X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo OR'O o R; más preferiblemente X es cloro o un radical metilo;

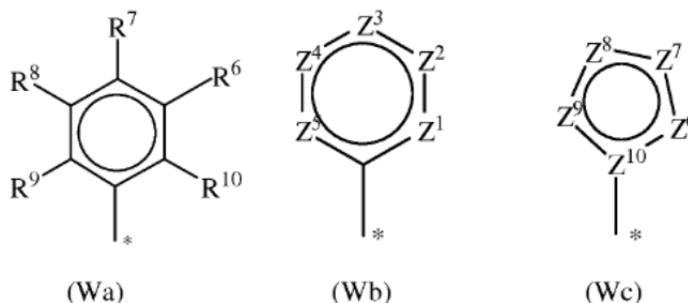
L es un grupo con puente divalente seleccionado de un radical alquilideno C₁-C₂₀, cicloalquilideno C₃-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀ o arilalquilideno C₇-C₂₀ que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o es un radical sililideno que contiene hasta 5 átomos de silicio; preferiblemente L es Si(R₁₁)₂ en donde R₁₁ es un radical alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico; más preferiblemente L es Si(CH₃)₂ o SiPh₂; R₁ es un radical hidrocarburo C₁-C₄₀ lineal que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos tales como un radical metilo o etilo; preferiblemente R₁ es un radical alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀ lineal, que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; preferiblemente R₁ es un radical alquilo C₁-C₁₀ lineal; más preferiblemente R₁ es un radical metilo o etilo;

R₂ y R₃, iguales o diferentes entre sí, son radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o R₂ y R₃, son parte del anillo de 4 a 7 miembros condensado al anillo de benceno del resto indenilo conteniendo dicho anillo opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; siendo sustituida la valencia de cada átomo que forma dicho anillo con radicales R₁₈; eso significa que está lleno de grupos R₁₈, en donde R₁₈, iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o un radical hidrocarburo C₁-C₂₀; preferiblemente R₁₈ es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₇-C₂₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; más preferiblemente R₁₈ es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; más preferiblemente R₁₈ es un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo; dicho anillo puede estar saturado o puede contener enlaces dobles; preferiblemente R₂ y R₃, iguales o diferentes entre sí, son radicales alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o R₂ y R₃ son parte de un anillo de 5 o 6 miembros; conteniendo dicho anillo opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-16 de la Tabla Periódica de los Elementos; preferiblemente los grupos 15-16 de la Tabla Periódica de los Elementos; formando la valencia de cada átomo dicho anillo que está sustituido por radicales R¹⁸, como se describió anteriormente; preferiblemente R² y R³, son radicales alquilo C₁-C₂₀ o forman juntos un anillo de 3 a 7 miembros saturado condensado;

R⁴ es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo C₁-C₄₀ que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; preferiblemente R⁴ es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; preferiblemente R⁴ es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₁₀ o arilo C₆-C₄₀;

W es un anillo de 5 o 6 miembros aromático que puede contener heteroátomos que pertenecen a los grupos 15-16 de la Tabla Periódica de los Elementos; la valencia de cada átomo de dicho anillo está sustituida con un átomo de hidrógeno o puede estar sustituida opcionalmente con grupos R⁵, en donde R⁵, iguales o diferentes entre sí, son radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; preferiblemente R⁵, son radicales alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

Preferiblemente W se selecciona del grupo que comprende los siguientes restos de la fórmula (Wa), (Wb) y (Wc):



en donde * representa el punto en el cual el resto se enlaza al resto indenilo del compuesto de la fórmula (I); R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} , iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C_1 - C_{40} que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; preferiblemente R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} , son átomos de hidrógeno o radicales alquilo C_1 - C_{40} , alquenilo C_2 - C_{40} , alquinilo C_2 - C_{40} , arilo C_6 - C_{40} , alquilarilo C_7 - C_{40} o arilalquilo C_7 - C_{40} lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

Z^1 es un átomo de nitrógeno o un grupo CR^{10} ; Z^2 es un átomo de nitrógeno o un grupo CR^6 ; Z^3 es un átomo de nitrógeno o un grupo CR^7 ; Z^4 es un átomo de nitrógeno o un grupo CR^8 ; Z^5 es un átomo de nitrógeno o un grupo CR^9 ; siempre que no más de 2 grupos entre Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 y Z^5 sean átomos de nitrógeno, preferiblemente no más de un grupo entre Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 y Z^5 sea un átomo de nitrógeno;

Z^6 es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR^{13} o un grupo CR^{13} ; Z^7 es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR^{14} o un grupo CR^{14} ; Z^8 es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR^{15} o un grupo CR^{15} ; Z^9 es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR^{16} o un grupo CR^{16} ; Z^{10} es un átomo de nitrógeno o un átomo de carbono que enlaza el resto indenilo de la estructura de la fórmula (I); con la condición de que no más de 1 grupo entre Z^6 , Z^7 , Z^8 , Z^9 o Z^{10} sea un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un átomo de un grupo que contiene nitrógeno seleccionado de NR^{13} , NR^{14} , NR^{15} , NR^{16} y un átomo de nitrógeno;

R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} son iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C_1 - C_{40} que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; preferiblemente R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son átomos de hidrógeno o radicales alquilo C_1 - C_{40} , alquenilo C_2 - C_{40} , alquinilo C_2 - C_{40} , arilo C_6 - C_{40} , alquilarilo C_7 - C_{40} o arilalquilo C_7 - C_{40} lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; más preferiblemente R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son átomos de hidrógeno, radicales alquilo C_1 - C_{40} o arilo C_6 - C_{40} ;

En el resto de la fórmula (Wa), en una realización preferida, R^7 es un radical alquilo C_1 - C_{40} , preferiblemente un radical alquilo C_1 - C_{40} ramificado tal como un radical tercbutilo, más preferiblemente R^7 es un radical alquilo C_1 - C_{40} ramificado en donde el átomo de carbono en la posición alfa es un átomo de carbono terciario y R^6 , R^8 , R^9 y R^{10} son átomos de hidrógeno; en una realización más preferida R^{10} y R^8 son radicales alquilo C_1 - C_{40} , preferiblemente son radicales alquilo C_1 - C_{40} lineales tales como radicales metilo y R^7 y R^9 son radicales hidrógeno;

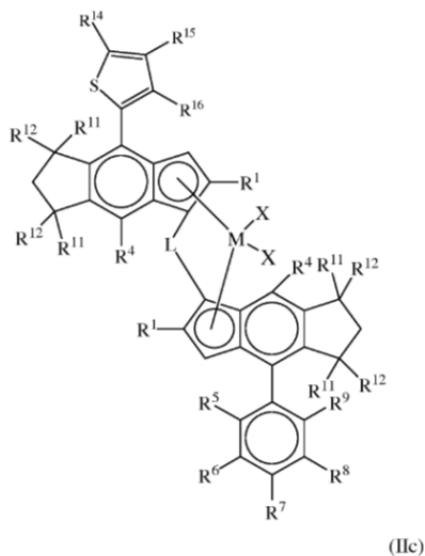
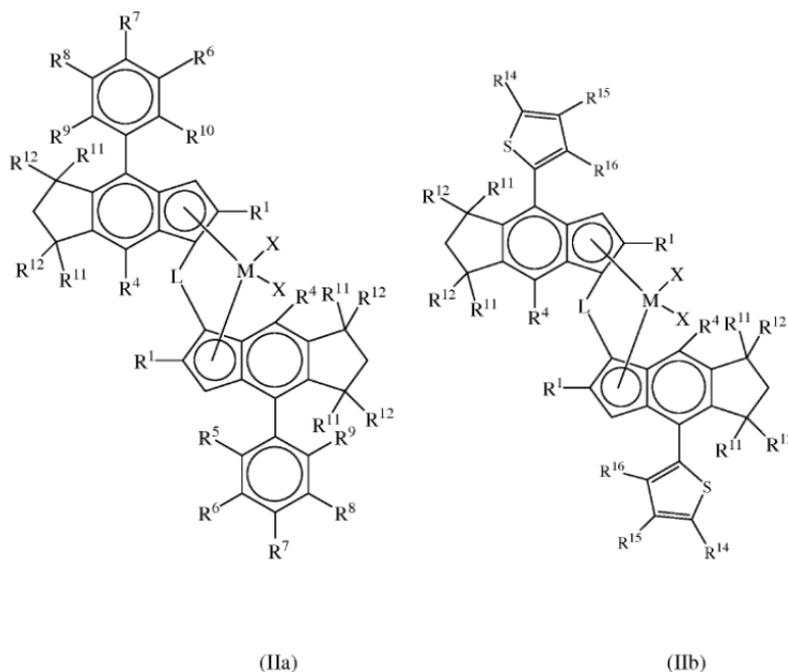
en una realización más preferida R^6 , R^7 y R^8 son radicales alquilo C_1 - C_{40} lineales o ramificados tales como radicales metilo o tercbutilo y R^{10} y R^9 son átomo de hidrógeno;

en una realización más preferida R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son átomos de hidrógeno;

en el resto de la fórmula (Wb), en una realización preferida, Z^1 es un átomo de nitrógeno y Z^2 , Z^3 , Z^4 y Z^5 son respectivamente CR^6 , CR^7 , CR^8 y CR^9 en donde el significado de R^6 , R^7 , R^8 y R^9 se describió anteriormente; en una realización más preferida Z^3 es un átomo de nitrógeno y Z^1 , Z^2 , Z^4 y Z^5 son respectivamente CR^{10} , CR^6 , CR^8 y CR^9 en donde el significado de R^{10} , R^6 , R^8 y R^9 se describió anteriormente; en una realización más preferida Z^2 es un átomo de nitrógeno y Z^1 , Z^3 , Z^4 y Z^5 son respectivamente CR^{10} , CR^7 , CR^8 y CR^9 en donde el significado de R^{10} , R^7 , R^8 , y R^9 se describió anteriormente;

en el resto de la fórmula (Wc) en una realización preferida Z^6 es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR^{16} ; preferiblemente es un átomo de azufre o un NR^{16} ; en donde R^{16} es preferiblemente un radical alquilo C_1 - C_{40} ; más preferiblemente Z^6 es un átomo de azufre; y Z^7 , Z^8 , Z^9 y Z^{10} son respectivamente CR^{14} , CR^{15} , CR^{16} y un átomo de carbono, en donde R^{14} es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1 - C_{40} tal como metilo o etilo; y R^{15} y R^{16} son átomos de hidrógeno o radicales alquilo C_1 - C_{40} .

Una clase de compuestos más preferida de fórmula (I) tiene la fórmula (IIa), (IIb) o (IIc):

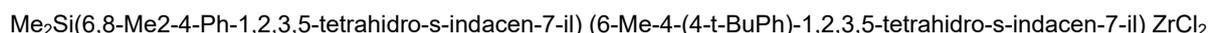
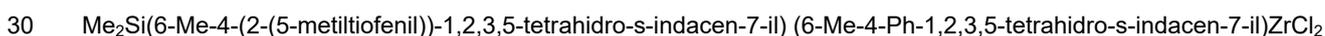
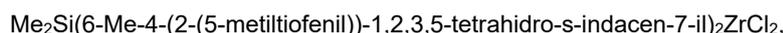
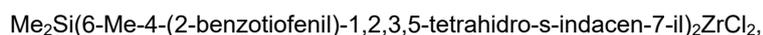
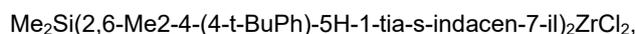
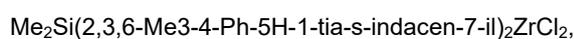
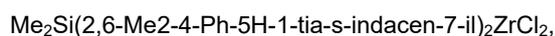
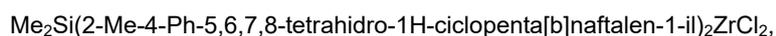
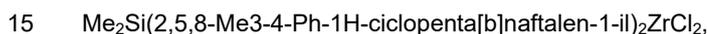
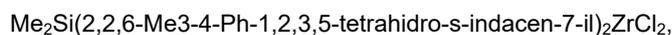
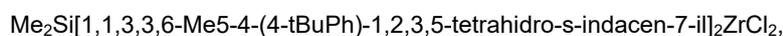
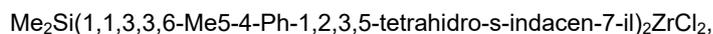
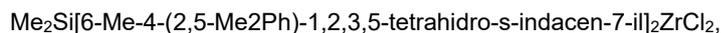
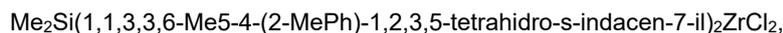
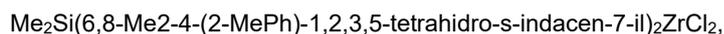
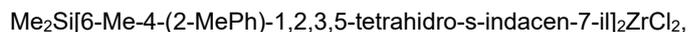
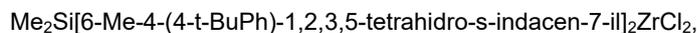


- En donde M, L, X, R¹, R⁴, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ tienen el significado indicado anteriormente y R¹¹ y R¹², iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; preferiblemente R¹¹ y R¹² son átomos de hidrógeno o radicales alquilo C₁-C₄₀, alqueno C₂-C₄₀, alquino C₂-C₄₀, lineales o ramificados, cíclicos o acíclicos, que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; más preferiblemente R¹¹ y R¹² son átomos de hidrógeno o radicales alquilo C₁-C₁₀ tales como radicales metilo o etilo.
- 5
- 10 Preferiblemente los compuestos de metalloceno de fórmula (I) tienen una simetría C₂. Pueden encontrarse clases de simetría de metallocenos en Resconi et al. Chemical Reviews, 2000, Vol. 100, No. 4 1263 y en referencias citadas en la presente.

Preferiblemente los compuestos de metalloceno que se usan en el proceso de la presente invención se encuentran en forma racémica (rac) o similar a racémica. Las formas racémica (rac) y similar a racémica se describen en el

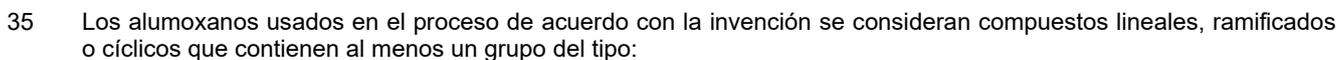
15 documento PCT/EP2005/052688.

Ejemplos de compuestos que tienen la fórmula (I) son los siguientes



y sus derivados de dimetilo correspondientes.

El proceso de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el rango de 60°C a 200°C, más preferiblemente a una temperatura en el rango de 70°C a 150°C, incluso más preferiblemente de 80°C a 120°C.



pentafluorofenilo es un compuesto particularmente preferido, como se describe en el documento WO 91/02012. Más aun, de manera conveniente pueden usarse compuestos de la fórmula BAr_3 . Compuestos de este tipo se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 92/00333. Otros ejemplos de compuestos capaces de formar un catión de alquilmetaloceno son compuestos de la fórmula BAr_3P en donde P es un radical pirrol sustituido o no sustituido. Estos compuestos se describen en el documento WO01/62764. Los compuestos que contienen átomos de boro pueden estar soportados convenientemente de acuerdo con la descripción de DE-A-19962814 y DE-A-19962910. Todos estos compuestos que contienen átomos de boro pueden usarse en una relación molar entre boro y el metal del metaloceno comprendida entre 1:1 y 10:1; preferiblemente 1:1 y 2,1; más preferiblemente 1:1. Ejemplos de compuestos de la fórmula D^+E^- son:

- 5
10
- Tributilamoniotetra(pentafluorofenil)aluminato,
 - Tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato,
 - Tributilamoniotetra(4-fluorofenil)borato,
 - N,N-Dimetilbencilamonio-tetraquispentafluorofenilborato,
 - N,N-Dimetilhexilamonio-tetraquispentafluorofenilborato,

- 15
- N,N-Dimetilaniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
 - N,N-Dimetilaniliniotetraquis(pentafluorofenil)aluminato,
 - N,N-Dimetilbencilamonio-tetraquispentafluorofenilborato,
 - N,N-Dimetilhexilamonio-tetraquispentafluorofenilborato,
 - Di(propil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,

- 20
- Di(ciclohexil)amoniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
 - Trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
 - Trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)aluminato,
 - Ferroceniotetraquis(pentafluorofenil)borato,
 - Ferroceniotetraquis(pentafluorofenil)aluminato.

- 25
- Trifenilcarbeniotetraquis(pentafluorofenil)borato y
 - N,N-Dimetilaniliniotetraquis(pentafluorofenil)borato.

Ejemplos adicionales de compuestos de fórmula D^+E^- que pueden usarse de acuerdo con la presente invención se describen en el documento WO 04/005360, WO 02/102811 y WO 01/62764.

- 30
- Compuestos de aluminio orgánicos usados como compuesto c) son los de la fórmula H_iAlU_{3-j} o $H_iAl_2U_{6-j}$ como se describió anteriormente.

El sistema catalizador de la presente invención puede prepararse poniendo en contacto el metaloceno de fórmula (I) y un cocatalizador adecuado en un disolvente. El cocatalizador es preferiblemente el producto de reacción de metilalumoxano y triisobutilaluminio.

- 35
- El catalizador de la presente invención puede prepararse de acuerdo con el documento PCT/EP2005/002479 mediante la destilación del tolueno o siguiendo el procedimiento descrito pero sin dicha destilación.

- 40
- Los catalizadores de la presente invención también pueden estar soportados en un portador inerte. Esto se logra depositando el compuesto de metaloceno a) o el producto de la reacción del mismo con el componente b) o el componente b) y luego el compuesto de metaloceno a) en un soporte inerte. El soporte puede ser un sólido poroso tal como talco, un silicato en láminas, un óxido inorgánico o un polvo de polímero finamente dividido (por ejemplo, poliolefina). Óxidos inorgánicos adecuados pueden encontrarse entre los óxidos de elementos de los grupos 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 y 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Ejemplos de óxidos preferidos como soportes incluyen dióxido de silicio, óxido de aluminio y también óxidos mezclados de los elementos calcio, aluminio, silicio, magnesio o titanio y también corresponden a mezclas de óxido, haluros de magnesio, copolímeros de estireno/divinilbenceno, polietileno o polipropileno. Otros óxidos inorgánicos que pueden usarse solos o en combinación con los soportes oxídicos preferidos mencionados anteriormente son, por ejemplo, MgO , ZrO_2 , TiO_2 o B_2O_3 .
- 45

Una clase adecuada de soportes que puede usarse es la constituida por soportes orgánicos porosos funcionalizados con grupos que tienen átomos de hidrógeno activos. Particularmente adecuados son aquellos en los cuales el

soporte orgánico es un polímero de estireno parcialmente reticulado. Soportes de este tipo se describen en la solicitud europea EP-633 272.

Otra clase de soportes inertes particularmente adecuados para su uso de acuerdo con la invención es la de prepolímeros porosos de poliolefina, particularmente polietileno.

- 5 Otra clase adecuada de soportes inertes para su uso de acuerdo con la invención es la de haluros de magnesio poroso tales como aquellos descritos en la solicitud internacional WO 95/32995.

10 Los materiales de soporte usados tienen preferiblemente un área superficial específica en el rango de 10 a 1000 m²/g, un volumen de poro en el rango de 0,1 a 5 ml/g y un tamaño de partícula medio de 1 a 500 µm. Se le da preferencia a los soportes que tienen un área superficial específica en el rango de 50 a 500 m²/g, un volumen de poro en el rango de 0,5 a 3,5 ml/g y un tamaño de partícula medio en el rango de 5 a 350 µm. Se le da particular preferencia a los soportes que tienen un área superficial específica en el rango de 200 a 400 m²/g, un volumen de poro en el rango de 0,8 a 3,0 ml/g y un tamaño de partícula medio de 10 a 300 µm.

15 El soporte inorgánico puede someterse a un tratamiento térmico, por ejemplo, para retirar el agua adsorbida. Dicho tratamiento de secado se lleva a cabo en general de 80 a 300°C, preferiblemente de 100 a 200°C, con secado de 100 a 200°C siendo preferiblemente llevado a cabo a presión reducida y/o un manto de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) o el soporte inorgánico puede calcinarse de 200 a 1000°C para producir la estructura deseada del sólido y/o fijar la concentración de OH deseada en la superficie. El soporte también puede tratarse químicamente usando desecantes habituales tales como alquilos metálicos, preferiblemente alquilos de aluminio, clorosilanos o SiCl₄, o metilaluminoxano.

- 20 Se describen métodos de tratamiento apropiados, por ejemplo, en el documento WO 00/31090.

El material de soporte inorgánico también puede modificarse químicamente. Por ejemplo, el tratamiento de gel de sílice con (NH₄)₂SiF₆ conduce a la fluoración de la superficie de gel de sílice o el tratamiento de geles de sílice con silanos que contienen grupos que contienen nitrógeno, flúor o azufre conduce a superficies de gel de sílice modificadas proporcionalmente.

25 Los materiales de soporte orgánico tales como polvos de poliolefina finamente divididos (por ejemplo polietileno, polipropileno o poliestireno) también pueden usarse y preferiblemente se liberan del mismo modo de humedad adherente, residuos de disolventes u otras impurezas por medio de operaciones de purificación y secado apropiadas antes de su uso. También es posible usar soportes de polímero funcionalizados, por ejemplo, soportes en base a poliestireno, a través de cuyos grupos funcionales, por ejemplo grupos carboxílicos o hidroxí, puede inmovilizarse al menos uno de los componentes catalizadores. El compuesto sólido se obtiene soportando el sistema catalizador objeto de la presente invención en un portador en combinación con la adición del compuesto de alquilaluminio, ya sea como tal o reaccionado previamente con agua en caso de ser necesario.

35 A los efectos de la presente invención, el término polimerización en solución significa que el polímero es completamente soluble en el medio de polimerización a la temperatura de polimerización usada y en un rango de concentración de 5 a 50% en peso.

40 Para tener el polímero completamente soluble en el medio de polimerización, puede usarse una mezcla de monómeros en presencia de un disolvente inerte. Este disolvente puede ser un hidrocarburo alifático o cicloalifático tal como hexano, heptano, isooctano, isododecano, ciclohexano y metilciclohexano. También se pueden usar alcoholes minerales o una fracción de gasoil hidrogenado. También pueden usarse hidrocarburos aromáticos tales como tolueno. Los disolventes preferidos a usar son ciclohexano y metilciclohexano. El contenido de propileno en la mezcla puede variarse de acuerdo con el contenido de comonómero final deseado en el copolímero y la relación de reactividad relativa de los comonómeros. El contenido de propileno en la fase líquida del medio de polimerización preferiblemente varía de 5% a 60% en peso; más preferiblemente de 20% a 50% en peso.

45 El rango de temperatura útil para el proceso de polimerización de la presente invención está comprendido entre 60°C y 200°C, preferiblemente de 80°C a 150°C, más preferiblemente de 89°C a 120°C.

El hidrógeno puede usarse de manera eficaz para regular el peso molecular de los polímeros obtenidos. Preferiblemente la concentración de hidrógeno varía de 1 ppm a 1000 ppm, preferiblemente de 2 ppm a 300 ppm.

La relación de los comonómeros varía proporcionalmente, dependiendo del copolímero final deseado y la relación de reactividad de comonómeros relativa del sistema catalizador.

- 50 El experto en la técnica es capaz de seleccionar la relación de propileno y comonómero para obtener el copolímero deseado.

Los copolímeros obtenidos de acuerdo con el proceso de la presente invención, especialmente los que tienen un contenido alto de comonómeros, son muy pegajosos, esto dificulta su producción en una planta industrial cuando el proceso de polimerización se lleva a cabo en una suspensión o en fase gaseosa debido a la suciedad en el reactor.

Por el contrario cuando se lleva a cabo un proceso de polimerización en solución se evita este problema.

De acuerdo con el proceso de la presente invención el propileno se pone en contacto con al menos etileno o una alfa olefina de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$, en donde T es un radical alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$. Ejemplos de alfa olefina de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$ son 1- buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetra-deceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Comonomeros preferidos para usar son etileno, 1-buteno y 1-hexeno.

El contenido de unidades derivadas de propileno en los copolímeros obtenidos de acuerdo con la presente invención contiene hasta 95% en mol de unidades derivadas de propileno. Preferiblemente el contenido de unidades derivadas de propileno varía de 30% en mol a 91% en mol. Más preferiblemente el contenido de unidades derivadas de propileno varía de 70% en mol a 91% en mol.

La distribución de peso molecular puede variar al usar mezclas de diferentes compuestos de metaloceno o al llevar a cabo la polimerización en varias etapas que difieren en cuanto a la temperatura de polimerización y/o las concentraciones de los reguladores de peso molecular y/o la concentración de monómeros. Más aun al llevar a cabo el proceso de polimerización usando una combinación de dos compuestos de metaloceno diferentes se produce un polímero dotado con una amplia fusión.

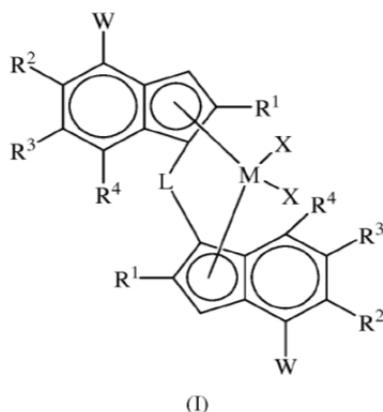
El polímero obtenido de acuerdo con el proceso de la presente invención puede contener además hasta 20% en mol de un dieno no conjugado. Los dienos no conjugados pueden ser un dieno de hidrocarburo de cadena recta, cadena ramificada o cíclico que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de dienos no conjugados adecuados son:

- dienos acíclicos de cadena recta, tales como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno;
- dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mezclados de dihidromiriceno y dihidroocineno;
- dienos alicíclicos de anillo único, tales como 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno;
- dienos de anillos fusionados y con puente alicíclicos de múltiples anillos, tales como tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; y
- norbornenos de alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalquilideno, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno.

Dienos preferidos son 1,4-hexadieno (HD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-viniliden-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB) y dicitopentadieno (DCPD). Dienos particularmente preferidos son 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y 1,4-hexadieno (HD). Cuando están presentes los dienos no conjugados se incorporan preferiblemente en el polímero en una cantidad de 0,1% a 20% en mol, preferiblemente de 0,5% a 15% en mol y más preferiblemente de 0,5% a 7% en mol; más preferiblemente de 0,5% a 3% en peso. Si se desea, puede incorporarse más de un dieno simultáneamente, por ejemplo HD y ENB con incorporación de dieno total dentro de los límites especificados anteriormente.

Por lo tanto otro objeto de la presente invención es un proceso de polimerización en solución que comprende poner en contacto en condiciones de polimerización propileno y al menos etileno o una alfa olefina de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$, en donde T es un radical alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ y un dieno no conjugado, en presencia de un sistema catalizador que se obtiene al poner en contacto:

- b) al menos un compuesto de metaloceno de fórmula (I)



- b) alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión de alquil metaloceno; y opcionalmente
 c) un compuesto de organoaluminio.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar y no limitar la invención.

5 Ejemplos

Todos los productos químicos deben manipularse usando técnicas de Schlenk estándar convencionales.

Se recibió el metilalumoxano (MAO) de Albemarle como una solución de tolueno 30% p/p y se usó como tal.

Se usó triisobutilaluminio (TIBA) puro como tal.

Se purificó isododecano sobre alúmina para alcanzar un contenido de agua por debajo de 10 ppm.

- 10 Se obtuvo una solución de TIBA/isododecano de 110 g/L mezclando los componentes anteriores.

Análisis del polímero

V.I. Se midieron las viscosidades intrínsecas en tetrahidronaftaleno THN a 135°C.

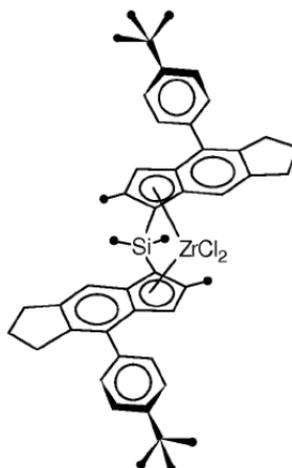
- 15 DSC. Los puntos de fusión de los polímeros (T_m) se midieron mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) en un calorímetro Perkin Elmer DSC-7 equipado con el software Pyris 1, en el laboratorio de Propiedades en Estado Sólido (FE-PPC), calibrado previamente a puntos de fusión de indio y zinc con atención particular a la determinación de la línea de referencia con la precisión requerida. La preparación de las muestras, para investigaciones calorimétricas, se ha realizado cortándolas en pequeñas piezas usando un cortador. El peso de las muestras en cada crisol de DSC se mantuvo a $6,0 \pm 0,5$ mg.

- 20 La muestra pesada se selló en cápsulas de aluminio y se calentó hasta 180°C a 10°C/minuto y la temperatura pico se tomó como $T_m(I)$. La muestra se mantuvo a 180°C durante 5 minutos para permitir una fusión completa de todos los cristalitos, luego se enfrió hasta 20°C a 10°C/minuto. Después de reposar 2 minutos a 20°C, la muestra se calentó una segunda vez hasta 180°C a 10°C/min. En esta segunda pasada de calentamiento, la temperatura pico se tomó como la temperatura de fusión ($T_m(II)$) y el área del pico como su entalpía de fusión (ΔH_f).

Medición de ^{13}C -NMR

- 25 La composición química y distribución de los comonomeros de los copolímeros se investigaron mediante análisis ^{13}C -NMR con un espectrómetro Bruker DPX400 operando a 100,61 MHz. Las muestras se midieron como soluciones al 8% (p/v) de 1,1,2,2-tetracloroetano, los espectros de ^{13}C -NMR se registraron a 120°C con un pulso de 90 grados, 12s de retraso entre los pulsos y CPD para retirar el acoplamiento de ^1H - ^{13}C . 1K aumentos transitorios se almacenaron en 32K puntos de datos utilizando una ventana espectral de 6000Hz. El pico S_{Ox} a 29,9 ppm (nomenclatura de acuerdo con la referencia 1) se usó como referencia interna. El producto de las relaciones de reactividad $r_1 \times r_2$ se calculó a partir de tríadas de acuerdo con la referencia 1. Las composiciones de copolímeros y distribuciones de tríadas se determinaron de acuerdo con la referencia 2. Referencia 1: Carman, C. J.; Harrington, R. A.; Wilkes, C. E. *Macromolecules* 1977, 10, 563; referencia 2: Kakugo, M.; Naito, Y.; Mizunuma, K. *Macromolecules* 1982, 15, 1150.

- 35 El dimetilsililbis(2-metil-4-(4-terc-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)diclorozirconio racémico (IV) (A-1) se preparó de acuerdo con el documento EP05102189.



El $\text{rac-dimetilsililbis(2-metil-4-fenil)-indenil} \text{diclorozirconio}$ ($\text{rac-}\mu\text{-[bis-[n}^5\text{-2-metil-4-fenil-inden-1-il]dimetilsilanodiil)} \text{diclorozirconio (IV)}$) (C-1) se preparó de acuerdo con el documento USP 5.786.432

5 El $\text{rac-dimetilsililbis(2-metil-4-(para-terc-butilfenil)-indenil} \text{diclorozirconio}$ ($\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-4(4tBuPh)Ind)}_2\text{ZrCl}_2$) (C-2) (comparativo) se preparó de acuerdo con el documento WO 98/40331 (ejemplo 65).

Preparación del sistema catalizador

Sistema catalizador A-0C

10 Se cargan 3,6 g de sílice (Sylopol 948™) en un filtro de proceso cuya placa de filtro apunta hacia arriba y se suspenden en 20 mL de tolueno. Mientras se agita, 8,8 mL de una solución de concentración de MAO (metilalumoxano) del 30% se miden a una tasa tal que la temperatura interna no excede los 35°C. Después de la agitación por otra hora a una velocidad de agitación baja, el filtro del proceso se gira de manera que sus placas de filtrado apuntan hacia abajo, la suspensión se filtra, en primer lugar en presión atmosférica y luego usando 3 bar de presión de nitrógeno. En paralelo al tratamiento del material de soporte, 118 mg de A-1 en 1,1 mL de concentración de MAO del 30% se colocan en un recipiente de reacción, la solución se agita durante 1 hora y se deja asentar durante 30 minutos más. La solución se agrega posteriormente al material de soporte pretratado suspendido en 20 ml de tolueno. Después de que se completa la adición, la suspensión se agita durante 15 minutos. Se aplica una presión de nitrógeno de 3 bar para drenar la solución. Al final, el sólido se seca al vacío.

Sistema catalizador A-1C

A-1/MAO:TIBA 2:1 (Al/Zr = 400)

20 14,6 mL de solución de TIBA/isododecano (110 g/L) se mezclaron con 3,4 mL de solución de MAO/tolueno (Albemarle 30%p/p) para obtener una relación molar MAO/TIBA de 2:1. La solución se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Luego, 50 mg de A-1 se disolvieron en la solución. La solución anaranjada no mostró ningún resto de sólido residual.

La solución final se diluyó con 8 mL de tolueno para alcanzar una concentración de 100g/L (1,92g A-1/L).

25 Sistema catalizador C-1C

C-1/MAO:TIBA 2:1 (Al/Zr = 400):

30 9,5 mL de solución de TIBA/isododecano (110 g/L) se mezclaron con 2,7 mL de solución de MAO/tolueno (Albemarle 30%p/p, 12,8 mmol de MAO) para obtener una relación molar MAO/TIBA de 2,4:1. La solución se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Luego, 25 mg de C-1 se disolvieron en la solución. La solución no mostró ningún resto de sólido residual. La solución final se diluyó con 5,1 mL de tolueno para alcanzar una concentración de 105 g/L (1,45 g_{metaloceno}/L).

Sistema catalizador C-2C

C2 /MAO:TIBA 2:1 (Al/Zr = 400)

35 8,1 mL de solución de TIBA/isododecano (110 g/L) se mezclaron con 1,9 mL de solución de MAO/tolueno (Albemarle 30%p/p, 9 mmol de MAO) para obtener una relación molar MAO/TIBA de 2:1. La solución se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Luego, 25 mg de C-2 se disolvieron en la solución. La solución no mostró ningún

resto de sólido residual. La solución final se diluyó con 4,4 mL de tolueno para alcanzar una concentración de 100 g/L (1,74 g_{metaloceno}/L).

Pruebas de polimerización.

Ejemplo 1

5 Un autoclave de acero inoxidable de 4,4L encamisado, equipado con un agitador magnético y un vial de acero inoxidable de 35-mL y conectado a un termostato para el control de la temperatura, se purificó previamente lavando con una solución de Al(i-Bu)₃ en hexano y se secó a 50°C en una corriente de nitrógeno.

10 6 mmol de Al(i-Bu)₃ (como una solución en hexano de 100g/L), 958g de ciclo-hexano, 45 g de etileno y 489 g de propileno se alimentaron en el reactor para obtener una composición líquida a 90°C, 22 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 7/93%p de etileno/propileno.

1 mL del sistema catalizador A-1C que contenía la mezcla de catalizador/cocatalizador (solución de 1,92 mg de metaloceno/mL) se inyectó en el autoclave por medio de 4 mL de ciclohexano a través del vial de acero inoxidable.

Una mezcla de etileno propileno de 18/82%p se alimentó de manera continua durante 1 hora para mantener la presión de 22 bar-g: se consumieron 79,6 g de propileno y 18,9 g de etileno.

15 La presión en el autoclave se disminuyó hasta 20 bar, la válvula de descarga inferior se abrió y el copolímero se descargó en un tanque de acero calentado que contenía agua a 70°C. El calentamiento del tanque se apagó y se alimentó un flujo de nitrógeno a 0,5 bar-g. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el tanque de acero se abrió y se recogió el polímero húmedo. El polímero húmedo se secó en un horno a presión reducida a 70°C. Los datos de la polimerización se indican en la tabla 1.

20 Ejemplo 2

El procedimiento del ejemplo 1 se repitió alimentando 958g de c-hexano, 41 g de Etileno y 651 g de propileno para obtener una composición líquida a 90°C, 29 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 5/95%p de etileno/propileno.

25 1 mL del sistema catalizador A-1C que contenía la mezcla de catalizador/cocatalizador (solución de 1,92 mg de metaloceno/mL) se inyectó en el autoclave por medio de 4 mL de ciclohexano a través del vial de acero inoxidable.

Una mezcla de etileno/propileno de 14/86%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 29 bar-g: se consumieron 98,6 g de propileno y 16,3 g de etileno.

El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo. Los datos de la polimerización se indican en la tabla 1.

30 Ejemplo 3

El procedimiento del ejemplo 1 se repitió alimentando 958g de c-hexano, 64 g de Etileno y 473 g de propileno para obtener una composición líquida a 90°C, 23 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 10/90%p de etileno/propileno.

35 1 mL del sistema catalizador A-1C que contenía la mezcla de catalizador/cocatalizador (solución de 1,92 mg de metaloceno/mL) se inyectó en el autoclave por medio de 4 mL de ciclohexano a través del vial de acero inoxidable.

Una mezcla de etileno/propileno de 20/80%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 23 bar-g: se consumieron 30,9 g de propileno y 7,5 g de etileno. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo.

40 Los datos de la polimerización se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

El procedimiento del ejemplo 1 se repitió alimentando 958g de c-hexano, 31 g de Etileno y 500 g de propileno para obtener una composición líquida a 90°C, 22 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 5/95%p de etileno/propileno.

45 2 mL del sistema catalizador C-1C que contenía la mezcla de catalizador/cocatalizador (solución de 1,48 mg de metaloceno/mL) se inyectó en el autoclave por medio de 4 mL de ciclohexano a través del vial de acero inoxidable.

Una mezcla de etileno/propileno de 19/81%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 22 bar-g: se consumieron 22,6 g de propileno y 5,3 g de etileno.

ES 2 692 449 T3

El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo.

Los datos de la polimerización se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

- 5 El procedimiento del ejemplo 1 se repitió alimentando 958g de c-hexano, 50 g de Etileno y 484 g de propileno para obtener una composición líquida a 90°C, 23 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 8/92%p de etileno/propileno.

3 mL de la solución del sistema catalizador C-1C que contenía la mezcla de catalizador/cocatalizador (solución de 1,48 mg de metaloceno/mL) se inyectó en el autoclave por medio de 4 mL de ciclohexano a través del vial de acero inoxidable.

- 10 Una mezcla de etileno/propileno de 18/82%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 23 bar-g: se consumieron 72,6 g de propileno y 14,9g de etileno.

El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo.

Los datos de la polimerización se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 6

- 15 El procedimiento del ejemplo 1 se repitió alimentando 958 g de ciclohexano, 64 g de etileno y 473 g de propileno para obtener una composición líquida a 90°C, 26 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 10/90%p de etileno/propileno.

4 mL del sistema catalizador C-1C que contenía la mezcla de catalizador/cocatalizador (solución de 1,48 mg de metaloceno/mL) se inyectó en el autoclave por medio de 4 mL de ciclohexano a través del vial de acero inoxidable.

- 20 Una mezcla de etileno/propileno de 20/80%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 26 bar-g: se consumieron 186,5 g de propileno y 45,9 g de etileno.

El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo.

Los datos de la polimerización se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 7

- 25 El procedimiento del ejemplo 1 se repitió alimentando 958g de ciclohexano, 31 g de etileno y 500 g de propileno para obtener una composición líquida a 90°C, 21 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 5/95%p de etileno/propileno.

4 mL del sistema catalizador C-2C que contenía la mezcla de catalizador/cocatalizador (solución de 1,74 mg de metaloceno/mL) se inyectó en el autoclave por medio de 4 mL de ciclohexano a través del vial de acero inoxidable.

- 30 Una mezcla de etileno/propileno de 11/89%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 21 bar-g: se consumieron 33,7 g de propileno y 4,1 g de etileno.

El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo.

Los datos de la polimerización se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 8

- 35 El procedimiento del ejemplo 1 se repitió alimentando 958g de ciclohexano, 50 g de etileno y 484 g de propileno para obtener una composición líquida a 90°C, 24 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 8/92%p de etileno/propileno.

4 mL del sistema catalizador C-1C que contenía la mezcla de catalizador/cocatalizador (solución de 1,74 mg de metaloceno/mL) se inyectó en el autoclave por medio de 4 mL de ciclohexano a través del vial de acero inoxidable.

- 40 Una mezcla de etileno/propileno de 16/84%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 24 bar-g: se consumieron 31,2 g de propileno y 5,9 g de etileno.

El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo.

Los datos de la polimerización se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 9

El procedimiento del ejemplo 1 se repitió alimentando 958g de ciclohexano, 64 g de etileno y 473 g de propileno para obtener una composición líquida a 90°C, 26 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 10/90%p de etileno/propileno.

- 5 4 mL del sistema catalizador C-2C que contenía la mezcla de catalizador/cocatalizador (solución de 1,74 mg de metaloceno/mL) se inyectó en el autoclave por medio de 4 mL de c-hexano a través del vial de acero inoxidable.

Una mezcla de etileno/propileno de 20/80%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 26 bar-g: se consumieron 86,5 g de propileno y 21,6 g de etileno.

El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo.

- 10 Los datos de la polimerización se indican en la tabla 1.

Ejemplo 10

Un autoclave de acero inoxidable de 4,4L encamisado, equipado con un agitador magnético y un vial de acero inoxidable de 35-mL y conectado a un termostato para el control de la temperatura, se purificó previamente lavando con una solución de Al(i-Bu)₃ en hexano y se secó a 50°C en una corriente de nitrógeno.

- 15 6 mmol de Al(i-Bu)₃ (como una solución en hexano de 100g/L), 950 g de ciclo-hexano, 70,5 g de etileno y 469 g de propileno se alimentaron en el reactor para obtener una composición líquida a 90°C, 26,85 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 13/87%p de etileno/propileno.

Se inyectaron 115 mg del catalizador A-0C en el autoclave por medio de 5 mL de isododecano a través del vial de acero inoxidable.

- 20 Una mezcla de etileno/propileno de 20/80%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 26,85 bar-g: se consumieron 118,5 g de propileno y 30,6 g de etileno.

El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo. Los datos de la polimerización se indican en la tabla 1.

Tabla 1

Ej.	Sistema catalizador	T _{pol} °C	Actividad kg/(gmet *h)§	V.l. dl/g	C _{2cont} mol%	r/r2
1	A-1C	95	272	1,61	19,9	1,37
2	A-1C	95	347	1,44	14,06	1,67
3	A-1C	90	200	2,08	30,2	1,60
4*	C-1C	92	16	1,25	10,7	2,78
5*	C-1C	90	38	1,23	17,2	2,18
6*	C-1C	95	85	1,05	24,6	2,01
7*	C-2C	90	26	1,29	11,6	2,52
8*	C-2C	90	36	1,16	17,9	2,34
9*	C-2C	92	74	1,26	23,8	2,01
10	A-0C	95	214	1,20	33,9	1,52
* comparativo n.d. no disponible § la actividad se proporciona en kg de copolímeros por gramo de metaloceno por hora						

- 25 De la tabla 1 resulta claramente que la actividad de polimerización de los compuestos de metaloceno de fórmula (I) usados en el proceso de la presente invención son considerablemente más altos que los de los compuestos de metaloceno usados en los ejemplos comparativos en las mismas condiciones de polimerización. También el peso molecular del polímero obtenido con el proceso de la presente invención es más alto que los del ejemplo comparativo. La actividad más alta se mantiene también cuando se soportan los compuestos de metaloceno de la fórmula (I).
- 30

Sistema catalizador A-1C1

A-1/MAO:TIBA 2:1 (AITOT/Zr = 600)

5 21,8 mL de solución de TIBA/isododecano (110 g/L) se mezclaron con 5 mL de solución de MAO/tolueno (Albemarle 30%p/p, 24 mmol de MAO) para obtener una relación molar MAO/TIBA de 2:1. La solución se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Luego, se disolvieron 49,6 mg de A-1 en la solución y la suspensión de verde/marrón resultante se diluyó con 11,7 mL de isododecano para alcanzar una concentración de 100g de TOT/L y 1,29 g de metaloceno/L. La mezcla se volvió una solución anaranjada oscura después de agitación durante la noche a temperatura ambiente.

Pruebas de polimerización

10 Ejemplo 11

Un autoclave de acero inoxidable de 4,4L encamisado, equipado con un agitador magnético y un vial de acero inoxidable de 35-mL y conectado a un termostato para el control de la temperatura, se purificó previamente lavando con una solución de Al(i-Bu)₃ en hexano y se secó a 50°C en una corriente de nitrógeno.

15 6 mmol de Al(i-Bu)₃ (como una solución en hexano de 100g/L), 720 g de ciclo-hexano, 35 g de etileno y 654 g de propileno se alimentaron en el reactor para obtener una composición líquida a 100°C, 33 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 0,04 (p/p) de etileno/propileno.

Se inyectó 1 ml del catalizador A-1C1 en el autoclave por medio de 5 mL de isododecano a través del vial de acero inoxidable.

20 Una mezcla de etileno/propileno de 10/90%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 33 bar-g: se consumieron 171,3 g de propileno y 19,7 g de etileno.

El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo. Los datos de la polimerización se indican en la tabla 2.

Ejemplo 12

25 Un autoclave de acero inoxidable de 4,4L encamisado, equipado con un agitador magnético y un vial de acero inoxidable de 35-mL y conectado a un termostato para el control de la temperatura, se purificó previamente lavando con una solución de Al(i-Bu)₃ en hexano y se secó a 50°C en una corriente de nitrógeno.

6 mmol de Al(i-Bu)₃ (como una solución en hexano de 100g/L), 715 g de ciclo-hexano, 61 g de etileno y 631 g de propileno y 50 ml de hidrógeno se alimentaron en el reactor para obtener una composición líquida a 100°C, 35 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 0,08 (p/p) de etileno/propileno.

30 Se inyectó 1 ml del catalizador A-1C1 en el autoclave por medio de 5 mL de isododecano a través del vial de acero inoxidable.

Una mezcla de etileno/propileno de 17/83%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 35 bar-g: se consumieron 109,3 g de propileno y 22,8 g de etileno.

35 El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo. Los datos de la polimerización se indican en la tabla 2.

Ejemplo 13

Un autoclave de acero inoxidable de 4,4L encamisado, equipado con un agitador magnético y un vial de acero inoxidable de 35-mL y conectado a un termostato para el control de la temperatura, se purificó previamente lavando con una solución de Al(i-Bu)₃ en hexano y se secó a 50°C en una corriente de nitrógeno.

40 6 mmol de Al(i-Bu)₃ (como una solución en hexano de 100g/L), 715 g de ciclo-hexano, 61 g de etileno y 631 g de propileno y 500 ml de hidrógeno se alimentaron en el reactor para obtener una composición líquida a 100°C, 35 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 0,08 (p/p) de etileno/propileno.

Se inyectó 1 ml del catalizador A-1C1 en el autoclave por medio de 5 mL de isododecano a través del vial de acero inoxidable.

45 Una mezcla de etileno/propileno de 17/83%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 35 bar-g: se consumieron 238 g de propileno y 48,6 g de etileno.

El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo.

Los datos de la polimerización se indican en la tabla 2.

Ejemplo 14

Un autoclave de acero inoxidable de 4,4L encamisado, equipado con un agitador magnético y un vial de acero inoxidable de 35-mL y conectado a un termostato para el control de la temperatura, se purificó previamente lavando con una solución de Al(i-Bu)₃ en hexano y se secó a 50°C en una corriente de nitrógeno.

- 5 6 mmol de Al(i-Bu)₃ (como una solución en hexano de 100g/L), 676 g de ciclo-hexano, 72 g de etileno y 647 g de propileno se alimentaron en el reactor para obtener una composición líquida a 100°C, 38 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 0,09 (p/p) de etileno/propileno.

Se inyectó 1,5 ml del catalizador A-1C1 en el autoclave por medio de 5 mL de isododecano a través del vial de acero inoxidable.

- 10 Una mezcla de etileno/propileno de 21/79%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 38 bar-g: se consumieron 96,1 g de propileno y 25,7 g de etileno.

El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo. Los datos de la polimerización se indican en la tabla 2.

Ejemplo 15

- 15 Un autoclave de acero inoxidable de 4,4L encamisado, equipado con un agitador magnético y un vial de acero inoxidable de 35-mL y conectado a un termostato para el control de la temperatura, se purificó previamente lavando con una solución de Al(i-Bu)₃ en hexano y se secó a 50°C en una corriente de nitrógeno.

- 20 6 mmol de Al(i-Bu)₃ (como una solución en hexano de 100g/L), 859 g de ciclo-hexano, 53 g de etileno y 508 g de propileno se alimentaron en el reactor para obtener una composición líquida a 120°C, 37 bar-g, correspondiente a una composición líquida de 0,09 (p/p) de etileno/propileno.

Se inyectó 1,5 ml del catalizador A-1C1 en el autoclave por medio de 5 mL de isododecano a través del vial de acero inoxidable.

Una mezcla de etileno/propileno de 17/83%p se alimentó de manera continua durante 30 minutos para mantener la presión de 37 bar-g: se consumieron 144,6 g de propileno y 29,7 g de etileno.

- 25 El copolímero se descargó de acuerdo con el procedimiento descrito en el primer ejemplo. Los datos de la polimerización se indican en la tabla 2.

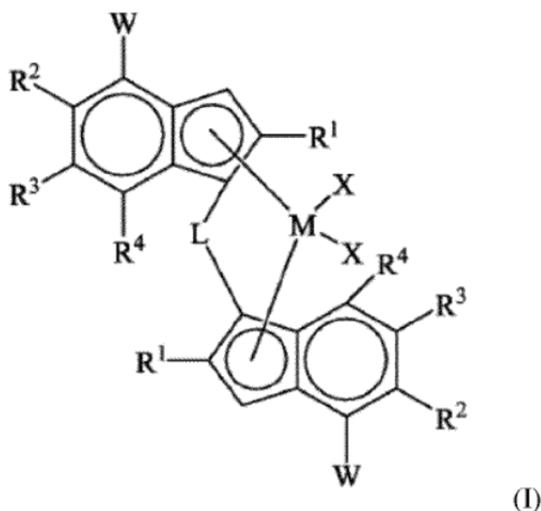
Tabla 2

Ej.	T _{pol} °C	Actividad kg/(gmet *30 min)§	V.l. dl(g)	C2 _{cont} mol%	rlr2
11	100	247	1,43	13,0	1,4
12	100	147	1,95	24,7	1,4
13	100	258	1,22	22,6	1,5
14	100	265	1,91	29,2	1,4
15	120	195	1,15	31,7	1,2
§ la actividad se proporciona en kg de copolímeros por gramo de metaloceno por 30 minutos					

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización en solución para obtener un copolímero que contiene de 30 hasta 91% en mol de unidades de propileno y siendo completamente soluble en un medio de polimerización, siendo dicho medio de polimerización una mezcla de monómeros en presencia de un disolvente de carbono inerte y en un rango de concentración de 5 a 50% en peso, que comprende poner en contacto en condiciones de polimerización a una temperatura de polimerización comprendida entre 89 y 120 °C, propileno y al menos etileno o una alfa olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHT}$, en donde T es un radical alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, en presencia de un sistema catalizador obtenible al poner en contacto:

a) al menos un compuesto de metalloceno de fórmula (I)



10

y

b) alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión de alquil metalloceno;

en donde en el compuesto de metalloceno de fórmula (I):

M es un átomo de un metal de transición seleccionado de los que pertenecen al grupo 3, 4 o a los grupos de lantánido o actínido en la Tabla Periódica de los Elementos;

X, iguales o diferentes entre sí, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R, OR, OR'O, OSO_2CF_3 , OCOR, SR, NR_2 o PR_2 en donde R es un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{40}$, alquino $\text{C}_2\text{-C}_{40}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{40}$, alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ o arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; y R' es un radical alquilideno $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, arilideno $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilideno $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o arilalquilideno $\text{C}_7\text{-C}_{20}$;

L es un grupo con puente divalente seleccionado de un radical alquilideno $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, cicloalquilideno $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, arilideno $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilideno $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o arilalquilideno $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o es un radical sililideno que contiene hasta 5 átomos de silicio;

R_1 es un radical hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ lineal que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

R_2 y R_3 , iguales o diferentes entre sí, son radicales hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos o R_2 y R_3 , son parte del anillo de 4 a 7 miembros condensado al anillo de benceno del resto indenilo conteniendo dicho anillo opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-16 de la Tabla Periódica de los Elementos; siendo sustituida la valencia de cada átomo que forma dicho anillo con radicales R^{18} ; en donde R^{18} , iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$;

R^4 es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ que contiene opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

W es un anillo de 5 o 6 miembros aromático que puede contener heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-16 de la Tabla Periódica de los Elementos; la valencia de cada átomo de dicho anillo está sustituida con un átomo de hidrógeno o puede estar sustituida opcionalmente con grupos R^5 , en donde R^5 , iguales o diferentes entre sí, son

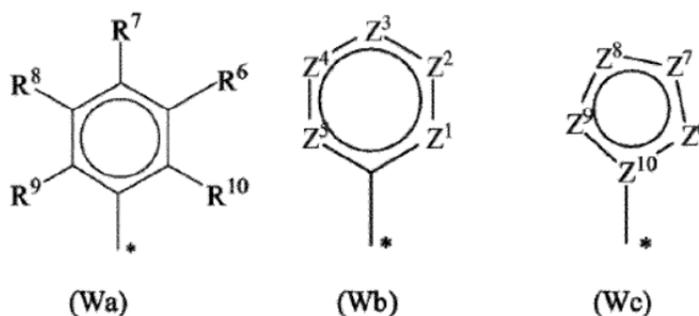
radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el sistema catalizador comprende además c) un compuesto de organoaluminio.

5 3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en donde en el compuesto de la fórmula (I) M es zirconio, titanio o hafnio; X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo OR'O o R; L es Si(R¹¹)₂ en donde R¹¹ es un radical alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₆-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico; R¹ es un radical alquilo C₁-C₁₀.

10 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde en el compuesto de la fórmula (I) R² y R₃, son parte del anillo de 5 a 6 miembros condensado al anillo de benceno del resto indenilo; estando dicho anillo sustituido por radicales R¹⁸ en donde R¹⁸ es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R⁴ es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₁₀ o arilo C₆-C₄₀.

5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en donde el compuesto de fórmula (I) W se selecciona del grupo que comprende los siguientes restos de fórmula (Wa), (Wb) y (Wc):



15

en donde el * representa el punto en el cual el resto se enlazó al resto indenilo del compuesto de fórmula (I);

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰, iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

20 Z¹ es un átomo de nitrógeno o un grupo CR¹⁰; Z² es un átomo de nitrógeno o un grupo CR⁶; Z³ es un átomo de nitrógeno o un grupo CR⁷;

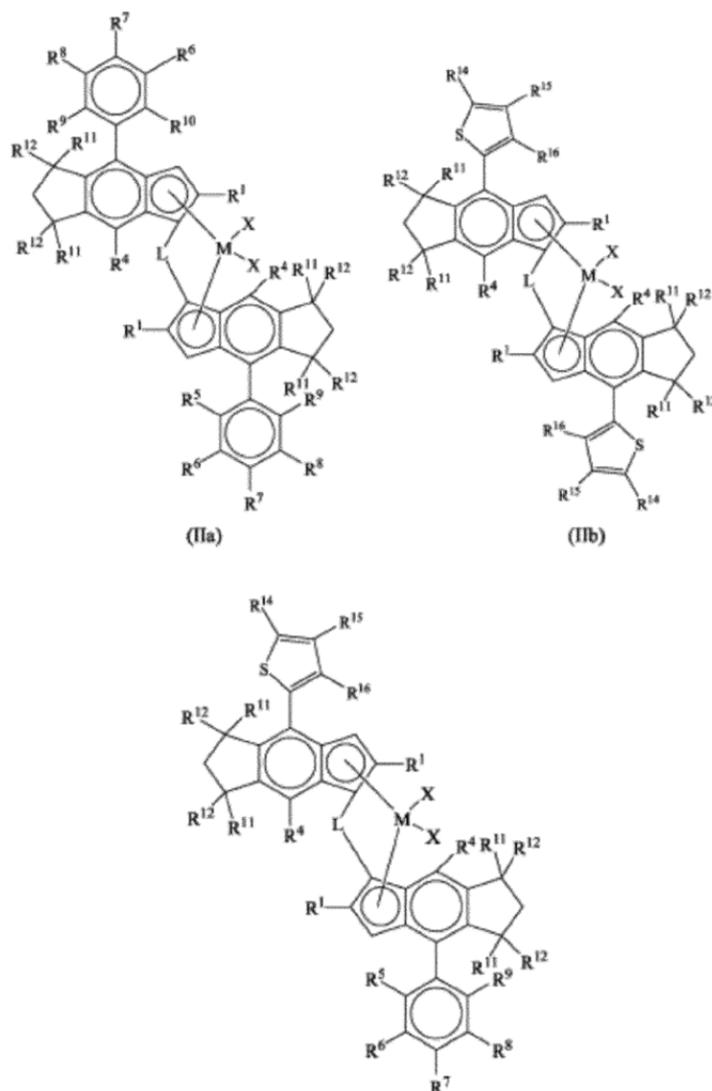
Z⁴ es un átomo de nitrógeno o un grupo CR⁸; Z⁵ es un átomo de nitrógeno o un grupo CR⁹; siempre que no más de 2 grupos entre Z¹, Z², Z³, Z⁴ y Z⁵ sean átomos de nitrógeno; Z⁶ es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR¹³ o un grupo CR¹³;

25 Z⁷ es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR¹⁴ o un grupo CR¹⁴; Z⁸ es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR¹⁵ o un grupo CR¹⁵; Z⁹ es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR¹⁶ o un grupo CR¹⁶;

Z¹⁰ es un átomo de nitrógeno o un átomo de carbono que se enlaza al resto indenilo de la estructura de fórmula (I); con la condición de que no más de 1 grupo entre Z⁶, Z⁷, Z⁸, Z⁹ o Z¹⁰ sea un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un átomo de un grupo que contiene nitrógeno seleccionado de NR¹³, NR¹⁴, NR¹⁵, NR¹⁶ y un átomo de nitrógeno;

30 R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶, iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en donde el compuesto de la fórmula (I) tiene la fórmula (IIa), (IIb) o (IIc):



en donde M, L, X, R¹, R⁴, R¹⁰, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ y R⁹ tienen el significado indicado en las reivindicaciones 1-7 y R¹¹ y R¹², iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos.

- 5 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6 llevado a cabo a una temperatura en el rango de 60°C a 200°C.
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en donde el medio de polimerización es una mezcla de monómeros líquidos en presencia de un disolvente de hidrocarburos alifático o cicloalifático.
- 10 9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en donde el propileno se copolimeriza con etileno, 1-buteno o 1-hexeno.
10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en donde propileno, al menos etileno o una alfa olefina de fórmula CH₂=CHT, en donde T es un radical alquilo C₂-C₂₀ y un dieno no conjugado, se ponen en contacto en condiciones de polimerización en presencia de un sistema catalizador descrito en la reivindicación 1.
- 15 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en donde dicho proceso se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.