

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 841 116**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2014** **E 14165142 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020** **EP 2933276**

54 Título: **Sistema catalítico mejorado para producir copolímeros de polietileno en un procedimiento de polimerización en solución a alta temperatura**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

AJELLAL, NOUREDDINE;
PELLECCHIA, ROBERTA;
RESONI, LUIGI;
IZMER, VYATCHESLAV V;
KONONOVICH, DMITRY S. y
VOSKOBOYNIKOV, ALEXANDER Z.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 841 116 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

Sistema catalítico mejorado para producir copolímeros de polietileno en un procedimiento de polimerización en solución a alta temperatura

La presente invención se refiere a sistemas catalíticos mejorados, que son capaces de producir copolímeros de polietileno en un procedimiento de polimerización en solución a alta temperatura. Los sistemas catalíticos comprenden una combinación de complejos seleccionados de bisindenil-metaloceno, sustituidos por lo menos en las posiciones 2 y 4 de ambos indenilos junto una mezcla cocatalítica que comprende un cocatalizador aluminoxano y un cocatalizador a base de boro. Dichas combinaciones notablemente dan lugar a sistemas catalíticos de excelentes actividad, productividad y estabilidad, y permiten la producción de copolímeros de polietileno con una incorporación incrementada de comonómero.

Los catalizadores de metaloceno se han utilizado para fabricar poliolefinas desde hace muchos años. Innumerables publicaciones académicas y de patente han descrito la utilización de dichos catalizadores en la polimerización de olefinas. Los metalocenos actualmente se utilizan industrialmente y con frecuencia se producen polietilenos, y en particular polipropilenos, utilizando sistemas catalíticos a base de ciclopentadienilo con diferentes patrones de sustitución.

Se han descrito varios de dichos catalizadores de metaloceno para la utilización en la polimerización en solución, en particular para producir polipropileno.

Por ejemplo, el documento n° WO 2007/116034 describe, entre otros, un sistema catalítico que comprende dimetilsililbis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilindén-1-il)diclorocirconio racémico y cocatalizador metilalumoxano para la producción de polipropileno en un procedimiento de polimerización en solución a temperaturas de entre 100°C y 120°C. Se indica que los compuestos de metaloceno también pueden utilizarse para preparar copolímeros de etileno, preferentemente copolímeros de etileno-buteno, aunque se indica que dichos copolímeros se obtienen mediante la utilización de procedimientos en fase gas.

Además, el documento n° WO 2007/122098 describe la utilización del dimetilsililbis(2-metil-4-fenil-(4-*terc*-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacén-1-il)diclorocirconio racémico complejo en combinación con un cocatalizador alumoxano para la producción de copolímeros de etileno a 100°C.

El documento n° EP 2532687 A describe complejos de metaloceno adicionales, como dicloruro de dimetilsilanodiilbis[2-metil-4-(3,5-di-*terc*-butilfenil)-7-metoxi-indenil]circonio, que en primer lugar se prealquila con un compuesto de alquilo de aluminio y después se activa con cocatalizador borato. El sistema catalítico se utiliza para preparar polipropileno a una temperatura de entre 30°C y 70°C.

Se dan a conocer complejos en el documento n° WO 2011/135004 tal como se indica en el documento n° WO 2007/116034, como dimetilsililbis(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilindén-1-il)diclorocirconio racémico, y se preparan según el método de emulsión/solidificación tal como se indica en el documento n° WO 2003/051934. Dichos complejos se activan con un cocatalizador alumoxano y se utilizan para la polimerización del propileno.

El documento n° WO 2012/075560 describe además un procedimiento de polimerización en solución multietapa (por lo menos de dos etapas) para la preparación de copolímeros de etileno, en el que se utiliza un catalizador fosfiminina con un cocatalizador que comprende un alquilaluminoxano y un activador iónico, como un compuesto de boro.

El documento n° WO 2011/135005 da a conocer sistemas catalíticos que contienen catalizadores de metaloceno que comprenden ligandos π bis-indenilo y un cocatalizador para la polimerización del polipropileno.

Aunque se ha llevado a cabo mucha investigación en el campo de los catalizadores de metaloceno, todavía existen algunos problemas que se relacionan especialmente con la productividad o la actividad de los sistemas catalíticos al utilizarlos en un procedimiento de polimerización en solución a alta temperatura. Se ha encontrado que la productividad o la actividad son relativamente bajos.

Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad de encontrar nuevos sistemas catalíticos para la copolimerización del etileno en un procedimiento de polimerización en solución a alta temperatura, que sean capaces de producir los copolímeros de etileno con las propiedades deseadas y que presentan una actividad y/o productividad elevada.

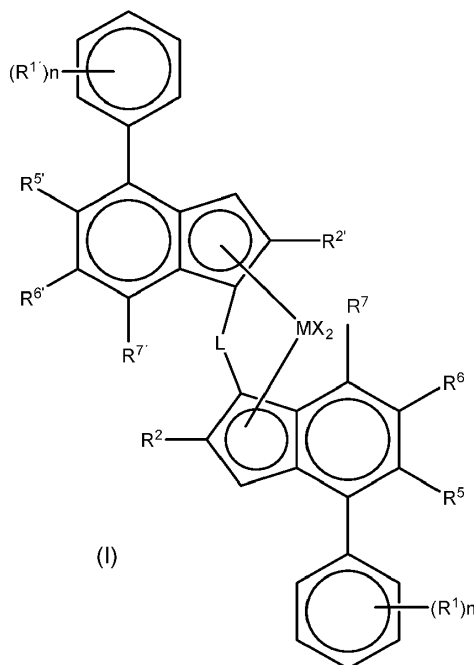
Los presentes inventores ahora han encontrado sistemas catalíticos mejorados que son capaces de resolver los problemas dados a conocer anteriormente. En particular, la invención combina la utilización de complejos de metaloceno especiales con una mezcla de cocatalizadores que comprende cocatalizadores de aluminoxano y un cocatalizador a base de boro en un procedimiento de polimerización en solución a alta temperatura para la producción de copolímeros de etileno.

Descripción resumida de la invención

De esta manera, desde el punto de vista de un aspecto, la invención se refiere a un sistema catalítico para la producción de copolímeros de etileno en un procedimiento en solución a alta temperatura, en el que el sistema catalítico comprende:

5

(i) un complejo de metalloceno de fórmula (I):



10 en la que

M es Hf o Zr,

X es un ligando sigma,

L es un puente de fórmula $-\text{SiR}^8_{2-n}-$, en la que cada R^8 es, independientemente, un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, tri(alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)sililo, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$,
 15 n es 0, 1 o 2,

R^1 y $\text{R}^{1'}$ son iguales o pueden ser diferentes y pueden ser un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado,

R^2 y $\text{R}^{2'}$ son iguales o pueden ser diferentes y son un grupo $\text{CH}_2\text{-R}^9$, en el que R^9 es H o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado,

20 R^5 y $\text{R}^{5'}$ son diferentes y uno es H y el otro es un grupo $-\text{OR}$, en el que R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$,

R^6 y $\text{R}^{6'}$ son iguales o son diferentes y pueden ser un grupo H o $\text{C}(\text{R}^{10})_3$, en el que R^{10} son iguales o diferentes y R^{10} puede ser H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, y

R^7 y $\text{R}^{7'}$ pueden ser iguales o son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado,

25 (ii) un cocatalizador aluminoxano y

(iii) un cocatalizador que contiene boro. Desde el punto de vista de otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno que comprende polymerizar etileno y un comonómero de alfa-olefina $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ en un procedimiento en solución a alta temperatura, a una temperatura superior a 100°C en presencia de un catalizador que comprende:

30

(i) un complejo(i) un complejo de metalloceno de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente,

(ii) un cocatalizador aluminoxano y

(iii) un cocatalizador que contiene boro.

35

Descripción detallada de la invención

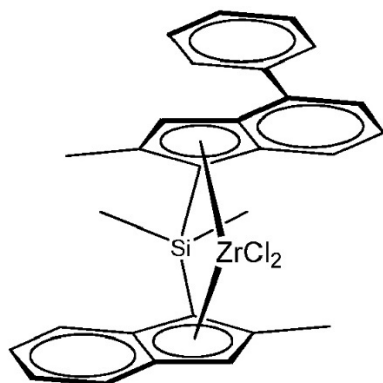
Complejo de metalloceno

40

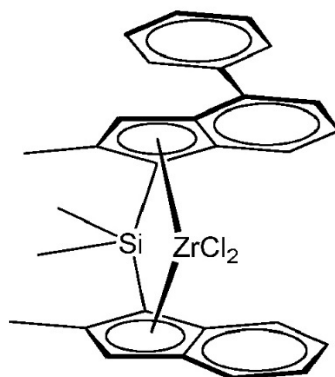
El complejo de metalloceno de sitio único, especialmente los complejos definidos por la fórmula (I) especificada en la presente invención, utilizados para la preparación del copolímero de etileno, son simétricos o asimétricos. En los complejos asimétricos los dos ligandos de indenilo que forman el complejo de metalloceno son diferentes, es decir, cada ligando de indenilo porta un juego de sustituyentes que es químicamente diferente o está situado en diferentes

posiciones con respecto al otro ligando de indenilo. Más precisamente, son complejos de de bisindenil-metaloceno puenteados racémicos quirales.

- 5 Aunque los complejos de la invención pueden encontrarse en su configuración *syn*, idealmente se encuentran su configuración *trans*. Para el propósito de la presente invención, *anti* racémico se refiere a que los dos ligandos indenilo están orientados en direcciones contrarias con respecto al plano ciclopentadienil-metal. ciclopentadienilo, mientras que *syn* racémico significa que los dos ligandos indenilo están orientados en la misma dirección con respecto al plano de ciclopentadienil-metal-ciclopentadienilo, tal como se muestra en la figura, a continuación.



Anti racémico



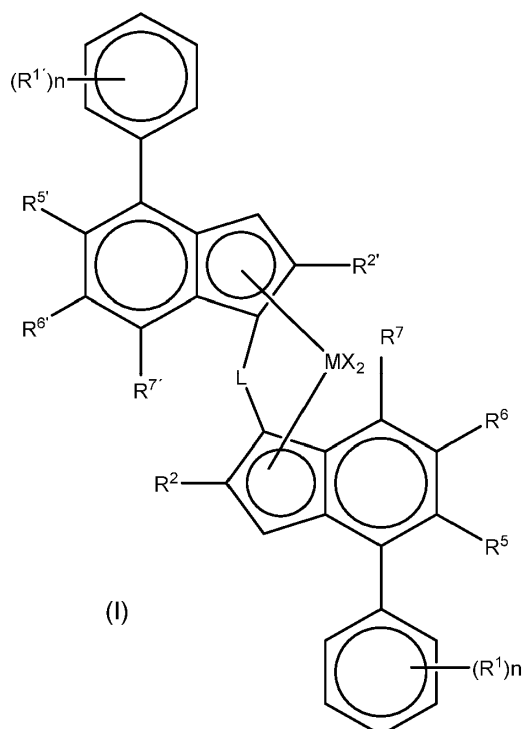
Syn racémico

La fórmula (I) pretende cubrir tanto la configuración *syn* como la *anti*.

Por su naturaleza química, las parejas de enantiómeros tanto *anti* como *syn* se forman durante la síntesis de los complejos. Sin embargo, mediante la utilización de los ligandos de la presente invención, la separación de los isómeros *anti* preferentes respecto de los isómeros *syn* es sencilla.

Resulta preferente la utilización de los complejos de metaloceno de la invención en forma del isómero *anti* rac. Por lo tanto, idealmente por lo menos 95% molar, tal como por lo menos 98% molar, especialmente por lo menos 99% molar del catalizador metaloceno se encuentra en la forma isomérica *anti* racémica.

La invención puede llevarse a cabo con un complejo metaloceno de fórmula (I):



en la que

M es Hf o Zr,

X es un ligando sigma,

L es un puente de fórmula $-\text{SiR}^8_2-$, en la que cada R^8 es, independientemente, un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, tri(alquil $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)sililo, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$,
n es 0, 1 o 2,

R^1 y $\text{R}^{1'}$ son iguales o pueden ser diferentes y pueden ser un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado,

R^2 y $\text{R}^{2'}$ son iguales o pueden ser diferentes y son un grupo $\text{CH}_2\text{-R}^9$, en el que R^9 es H o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado,

R^5 y $\text{R}^{5'}$ son diferentes y uno es H y el otro es un grupo -OR, en el que R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$,

R^6 y $\text{R}^{6'}$ son iguales o son diferentes y pueden ser un grupo H o $\text{C}(\text{R}^{10})_3$, en el que R^{10} son iguales o diferentes y R^{10} puede ser H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, y

R^7 y $\text{R}^{7'}$ pueden ser iguales o son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado.

En la fórmula (I), cada X, que puede ser igual o diferente, es un ligando sigma, preferentemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R^{11} , OR^{11} , OSO_2CF_3 , OCOR^{11} , SR^{11} , NR^{11}_2 o PR^{11}_2 , en el que R^{11} es un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquino $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ cíclico o acíclico, lineal o ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos pertenecientes a los grupos 14 a 16 o es SiR^{11}_3 , SiHR^{11}_2 o $\text{SiH}_2\text{R}^{11}$. R^{11} es preferentemente un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, fenilo o bencilo, en el que el término halógeno incluye grupos flúor, cloro, bromo y yodo, preferentemente grupos cloro.

Más preferentemente, cada X es, independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$ o un grupo R^{11} , p.ej., preferentemente un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, fenilo o bencilo.

Lo más preferentemente, X es cloro o un radical metilo. Preferentemente, ambos grupos X son iguales.

n es 0, 1 o 2; R^1 y $\text{R}^{1'}$ pueden ser un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo o *tert*-butilo.

Preferentemente R^1 y $\text{R}^{1'}$ son iguales y son un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, más preferentemente un grupo alquilo $\text{C}_2\text{-C}_6$ lineal o ramificado, más preferentemente un grupo butilo lineal o ramificado, y lo más preferentemente R^1 y $\text{R}^{1'}$ son *tert*-butilos.

En una realización preferente, por lo menos uno de los grupos fenilo está sustituido con por lo menos uno de R^1 or $\text{R}^{1'}$, de esta manera 'n' puede ser 0 únicamente para uno de los ligandos.

En el caso de que 'n' sea 1, R^1 y $\text{R}^{1'}$ preferentemente se encuentran en posición 4 (para) del anillo fenilo y en el caso de que 'n' sea 2, R^1 y $\text{R}^{1'}$ se encuentran preferentemente en las posiciones 3 y 5 del anillo fenilo.

Resultan posibles diferentes combinaciones de R^1 y $\text{R}^{1'}$:

ambos anillos fenilo se sustituyen con R^1 y $\text{R}^{1'}$, de manera que 'n' puede ser igual o puede ser diferente para los dos anillos fenilo y es 1 o 2.

Únicamente se sustituye un anillo fenilo, en el que 'n' es 1 o 2, preferentemente 1.

R^2 y $\text{R}^{2'}$ son iguales o pueden ser diferentes y son un grupo $\text{CH}_2\text{-R}^9$, en el que R^9 es H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo y *tert*-butilo. Preferentemente R^2 y $\text{R}^{2'}$ son iguales y son un grupo $\text{CH}_2\text{-R}^9$, en el que R^9 es H o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado, más preferentemente R^2 y $\text{R}^{2'}$ son iguales y son un grupo $\text{CH}_2\text{-R}^9$, en el que R^9 es H o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$ lineal o ramificado, y lo más preferentemente, R^2 y $\text{R}^{2'}$ son metilo los dos o son i-butilo los dos.

R^5 y $\text{R}^{5'}$ son diferentes y uno es H y el otro es un grupo -OR, en el que R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, y R^6 y $\text{R}^{6'}$ son iguales o son diferentes y pueden ser un H o un grupo $\text{C}(\text{R}^{10})_3$, en el que R^{10} es igual o diferente y R^{10} puede ser H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado.

También resulta posible que ambos ligandos R^5 y R^6 , así como $\text{R}^{5'}$ y $\text{R}^{6'}$ sean hidrógenos. Una posibilidad adicional es que sólo uno de los ligandos se encuentre no sustituido en las posiciones 5 y 6.

R^7 y $\text{R}^{7'}$ pueden ser iguales o diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, preferentemente R^7 y $\text{R}^{7'}$ son iguales o diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado y más preferentemente R^7 y $\text{R}^{7'}$ son iguales o son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$.

Para los complejos preferentes, R^7 y $\text{R}^{7'}$ son iguales y ambos son H, o para una clase adicional de complejos preferentes, uno de R^7 o $\text{R}^{7'}$ es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado y más preferentemente, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y más preferentemente, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, y el otro es H.

L es un puente de fórmula $-\text{SiR}^8_2-$, en la que cada R^8 es, independientemente, un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, tri(alquil $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)sililo, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$.

Por lo tanto, la expresión grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ incluye alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquino $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, cicloalqueno $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, grupos arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, grupos alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o grupos arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o evidentemente mezclas de dichos grupos, tales como cicloalquilo sustituido con alquilo.

A menos que se indique lo contrario, los grupos hidrocarbilo C₁₋₂₀ preferentes son alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₄₋₂₀, cicloalquil-alquilo C₅₋₂₀, grupos alquilarilo C₇₋₂₀, grupos arilalquilo C₇₋₂₀ o grupos arilo C₆₋₂₀. Preferentemente, R⁸ son iguales y son un grupo hidrocarbilo C_{1-C10} o un grupo arilo C_{6-C10}, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, *terc*-butilo, isobutilo, cicloalquilo C₅₋₆, ciclohexilmetilo, fenilo o bencilo, más preferentemente ambos R⁸ son un grupo hidrocarbilo C_{1-C4} o un grupo arilo C₆, y los más preferentemente, ambos R⁸ son grupos alquilo C₁.

Son complejos especialmente preferentes de fórmula (I), dimetilsilil[(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilindén-1-il)-(2-metil-4-fenil-indén-1-il)]circonio dicloruro o dimetilo, en su configuración *syn* o *anti*.

Para el propósito de la presente invención, los términos dimetilsililo, dimetilsilanodiilo y dimetilsilileno son equivalentes.

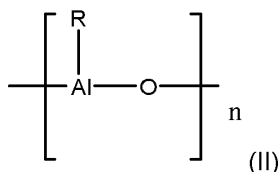
Síntesis

Los ligandos requeridos para formar los catalizadores de la invención pueden sintetizarse mediante cualquier procedimiento y el químico orgánico experto podrá concebir diversos protocolos sintéticos para la fabricación de los materiales de ligando necesarios. El documento n° WO 2007/116034 da a conocer la química necesaria. También pueden encontrarse generalmente protocolos sintéticos en los documentos n° WO2002/02576, n° WO2011/135004, n° WO2012/084961, n° WO2012/001052 y n° WO2011/076780.

Cocatalizador

Para formar una especie catalítica activa resulta normalmente necesario utilizar un cocatalizador, tal como es bien conocido de la técnica. La presente invención requiere la utilización de un cocatalizador aluminoxano y un cocatalizador adicional que contiene boro.

El cocatalizador aluminoxano puede ser uno de fórmula (II):



en la que 'n' habitualmente es un número entre 6 y 20 y R presenta el significado indicado posteriormente.

Los aluminoxanos se forman con la hidrólisis parcial de compuestos de organoaluminio, por ejemplo los de fórmula AlR₃, AlR₂Y y Al₂R₃Y₃ en las que R puede ser, por ejemplo, alquilo C_{1-C10}, preferentemente alquilo C_{1-C5}, o cicloalquilo C₃₋₁₀, arilalquilo C_{7-C12} o alquilarilo y/o fenilo o naftilo, y en los que Y puede ser hidrógeno, halógeno, preferentemente cloro o bromo, o alcoxi C_{1-C10}, preferentemente metoxi o etoxi. Los aluminoxanos que contienen oxígeno resultantes no son en general compuestos puros, sino mezclas de oligómeros de fórmula (I).

El aluminoxano preferente en el procedimiento según la invención es el metilaluminoxano (MAO). Debido a que los aluminoxanos utilizados según la invención como cocatalizadores no son, en virtud de su modo de preparación, compuestos puros, la molaridad de las soluciones de aluminoxano a continuación en la presente memoria se basa en su contenido de aluminio.

Sin embargo, inesperadamente se ha encontrado que, en el contexto de la catálisis heterogénea, en el caso de que los catalizadores no se encuentren soportados sobre ningún portador externo o soportados tal como se ha indicado anteriormente, puede conseguirse actividades más altas en el caso de que también se utilice un cocatalizador a base de oro como cocatalizador. El experto en la materia apreciará que, en el caso de que se utilicen cocatalizadores a base de boro, resulta normal preactivar el complejo mediante la reacción del mismo con un compuesto alquil-aluminio, tal como TIBA. Dicho procedimiento es bien conocido y puede utilizarse cualquier alquil-aluminio adecuado, preferentemente un compuesto alquil-aluminio de fórmula (VIII) AlR₃, en el que R es un grupo alquilo C_{2-C8} lineal o ramificado.

Son compuestos de alquil-aluminio preferentes, trietil-aluminio, tri-isobutil-aluminio, tri-isohexil-aluminio, tri-n-octil-aluminio y tri-isooctil-aluminio.

La presente invención combina la utilización de cocatalizadores de boro con aluminoxanos en lugar de la combinación de estos cocatalizadores simples de alquil-aluminio y de boro.

Entre los cocatalizadores a base de boro de interés se incluyen compuestos de boro que contienen un ion borato 3⁺, es decir, compuestos borato. Estos compuestos generalmente contienen un anión de fórmula:

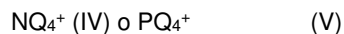


en la que Z es un derivado fenilo sustituido opcionalmente, en el que dicho sustituyente es un grupo haloalquilo C₁₋₆ o

un grupo halo. Las opciones preferentes son fluoro o trifluorometilo. Lo más preferentemente, el grupo fenilo está perfluorado.

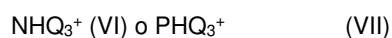
Dichos cocatalizadores iónicos preferentemente contienen un anión no coordinante, tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato.

Los contraiones adecuados son derivados amina o anilina protonados o iones fosfonio. Estos presentan la fórmula general (IV) o (V):



en los que Q es, independientemente, H, alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-8} , fenil-alquileo C_{1-6} u opcionalmente Ph sustituido. Pueden ser sustituyentes opcionales, alquilo C_{1-6} , halo o nitro. Puede haber uno o más de dichos sustituyentes. Por lo tanto, entre los grupos Ph sustituidos preferentes se incluyen fenilo para-sustituido, preferentemente tolo o dimetilfenilo.

Resulta preferente que por lo menos un grupo Q sea H, de esta manera, los compuestos preferentes presentan la fórmula:



Entre los grupos fenil-alquilo C_{1-6} preferentes se incluye bencilo.

Por lo tanto, entre los contraiones adecuados se incluyen: metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilanilinio, difenilamonio, N,N-dimetilanilinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, p-bromo-N,N-dimetilanilinio o p-nitro-N,N-dimetilanilinio, especialmente dimetilamonio o N,N-dimetilanilinio. La utilización de piridinio como ion es una opción adicional.

Entre los iones fosfonio de interés se incluyen trifenilfosfonio, trietilfosfonio, difenilfosfonio, tri(metilfenil)fosfonio y tri(dimetilfenil)fosfonio. Un contraión más preferente es tritilo (CPh_3^+) o análogos del mismo en los que el grupo Ph está funcionalizado para que porte uno o más grupos alquilo. Por lo tanto, los boratos altamente preferentes de utilización en la invención comprenden el ion tetrakis(pentafluorofenil)borato.

Entre los compuestos iónicos preferentes que pueden utilizarse según la presente invención se incluyen: borato de tributil-amonio-tetra(pentafluorofenilo), borato de tributil-amonio-tetra(trifluorometilfenilo), borato de tributil-amonio-tetra-(4-fluorofenilo), borato de N,N-dimetilciclohexil-amonio-tetrakis(pentafluorofenilo), borato de N,N-dimetilbencil-amonio-tetrakis(pentafluorofenilo), borato de N,N-dimetilanilinio-tetrakis(pentafluorofenilo), borato de N,N-di(propil)amonio-tetrakis(pentafluorofenilo), di(ciclohexil)amonio-tetrakis(pentafluorofenil)borato, trifenilcarbenio-tetrakis(pentafluorofenil)borato, o ferrocenio-tetrakis(pentafluorofenil)borato.

Resulta preferente el borato de trifenilcarbenio-tetrakis(pentafluorofenilo), borato de N,N-dimetilciclohexil-amonio-tetrakis(pentafluorofenil)borato, borato de N,N-dimetilbencil-amonio-tetrakis(pentafluorofenil)borato o borato de N,N-dimetil-anilinio-tetrakis(pentafluorofenilo).

Inesperadamente se ha encontrado que determinados cocatalizadores de boro resultan especialmente preferentes. Por lo tanto, los boratos preferentes de utilización en la invención comprenden el ion tritilo. De esta manera, la utilización de borato de N,N-dimetil-amonio-tetrakis(pentafluorofenilo) y $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{PhF}_5)_4$ y análogos resultan especialmente favorable.

También resulta posible añadir un compuesto de alquil-aluminio de fórmula (VIII), AlR_3 , en el que R es alquilo $\text{C}_2\text{-C}_8$ lineal o ramificado, como secuestrantes ácidos en cantidades conocidas por el experto en la materia.

Las cantidades conocidas de cocatalizador son bien conocidas por el experto en la materia.

La proporción molar de boro al ion metálico del metaloceno puede encontrarse comprendida en el intervalo de 0,5:1 a 10:1 mol/mol, preferentemente de 1:1 a 10:1, especialmente de 1:1 a 5:1 mol/mol.

La proporción molar de Al en el aluminóxano a ion metálico del metaloceno puede encontrarse comprendida en el intervalo de 1:1 a 2000:1 mol/mol, preferentemente de 10:1 a 1000:1, y más preferentemente de 50:1 a 500:1 mol/mol.

Fabricación de catalizador

El complejo de metaloceno de la presente invención se utiliza en combinación con los cocatalizadores como un sistema

catalítico para la polimerización de etileno y comonomero de alfa-olefina C₄₋₁₀ en un procedimiento de polimerización en solución a alta temperatura.

El sistema catalítico de la invención puede utilizarse en forma no soportada o en forma sólida. El sistema catalítico de la invención puede utilizarse en forma de un catalizador homogéneo o catalizador heterogéneo.

El sistema catalítico de la invención en forma sólida, preferentemente en forma particulada sólida se encuentra libre de un portador externo; sin embargo, se encuentra en forma sólida.

Libre de un portador externo se refiere a que el catalizador no contiene un soporte externo, tal como un soporte inorgánico, por ejemplo sílice o alúmina, o un material de soporte polimérico orgánico.

a) No soportado

Los sistemas de catalizador no soportado adecuados para la presente invención pueden prepararse en solución, por ejemplo en un solvente aromático como tolueno, mediante la puesta en contacto del metaloceno (en forma de un sólido o en forma de una solución) con el cocatalizador o cocatalizadores, por ejemplo metil-aluminoxano y/o un borano o una sal borato previamente en un solvente aromático, o pueden prepararse mediante la adición secuencial de los componentes catalíticos disueltos al medio de polimerización.

b) Forma sólida

En una realización alternativa, con el fin de proporcionar el sistema catalítico de la invención en forma sólida, aunque sin utilizar un portador externo, resulta preferente utilizar un sistema de emulsión líquido/líquido. El procedimiento implica formar componentes de catalizador dispersantes (i) (el complejo) y (ii) + opcionalmente (iii) los cocatalizadores en un solvente, y solidificar dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas.

En el presente caso, en el caso de que se utilicen cocatalizadores de aluminoxano, así como a base de boro, resulta particularmente preferente poner en contacto el aluminoxano con el metaloceno antes de añadir el borato. Ambos componentes de cocatalizador y el metaloceno se encuentran preferentemente presentes en una solución.

En particular, el método implica preparar una solución de los componentes catalíticos; dispersar dicha solución en un solvente para formar una emulsión en la que dicho componente o componentes catalíticos se encuentran presentes en las gotas de la fase dispersada; inmovilizar los componentes catalíticos en las gotas dispersadas, en ausencia de un soporte poroso particular externo, para formar partículas sólidas que comprenden dicho catalizador, y opcionalmente recuperar dichas partículas.

Dicho procedimiento permite la fabricación de partículas de catalizador activo con una morfología mejorada, p.ej., con un tamaño de partícula predeterminado, forma esférica, estructura compacta, excelentes propiedades de superficie y sin utilizar ningún material de soporte poroso externo añadido, tal como un óxido inorgánico, p.ej. sílice. Las partículas de catalizador pueden presentar una superficie lisa, pueden ser de naturaleza compacta y los componentes catalíticos activos pueden distribuirse uniformemente en todas las partículas de catalizador.

Puede encontrarse una exposición completa de las etapas de procedimiento necesarias en el documento n° WO 03/051934.

La totalidad o parte de las etapas de preparación puede llevarse a cabo de una manera continua. Se hace referencia al documento n° WO 2006/069733, que describe los principios de dichos métodos de preparación continua o semicontinua de los tipos de catalizador sólido, preparados mediante un método de emulsión/solidificación.

El catalizador formado preferentemente presenta buena estabilidad/cinética en términos de longevidad de la reacción, elevada actividad y los catalizadores permiten un bajo contenido de cenizas.

La utilización de catalizadores no soportadores heterogéneos (es decir, catalizadores "autosoportados") puede presentar, como desventaja, una tendencia a la disolución en cierta medida en el medio de polimerización, es decir, algunos componentes catalíticos activos podrían filtrarse de las partículas de catalizador durante la polimerización en suspensión, de manera que podría perderse la buena morfología original del catalizador.

Dichos componentes de catalizador filtrados son muy activos, causando posiblemente problemas durante la polimerización. Por lo tanto, la cantidad de componentes filtrados debería minimizarse, es decir, todos los componentes catalíticos deberían mantenerse en forma heterogénea.

Por lo tanto, los catalizadores autosoportados generan, debido a la elevada cantidad de especies catalíticamente activas en el sistema catalítico, elevadas temperaturas al inicio de la polimerización que pueden causar la fusión del material de producto. Ambos efectos, es decir, la disolución parcial del sistema catalítico y la generación de calor, podrían causar ensuciamiento, laminación y deterioro de la morfología del material de polímero.

Con el fin de minimizar los posibles problemas asociados a la elevada actividad o filtración, resulta preferente "prepolimerizar" el catalizador antes de utilizarlo en el procedimiento de polimerización. Debe indicarse que la prepolimerización en este aspecto es parte del procedimiento de preparación de catalizador, siendo una etapa que se

lleva a cabo después de formarse un catalizador sólido. Dicha etapa de prepolimerización catalítica no es parte de la configuración de la polimerización misma, que podría comprender también una etapa de prepolimerización del procedimiento convencional. Después de la etapa de prepolimerización del catalizador, se obtiene un catalizador sólido y se utiliza en la polimerización.

La "prepolimerización" de catalizador tiene lugar después de la etapa de solidificación del procedimiento de emulsión líquido-líquido anteriormente indicado en la presente memoria. La prepolimerización puede tener lugar mediante métodos conocidos descritos en la técnica, tales como los descritos en los documentos n° WO 2010/052263, n° WO 2010/052260 o n° WO 2010/052264. Las realizaciones preferentes de dicho aspecto de la invención se describen en la presente memoria.

La utilización de la etapa de prepolimerización de catalizador ofrece la ventaja de minimizar la filtración de los componentes catalíticos y, de esta manera, el sobrecalentamiento local.

Polímero

El polímero que debe producirse utilizando el sistema catalítico de la invención es copolímero de etileno y un comonómero de alfa-olefina C₄₋₁₀, tal como 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Preferentemente, como comonómero se utiliza buteno, hexeno u octeno, y más preferentemente octeno.

El contenido de comonómero en dicho polímero puede ser de hasta 40% en peso, preferentemente de entre 5% y 40% en peso, más preferentemente de entre 10% y 38% en peso y más preferentemente de entre 15% y 36% en peso.

La densidad (medida según la norma ISO n° 1183-187) de los polímeros se encuentra en el intervalo de entre 0,850 g/cm³ y 0,950 g/cm³, preferentemente en el intervalo de entre 0,850 g/cm³ y 0,945 g/cm³, y más preferentemente, de entre 0,850 g/cm³ y 0,940 g/cm³.

El valor Mw/Mn de los polímeros de la invención es inferior a 5, p.ej., en el intervalo de entre 2,0 y 4,5.

Los puntos de fusión (medidos mediante DSC según la norma ISO n° 11357-3:1999) de los polímeros que deben producirse son inferiores a 130°C, preferentemente inferiores a 120°C, más preferentemente inferiores a 110°C y lo más preferentemente inferiores a 100°C.

Polimerización

El sistema catalítico de la presente invención se utiliza para producir los copolímeros de etileno anteriormente definidos en un procedimiento de polimerización en solución a alta temperatura a temperaturas superiores a 100°C.

En vista de la presente invención, dicho procedimiento se basa esencialmente en la polimerización del monómero y un comonómero adecuado en un solvente hidrocarburo líquido en el que es soluble el polímero resultante. La polimerización se lleva a cabo a una temperatura superior al punto de fusión del polímero, como resultado de lo cual se obtiene una solución de polímero. Dicha solución se somete a cromatografía flash a fin de separar el polímero del monómero no reaccionado y el solvente. A continuación, se recupera el solvente y se recicla en el procedimiento.

El procedimiento de polimerización en solución es conocido por sus cortos tiempos de residencia en el reactor (en comparación con los procedimientos en fase gaseosa o en suspensión), permitiendo, de esta manera, transiciones de grado muy rápidas y una flexibilidad significativa en la producción de un amplio abanico de productos en un ciclo de producción corto.

Según la presente invención, el procedimiento de polimerización en solución utilizado es un procedimiento de polimerización en solución a alta temperatura, que utiliza una temperatura de polimerización superior a 100°C. Preferentemente, la temperatura de polimerización es de por lo menos 110°C, más preferentemente de por lo menos 150°C. La temperatura de polimerización puede ser de hasta 250°C.

La presión en el procedimiento de polimerización en solución utilizado según la invención preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 10 y 100 bar [1 a 10 MPa], preferentemente de entre 15 y 100 bar [1,5 a 10 MPa] y más preferentemente de entre 20 y 100 bar [2 a 10 MPa].

El solvente hidrocarburo líquido utilizado es preferentemente hidrocarburo C₅₋₁₂, que puede encontrarse no sustituido o sustituido con grupo alquilo C₁₋₄, tal como pentano, metilpentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Más preferentemente, se utilizan solventes de hidrocarburo C₆₋₁₀ no sustituidos.

Una tecnología de solución conocida que resulta adecuada para el procedimiento según la invención es la tecnología COMPACT.

Ventaja

Los nuevos sistemas catalíticos, que comprenden componente (i), (ii) y opcionalmente (iii), pueden utilizarse ventajosamente para la copolimerización de etileno en un procedimiento de polimerización en solución a alta temperatura.

- 5 Los sistemas catalíticos según la presente invención muestran una excelente productividad, excelente incorporación de comonomero y estabilidad térmica en caso de utilizarse para la copolimerización de etileno en un procedimiento de polimerización en solución a alta temperatura.

Aplicaciones

- 10 Los sistemas catalíticos según la invención resultan útiles en todos los tipos de artículos finales, tales como tuberías, películas (películas moldeadas y sopladas), fibras, artículos moldeados (p.ej., moldeados por inyección, moldeados por soplado y artículos rotomoldeados), recubrimientos por extrusión, etc.

A continuación, se ilustra la invención en referencia a los ejemplos no limitativos siguientes.

15

Ejemplos:

Métodos

- 20 Determinación de Al y Zr (método ICP)

El análisis elemental del catalizador se llevó a cabo considerando una muestra sólida de masa 'm'. Se desactivó el catalizador mediante sustitución de las condiciones de almacenamiento inerte por aire ambiente, en primer lugar pasivamente por una aguja y después activamente mediante aplicación de vacío tres veces en el recipiente de muestreo. Las muestras se disolvieron en un volumen V en primer lugar enfriando sobre hielo seco, añadiendo después agua recién desionizada (5% del V) y ácido nítrico (HNO₃, 65%, 5% del V). Las muestras se transfirieron en su totalidad a matraces volumétricos utilizando agua desionizada y enjugando los recipientes de muestreo. Se añadió ácido fluorhídrico (HF, al 40%, 3% del V) a los matraces volumétricos y se obtuvo el volumen V mediante la adición de agua recién desionizada. Las soluciones de muestra preparadas se dejaron estabilizar durante dos horas.

30

El análisis se llevó a cabo a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente Thermo Elemental iCAP 6300 (ICP-OES, por sus siglas en inglés) que se calibró utilizando un blanco (una solución de HNO₃ al 5%, HF al 5% en agua desionizada) y 6 patrones de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, con 0,5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm de B y P en soluciones de HNO₃ al 5%, HF al 3% en agua desionizada. Inmediatamente antes del análisis, la pendiente de la calibración se calculó nuevamente utilizando el blanco y el patrón de 100 ppm de Al, 50 ppm de B, patrón P; se sometió a análisis una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 5 ppm de B, P en una solución de HNO₃ al 5%, HF al 3% en agua DI) a fin de confirmar el nuevo cálculo de pendiente. La muestra de CC también se sometió a ensayo tras cada 5ª muestra y al final de un grupo de análisis programados.

40

Los valores informados son una media de tres alícuotas sucesivas obtenidas de la misma muestra y se relacionaron con el catalizador original mediante la introducción de la masa original de muestra, m, y el volumen de dilución, V, en el software.

Análisis de DSC

45

El punto de fusión (T_f) y la temperatura de cristalización (T_c) se determinaron en un instrumento DSC200 TA, mediante la introducción de una muestra de 5 a 7 mg de polímero en una cápsula de aluminio de DSC cerrada, calentando la muestra de -30°C a 180°C a 10°C/min, mantenimiento durante 5 min a 180°C, enfriando de 180°C a -30°C, mantenimiento durante 5 min a -30°C, calentamiento de -30°C a 180°C a 10°C/min. La T_f informada es el máximo de la curva del segundo escaneo de calentamiento y T_c es el máximo de la curva del escaneo de enfriamiento.

50

Cuantificación del contenido de comonomero mediante espectroscopía de RMN

Se utilizó la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros.

55

Espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa registrada en el estado fundido utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 operando a 500,13 y 125,76 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda de giro de ángulo mágico (GAM) de 7 mm optimizado de ¹³C a 150°C utilizando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Se empaquetaron aproximadamente 200 mg de material en un rotor MAS de circonio de 7 mm de diámetro externo y se centrifugaron a 4 kHz. Se seleccionó dicha configuración principalmente por la elevada sensibilidad requerida para la identificación rápida y la cuantificación precisa {klimke06, parkinson07, castignolles09, parkinson11}. Se utilizó la excitación estándar de pulsos individuales utilizando el NOE transitorio a retardos de reciclado cortos, de 3 s {pollard04, klimke06} y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT {fillip05,griffin07}. Se adquirió un total de 1024 (1k) transitorios de cada espectro. Dicha configuración se seleccionó debido a su elevada sensibilidad para los contenidos bajos de comonomero.

60

65

Se procesaron los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativos, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas utilizando programas de automatización personalizados del análisis espectral. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron internamente a la señal de metileno en masa (δ^+) en 30.00 ppm {randall89}.

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-octeno (randall89, liu01, qiu07) y se calculó el contenido de todos los comonomeros con respecto a todos los demás monómeros presentes en el polímero.

Se observaron señales características resultantes de la incorporación de 1-octeno aislado, es decir, secuencias de comonomero EEOEE. Se cuantificó la incorporación de 1-octeno aislado utilizando la integral de la señal en 38,32 ppm. Dicha integral se asignó a las señales no resueltas correspondientes a los sitios $\cdot\text{B6}$ y $\cdot\beta\text{B6B6}$ de secuencias de 1-octeno aisladas (EEOEE) y dobles no consecutivas aisladas (EEOEOEE), respectivamente. Con el fin de compensar la influencia de los dos sitios $\cdot\beta\text{B6B6}$, se utilizó la integral del sitio $\beta\beta\text{B6B6}$ en 24,7 ppm:

$$O = I_{\cdot\text{B6} + \cdot\beta\text{B6B6}} - 2 * I_{\beta\beta\text{B6B6}}$$

También se observaron señales características resultantes de la incorporación consecutiva de 1-octeno, es decir, secuencias de comonomero EEOOEE. Dicha incorporación consecutiva de 1-octeno se cuantificó utilizando la integral de la señal en 40,48 ppm asignada a los sitios $\alpha\alpha\text{B6B6}$, explicando el número de sitios informadores en cada comonomero:

$$OO = 2 * I_{\alpha\alpha\text{B6B6}}$$

También se observaron señales características resultantes de la incorporación no consecutiva de 1-octeno aislado, es decir, secuencias de comonomero EEOEOEE. Dicha incorporación no consecutiva de 1-octeno aislada se cuantificó utilizando la integral de la señal en 24,7 ppm asignada a los sitios $\beta\beta\text{B6B6}$, explicando el número de sitios informadores en cada comonomero:

$$OEO = 2 * I_{\beta\beta\text{B6B6}}$$

También se observaron señales características resultantes de la incorporación triple-consecutiva de 1-octeno aislado, es decir, secuencias de comonomero EEOOOEE. Dicha incorporación triple-consecutiva de 1-octeno aislado se cuantificó utilizando la integral de la señal en 41,2 ppm asignada a los sitios $\alpha\alpha\gamma\text{B6B6B6}$, explicando el número de sitios informadores en cada comonomero:

$$OOO = 3/2 * I_{\alpha\alpha\gamma\text{B6B6B6}}$$

Sin otras señales indicativas de otras secuencias de comonomero observadas, se calculó el contenido total de comonomero 1-octeno basándose únicamente en la cantidad de secuencias de comonomero 1-octeno aislado (EEOEE), doble-consecutivo aislado (EEOOEE), no consecutivo aislado (EEOEOEE) y triple-consecutivo aislado (EEOOOEE).

$$O_{\text{total}} = O + OO + OEO + OOO$$

Se observaron señales características resultantes de grupos terminales saturados. Dichos grupos terminales saturados se cuantificaron utilizando la integral media de las dos señales resueltas en 22,84 y 32,23 ppm. La integral de 22,84 ppm se asigna a las señales no resueltas correspondientes a ambos sitios, 2B6 y 2S , del 1-octeno y el extremo de la cadena saturada, respectivamente. La integral de 32,23 ppm se asigna a las señales no resueltas correspondientes a ambos sitios, 3B6 y 3S , del 1-octeno y el extremo de la cadena saturada, respectivamente. Con el fin de compensar la influencia de los sitios 2B6 y 3B6 del 1-octeno, se utilizó el contenido total de 1-octeno:

$$S = (1/2) * (I_{2\text{S}+2\text{B6}} + I_{3\text{S}+3\text{B6}} - 2 * O_{\text{total}})$$

Se cuantificó el contenido de comonomero de etileno utilizando la integral de las señales de metileno en masa (masa) en 30,00 ppm. Dicha integral incluía los sitios γ y 4B6 a partir del 1-octeno, así como de los sitios δ^+ . Se calculó el contenido total de comonomero etileno basándose en la integral en masa y compensando para las secuencias de 1-octeno y grupos terminales observados:

$$E_{\text{total}} = (1/2) * [I_{\text{masa}} + 2 * O + 1 * OO + 3 * OEO + 0 * OOO + 3 * S]$$

debe indicarse que la compensación de la integral en masa para la presencia de secuencias de 1-octeno de triple incorporación aisladas (EEOOOEE) no resulta necesaria ya que el número de unidades de etileno infracontabilizadas y sobrecontabilizadas es el mismo.

A continuación, se calculó la fracción molar total de 1-octeno en el polímero como:

$$fO = (O_{total} / (E_{total} + O_{total}))$$

Se calculó la incorporación total de comonomero 1-octeno en porcentaje en peso a partir de la fracción molar de la manera estándar:

$$O [\% p] = 100 * (fO * 112.21) / ((fO * 112.21) + ((1-fO) * 28.05))$$

klimke06

Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 207:382, 2006.

parkinson07

Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 208:2128, 2007.

parkinson11

NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative Strategies for Complex Macromolecules, capítulo 24, 401, 2011

pollard04

Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 37:813, 2004.

filip05

Filip, X., Tripon, C., Filip, C., J. Mag. Resn. 176, 239, 2005.

griffin07

Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., Mag. Res. in Chem. 45, S1, S198, 2007.

castignolles09

Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 50:2373, 2009.

zhou07

Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187:225, 2007.

busico07

Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 28, 1128, 2007.

randall89

J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. C29, 201, 1989.

qui07

Qiu, X., Redwine, D., Gobbi, G., Nuamthanom, A., Rinaldi, P., Macromolecules 40, 6879, 2007

liu01

Liu, W., Rinaldi, P., McIntosh, L., Quirk, P., Macromolecules 34, 4757, 2001.

GPC: medias de peso molecular, distribución de pesos moleculares e índice de polidispersidad (M_n , M_w , M_w/M_n medias de peso molecular (M_w , M_n), distribución de pesos moleculares (MWD) y su amplitud, descrita mediante el índice de polidispersidad, $IPD=M_w/M_n$ (en el que M_n es el peso molecular medio en número y M_w es el peso molecular medio en peso) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) según la norma ISO n° 16014-4:2003 y ASTM n° D 6474-99. Se utilizó un instrumento Waters GPCV2000, dotado de detector de índice de refracción diferencial y viscosímetro en línea con 2 x columnas GMHXL-HT y 1x G7000HXL-HT gel TSK de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-*tert*-butil-4-metil-fenol) como solvente a 140°C y a un caudal constante de 1 ml/min. En cada análisis se inyectaron 209,5 µl de solución de muestra. El juego de columna se calibró utilizando una calibración universal (según la norma ISO n° 16014-2:2003) con por lo menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecho en el intervalo de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP utilizados fueron las indicadas en la norma ASTM n° D 6474-99. Todas las muestras se prepararon mediante disolución de 0,5 a 4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y mantenimiento durante máx. 3 horas a máx. 160°C con agitación suave constante antes del muestreo en el instrumento de GPC.

Compuestos químicos

Se adquirió MAO de Chemtura y se utilizó en forma de una solución al 30% en peso en tolueno.

Se adquirió trifenilcarbenio-tetrakis(pentafluorofenil)borato (nombre alternativo: tetrakis-(pentafluorofenil)borato de tritilo) (CAS n° 136040-19-2) de Acros (tritolBF20); el 1-octeno como comonomero (al 99%, Sigma Aldrich) se secó sobre tamices moleculares y se desgasificó con nitrógeno antes de utilizarlo.

Se secó el heptano y el decano (al 99,9%, Sigma Aldrich) bajo tamices moleculares y se desgasificó con nitrógeno antes de la utilización.

Ejemplos:

Para el propósito de la presente invención, los términos dimetilsililo, dimetilsilanodiilo y dimetilsilileno son equivalentes.

5 Preparación de complejo

1. Complejo 1-Zr: se preparó dicloruro de anti-dimetilsililén(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil)(2-metil-4-(4-*terc*-butil-fenil)indenil)circonio (C1-Zr) tal como se indica en la solicitud de patente n° WO2013/007650A1

10 b) Sistema catalítico

Ejemplo comparativo 1

Se utilizó complejo rac. 1-Zr para la preparación del sistema catalítico comparativo SCC-1

15 Se había preparado C1-Zr siguiendo el procedimiento descrito en el documento n° WO 2013/007650 A1 para el catalizador E2 mediante ajuste de las cantidades de metaloceno y MAO a fin de alcanzar las proporciones de Al/Zr indicadas en la Tabla 1. El complejo se había prepolimerizado fuera de línea con propileno, siguiendo el procedimiento descrito en el documento n° WO 2013/007650 A1 para el catalizador E2P.

20 Grado de prepolimerización fuera de línea: 3,3 g/g; proporción molar de Al/Zr en catalizador: 431 mol/mol; contenido de complejo de metaloceno de catalizador prepolimerizado fuera de línea: 0,696% en peso.

Ejemplo inventivo 1:

25 se utilizó complejo rac. 1-Zr para la preparación del sistema catalítico inventivo SCI-1

Etapa 1.

30 Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 87,90 mg de C1 Rac.-Zr preparado tal como se ha indicado anteriormente, con 4 ml de MAO Chemtura al 30% en peso en una botella con septo y la solución se sometió a agitación durante 60 minutos y después se añadieron 105,2 mg de tetrakis(pentafluorofenil)borato de tritilo. La mezcla se dejó reaccionar durante la noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes. A continuación, en otra botella con septo, se mezclaron 54 µl de FluorN 474 seco y desgasificado con 2 ml de MAO Chemtura al 30% en peso. Las soluciones se dejaron bajo agitación durante la noche.

35 Al día siguiente, se añadieron sucesivamente 4 ml de la solución de MAO-metaloceno-borato y 1 ml de la solución de surfactante-MAO en un reactor de vidrio de emulsificación de 50 ml que contenía 40 ml de PFC a -10°C y dotado de un agitador de hélice (velocidad de rotación=600 rpm). La cantidad total de MAO era de 5 ml (200 equivalentes). Se formó inmediatamente una emulsión roja (estabilidad de la emulsión medida=19 segundos) y se sometió a agitación durante 15 minutos a -10°C/600 rpm.

40 A continuación, la emulsión se transfirió mediante un tubo de teflón 2/4 a 100 ml de PFC caliente a 90°C y se sometió a agitación a 600 rpm hasta completar la transferencia. A continuación, se redujo la velocidad a 300 rpm. Tras 15 minutos de agitación, se retiró el baño de aceite y se desactivó el agitador. Se dejó que el catalizador sedimentase sobre el PFC y tras 35 minutos, se extrajo el solvente. El catalizador rojo remanente se secó durante 2 horas a 50°C sobre un flujo de argón. Se obtuvieron 0,86 g de unos polvos de flujo libre rojos (%en peso de Al=31,2 y % en peso de Zr=0,49).

Procedimiento de prepolimerización fuera de línea

50 El experimento de prepolimerización fuera de línea se llevó a cabo en un reactor de presión de 125 ml con líneas de alimentación de gas y un agitador de hélice. Se cargó perfluoro-1,3-dimetilciclohexano seco y desgasificado (15 cm³) y 0,6855 g del catalizador producido en la etapa 1 que debe prepolimerizarse, en el reactor dentro de una caja de guantes y se selló el reactor. A continuación, el reactor se extrajo de la caja de guantes y se introdujo en un baño enfriado con agua mantenido a 25°C. El agitador de hélice y las líneas de alimentación se conectaron y se fijó la velocidad de agitación a 450 rpm. El experimento se inició mediante la apertura de la alimentación de propileno al reactor. La presión total en el reactor se elevó a aproximadamente 5 bar [0,5 MPa] y se mantuvo constante mediante alimentación de propileno utilizando un controlador de flujo másico hasta alcanzar el grado diana de polimerización (GP≈4,0). La reacción se detuvo mediante evaporación súbita de los componentes volátiles. En la caja de guantes, se abrió el reactor y el contenido se vertió en un recipiente de vidrio. Se evaporó el perfluoro-1,3-dimetilciclohexano hasta alcanzar un peso constante, rindiendo 3,42 g del catalizador SCI-1 prepolimerizado.

Ejemplo inventivo 2:

65 se utilizó complejo rac. 1-Zr para la preparación del sistema catalítico inventivo SCI-2

Dentro de la caja de guantes, se mezclaron 88,03 mg de complejo 1-Zr con 5 ml de MAO en una botella con septo y la solución se sometió a agitación durante 60 minutos y después se añadieron 105,15 mg de tritilBF₂O. La mezcla se dejó reaccionar durante la noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes.

Tabla 1: composición de sistema catalítico

Cat.	Metaloceno	DofP ¹	Al/Zr ²	B/Zr ³
		[g/g]	[mol/mol]	[mol/mol]
CE-1	C1-Zr	3,3	431	0,0
IE-1	C1-Zr	4,0	215	1,0
IE-2	C1-Zr	n.a	200	1,0

¹Grado de prepolimerización fuera de línea
²proporción molar Al/Zr en el catalizador
³proporción molar Al/Zr en el catalizador

n.a no aplicable

Polimerización

Con el fin de demostrar la idoneidad de los sistemas catalíticos según la presente invención, se llevaron a cabo dos tipos de polimerización.

En los Ejemplos IE-1 y CE-1, la reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de presión de 480 ml a 110°C.

En el Ejemplo IE-2, la reacción de polimerización se llevó a cabo en reactores de polimerización en paralelo (RPP) (proporcionados por Symyx) (volumen de reactor: 10 ml) a 190°C.

Procedimiento de polimerización IE-1 y CE-1:

se utilizó el sistema catalítico SCI-1 y como Ejemplo comparativo, se utilizó el sistema catalítico SCC-1 (ambos preparados tal como se ha indicado anteriormente).

Se llevaron a cabo polimerizaciones en solución de etileno/1-octeno siguiendo el procedimiento siguiente en heptano a 110°C sin H₂.

En primer lugar, se alimentó 1-octeno al reactor mediante una bomba de HPLC Waters en las cantidades deseadas, seguido de 200 ml de heptano mediante jeringa de 10 ml. La velocidad de agitación se fijó en 150 rpm. Se alimentaron en el reactor 50 µmoles de trietil-aluminio (TEA) (como secuestrante) en forma de una solución 0,5 moles/l en heptano. La temperatura del reactor se fijó en 110°C. El reactor se alimentó con etileno hasta la presión requerida (P=20 bar [2 MPa]) y se inyectó la cantidad de catalizador deseada a la temperatura de polimerización. La presión se mantuvo constante, alimentando etileno y tras 20 min de tiempo de polimerización, se desactivó el catalizador mediante adición de agua y venteando los reactores. Las muestras se estabilizaron con 2500 ppm de Irganox B225 (disueltos en acetona).

Tabla 2: resultados de copolimerización en solución de etileno/1-octeno

Ejemplo	IE-1	CE-1
Sistema catalítico utilizado	ICS-1*	SCC-1*
cantidad de cat. [mg]	3,5	20,0
1-octeno utilizado [g]	19	12
Rendimiento [g]	0,75	0,50
Productividad en 20 min [kg/g MC]	17,0	3,6
Etileno/1-octeno en fase liq. [p/p]	0,44	0,76
Incorporación de 1-octeno [% p, RMN]	14,4	n.m.
MWD	3,5	n.m.
*prepolimerizado n.m. no medido		

Procedimiento de polimerización PPR y caracterizaciones para IE-2.

Procedimiento de preparación de precatalizador (sistema ternario MC/MAO/tritilBF₂O):

dentro de una caja de guantes, se mezcló una cantidad deseada de metaloceno con 5 ml de solución de MAO en una botella con septo y la solución se sometió a agitación durante 60 minutos y después se añadieron 105,15 mg de

tritylBF₂O. La mezcla se dejó reaccionar durante la noche a temperatura ambiente dentro de la caja de guantes. Todos los catalizadores se prepararon de acuerdo con la receta a continuación (Tabla 3).

Tabla 3: preparación de precatalizador de los metallocenos seleccionados.

Ejemplo	IE-2
C1-Zr [mg]	88,03
MAO [mg]	1320
TritylBF ₂ O [mg]	105,15
Al/Zr	200
B/Zr	1,0

Se utilizó MAO en forma de solución al 30% en tolueno.

Procedimiento de polimerización para PPR:

Los catalizadores seleccionados se cribaron a 190°C con solvente de polimerización decano, en una proporción MAO/Zr (200), una proporción B/Zr (1,0) y proporciones de 1-octeno7etileno de 1 p/p (C₈/C₂=1,0 p/p).

Se prepararon soluciones madre de los metallocenos y cocatalizadores (MAO y borato) para la utilización en cada grupo de reacciones.

Los recipientes se cargaron dentro de una caja de guantes utilizando un robot de manipulación de líquidos de 3 ejes. Un vial de vidrio pretarado con palas de agitación se selló y se purgó con nitrógeno. Se introdujo en cada reactor PPR un volumen de aproximadamente 4 ml del solvente correspondiente (decano). A continuación, se añadió una cantidad adecuada de trietil-aluminio (TEA) como secuestrante, junto con un volumen preciso de octeno como comonomero a temperatura ambiente. Se fijó la presión del etileno en 10 bar [1 MPa] para comprobar la presencia de fugas. A continuación, la temperatura y la presión se incrementaron hasta un valor fijado (T=190°C y 24 bar [2,4 MPa]) y una vez se alcanzó el estado estable, se inyectó en el reactor el volumen correspondiente de catalizador preactivado en forma de una suspensión en tolueno para iniciar la polimerización bajo agitación mecánica. La operación se desactivó con CO₂ después de alcanzarse la cantidad fijada de incorporación de etileno (20 min como tiempo de operación máximo). Los viales de vidrio se secaron mediante centrifuga de vacío y se pesaron.

Tabla 4: condiciones experimentales de PPR para la copolimerización en solución de etileno/1-octeno

	ICS-2
Sistema catalítico [μl]	51,8
1-octeno utilizado [g]	0,45
Decano [g]	3,14
Secuestrador TEAL [μmoles]	15,0

Tabla 5: resultados de los experimentos de PPR para la copolimerización en solución de etileno/1-octeno

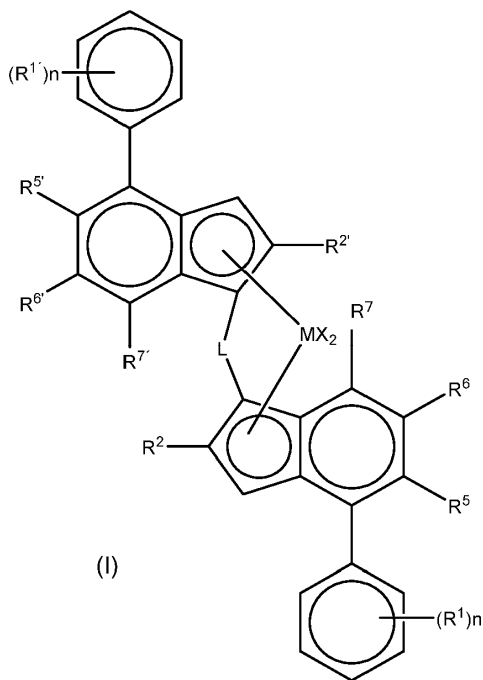
Ejemplo	MC	Cantidad de complejo [mg]	Tiempo de desactivación [min]	Productividad [gPE/mgCat]	Tf [°C]	Tc [°C]	Incorporación de 1-octeno [% p, RMN]
IE-2	Complejo 1-Zr	0,08	9,1	4,6	n. m.	n. m.	24,2
n. m. no medido							

REIVINDICACIONES

1. Sistema catalítico para producir copolímeros de etileno en un procedimiento en solución a alta temperatura, en el que el sistema catalítico comprende:

5

(i) un complejo de metalloceno de fórmula (I):



10

en la que

M es Hf o Zr,
 X es un ligando sigma,
 L es un puente de fórmula $-\text{SiR}^8_2-$, en la que cada R^8 es, independientemente, un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, tri(alquil $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)sililo, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$,
 n es 0, 1 o 2,
 R^1 y R^1 son iguales o pueden ser diferentes y pueden ser un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado,
 R^2 y R^2 son iguales o pueden ser diferentes y son un grupo $\text{CH}_2\text{-R}^9$, en el que R^9 es H o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado,
 R^5 y R^5 son diferentes y uno es H y el otro es un grupo $-\text{OR}$, en el que R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$,
 R^6 y R^6 son iguales o son diferentes y pueden ser un grupo H o $\text{C}(\text{R}^{10})_3$, en el que R^{10} son iguales o diferentes y R^{10} puede ser H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, y
 R^7 y R^7 pueden ser iguales o son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado.

15

20

25

- (ii) un cocatalizador aluminoxano y
 (iii) un cocatalizador que contiene boro.

2. Sistema catalítico según la reivindicación 1, en el que, en la fórmula (I),

30

M es Zr,
 que puede ser igual o diferente, y es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo R^{11} , OR^{11} , OSO_2CF_3 , OCOR^{11} , SR^{11} , NR^{11}_2 o PR^{11}_2 , en el que R^{11} es un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, alquino $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ cíclico o acíclico, lineal o ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos pertenecientes a los grupos 14 a 16 o es SiR^{11}_3 , SiHR^{11}_2 o $\text{SiH}_2\text{R}^{11}$; L es un puente de fórmula $-\text{SiR}^8_2-$,
 en el que ambos R^8 son el mismo grupo hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ o grupo arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,
 R^1 y R^1 son iguales y son un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado,
 n es 0, 1 o 2, con la condición de que n no sea 0 para por lo menos uno de los grupos fenilo,
 R^2 y R^2 son iguales y son un grupo $\text{CH}_2\text{-R}^9$, en el que R^9 es H o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado,
 R^5 y R^5 son diferentes y uno es H y el otro es un grupo $-\text{OR}$, en el que R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

35

R⁶ y R^{6'} son iguales o son diferentes y pueden ser un grupo H o C(R¹⁰)₃, en el que R¹⁰ son iguales o diferentes y R¹⁰ puede ser un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, y R⁷ y R^{7'} pueden ser iguales o son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado.

- 5 3. Sistema catalítico según la reivindicación 1, en el que, en la fórmula (I),
M es Zr,
X es, independientemente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁₋₆ o un grupo R¹¹, en el que R¹¹ es un grupo alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo.
L es un puente de fórmula -SiR⁸₂-, en la que ambos R⁸ son el mismo grupo hidrocarbilo C₁-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀,
10 R¹ y R^{1'} son iguales y son un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado,
n es 0, 1 o 2, con la condición de que n sea 1 para por lo menos uno de los grupos fenilo,
R² y R^{2'} son iguales y son un grupo CH₂-R⁹, en el que R⁹ es H o grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado,
R⁵ y R^{5'} son diferentes y uno es H y el otro es un grupo -OR, en el que R es un grupo alquilo C₁-C₄,
15 R⁶ y R^{6'} son iguales o son diferentes y pueden ser un grupo H o C(R¹⁰)₃, en el que R¹⁰ son iguales o diferentes
y R¹⁰ puede ser un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, y
R⁷ y R^{7'} pueden ser iguales o son diferentes y pueden ser H o un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado.
4. Sistema catalítico según la reivindicación 1, en el que el metaloceno de fórmula (I) se selecciona de
20 dimetilsilil[(2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butilindén-1-il)-(2-metil-4-fenil-indén-1-il)]circonio dicloruro o
dimetilo racémico,
en su configuración *syn* o *anti*, o
anti-dimetilsilil[2-metil-4-fenil-5-metoxi-6-*terc*-butil-indenil](2-metil-4-(4-*terc*-butil-fenil)indenil)circonio
dicloruro racémico.
- 25 5. Sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que puede obtenerse mediante un
procedimiento en el que:

(a) se forma un sistema de emulsión líquido/líquido, en el que dicho sistema de emulsión líquido/líquido
30 comprende una solución de los componentes catalíticos (i) a (iii) dispersados en un solvente de manera
que forman gotas dispersadas, y
(b) se forman partículas sólidas mediante solidificación de dichas gotas dispersadas.
6. Sistema catalítico según la reivindicación 5, en el que las partículas sólidas se prepolicerizan en una etapa
35 (c).
7. Sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los sistemas catalíticos no
soportados que pueden obtenerse mediante la puesta en contacto de metaloceno de fórmula (I) en forma de
sólido o en forma de una solución con el cocatalizador o cocatalizadores previamente disueltos en un solvente
40 aromático, o que pueden obtenerse mediante adición secuencial de los componentes catalíticos al medio de
polimerización.
8. Sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho cocatalizador
aluminoxano es MAO.
- 45 9. Sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho cocatalizador que
contiene boro comprende un anión de fórmula:

$$(Z)_4B^- \quad (III)$$

50 en la que Z es un derivado fenilo sustituido opcionalmente, en el que dicho sustituyente es un grupo
haloalquilo C₁₋₆ o un grupo halo, preferentemente
borato de trifenilcarbenio-tetrakis(pentafluorofenilo),
borato de N,N- dimetilciclohexil-amonio-tetrakis(pentafluorofenil)borato,
borato de N,N- dimetilbencil-amonio-tetrakis(pentafluorofenil)borato o
55 borato de N,N-dimetil-anilinio-tetrakis(pentafluorofenilo).
10. Utilización en la polimerización de olefina de un catalizador según se define en las reivindicaciones 1 a 9 en
un procedimiento en solución a alta temperatura, a una temperatura superior a 100°C para polimerizar etileno
y un comonómero de alfa-olefina C₄₋₁₀ para producir polietileno con:
60
a) un contenido de comonómero (medido mediante RMN) hasta 40% en peso, preferentemente de entre
5% y 40% en peso,
b) una densidad (medida según la norma ISO n° 1183-187) comprendida en el intervalo de entre 0,850
g/cm³ y 0,950 g/cm³, preferentemente en el intervalo de entre 0,850 g/cm³ y 0,945 g/cm³,
65 c) un valor Mw/Mn (medido mediante GPC) de los polímeros de la invención es inferior a 5,
preferentemente en el intervalo de entre 2,0 y 4,5, y

d) un punto de fusión (medido mediante DSC según la norma ISO nº 11357-3:1999) inferior a 130°C, preferentemente inferior a 120°C.

- 5 11. Utilización según la reivindicación 10, en la que el comonomero es buteno, hexeno u octeno.
12. Procedimiento para la preparación de un copolímero de etileno, que comprende polimerizar etileno y un comonomero de alfa-olefina C₄₋₁₀ en un procedimiento en solución a alta temperatura, a una temperatura superior a 100°C en presencia de un catalizador que comprende:
- 10 (i) un complejo de metalloceno de fórmula (I) tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4:
 (ii) un cocatalizador aluminoxano y
 (iii) un cocatalizador que contiene boro.
- 15 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la polimerización se lleva a cabo
- a) a una temperatura de polimerización de por lo menos 110°C,
 b) a una presión comprendida en el intervalo de entre 10 y 100 bar, y
 20 c) en un solvente hidrocarburo líquido seleccionado del grupo de los hidrocarburos C₅₋₁₂, que pueden estar no sustituidos o sustituidos con grupo alquilo C₁₋₄.

25