



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 316 050**

(51) Int. Cl.:

C07F 17/00 (2006.01)

C08F 10/08 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06708781 .7**

(96) Fecha de presentación : **15.03.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1858907**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2007**

(54) Título: **Compuestos metalocenos.**

(30) Prioridad: **18.03.2005 EP 05102189**

(73) Titular/es: **Basell Polyolefine GmbH**
Bruhler Strasse 60
50389 Wesseling, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

(72) Inventor/es: **Nifant'ev, Ilya E.;**
Ivchenko, Pavel V.;
Okumura, Yoshikuni;
Ciaccia, Eleonora y
Resconi, Luigi

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Compuestos metalocenos.

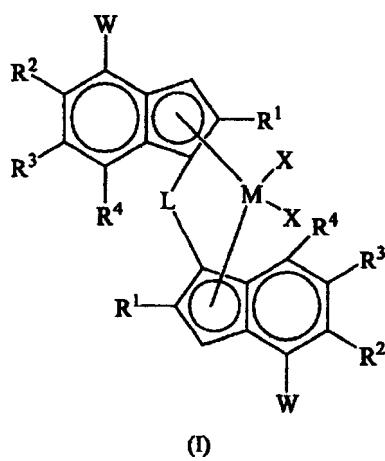
5 La presente invención se refiere a un grupo de compuestos metalocenos con puente bis-indenilo que tienen simetría C₂, dichos restos indenilo están sustituidos en particular en la posición 4 por un resto fenilo y en las posiciones 5 y 6 por un anillo condensado, la presente invención se refiere además al sistema de catalizador constituido por los mismos y al proceso de polimerización realizado con ellos.

10 Los compuestos metalocenos son bien conocidos en la técnica como componentes catalizadores para la polimerización de olefinas. En el documento WO 03/050131 se describe un grupo de compuestos metalocenos bis-indenilo, en los que los restos indenilo están sustituidos por lo menos en la posición 4 y 5. Sin embargo, en WO 03/050131 no se menciona que los sustituyentes de las posiciones 5 y 6 puedan formar un anillo condensado. En la solicitud PCT/EP03/12236 (publicada como WO 2004/050724) se describe un compuesto metaloceno bis-indenilo sustituido por lo menos en las posiciones 2, 5 y 6, en el que los sustituyentes de las posiciones 5 y 6 forman un anillo condensado. Sin embargo, el sustituyente de la posición 4 se define solamente de forma genérica y en los compuestos mencionados en los ejemplos siempre es un átomo de hidrógeno. En la solicitud PCT/EP2004/013827 (publicada como WO 2005/058916) se describe un grupo de compuestos metalocenos bis-indenilo, en los que los restos indenilo están sustituidos en la posición 5 y 6 por un anillo condensado.

15 20 En PCT/EP2004/013827 (publicada como WO 2005/058916) se describen principalmente estructuras de simetría C₁ y no se mencionan explícitamente los compuestos de simetría C₂. En otras palabras, este documento se centra en compuestos metalocenos que contienen dos restos ciclopentadienilo que tienen diferentes modelos de sustitución.

25 Todos los compuestos descritos en estos documentos son capaces de polimerizar las alfa-olefinas, en particular al propileno. Sin embargo, sigue habiendo necesidad de encontrar una nueva clase de compuestos metalocenos capaces de polimerizar las olefinas en rendimientos más elevados y de producir polímeros que tengan un peso molecular muy alto.

30 Un objeto de la presente invención es un compuesto metaloceno con puente de la fórmula (I)



35 en la que:

M es un átomo de un metal de transición elegido entre los que pertenecen al grupo 3, 4, o a los grupos de los lantánidos o actínidos en la Tabla Periódica de los Elementos; M es con preferencia circonio, titanio o hafnio;

40 45 X, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un resto R, OR, OR'O, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ o PR₂, en los que R es un resto alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₄-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; y R' es un resto alquilideno C₁-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀ o arilalquilideno C₇-C₂₀; X es con preferencia un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo OR'O o R; con mayor preferencia, X es cloro o un resto metilo;

50 55 L es un grupo divalente de puente, elegido entre los restos alquilideno C₁-C₂₀, cicloalquilideno C₃-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀ o arilalquilideno C₇-C₂₀, que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos, o es un resto sililideno que contiene hasta 5 átomos de silicio; L es con preferencia Si(R'¹¹)₂, en el que R'¹¹ es un resto alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₄-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀, lineal o ramificado, cíclico o acíclico; con mayor preferencia, L es Si(CH₃)₂ o SiPh₂;

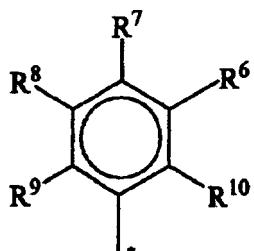
ES 2 316 050 T3

R¹ es un resto hidrocarburo C₁-C₄₀ lineal, que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos, por ejemplo un resto metilo o etilo o un resto arilo o arilalquilo ramificado en posición alfa, que contiene de 2 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente átomos de O, N, S, P y Se, en particular átomos de O, N y S, por ejemplo los restos 2-(5-Me-tiofenilo) o 2-(5-Mefuranilo); con preferencia, R¹ es un resto alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀ lineal, que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; con preferencia, R¹ es un resto alquilo C₁-C₁₀ lineal; con mayor preferencia R¹ es un resto metilo o etilo;

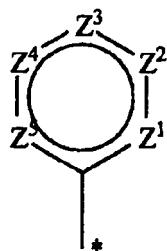
R² y R³, forman parte de un anillo de 4-7 eslabones condensado con el anillo bencénico del resto indenilo; con preferencia, un anillo de 5 ó 6 eslabones; dicho anillo contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-16 de la Tabla Periódica de los Elementos, con preferencia a los grupos 15-16 de la Tabla Periódica de los Elementos; la valencia de cada átomo que forma dicho anillo está sustituida por restos R¹⁸; esto significa que se llena con grupos R¹⁸, en los que R¹⁸, que son iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o un resto hidrocarburo C₁-C₄₀; R¹⁸ es con preferencia un átomo de hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₄-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; con mayor preferencia, R¹⁸ es un átomo de hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; con mayor preferencia, R¹⁸ es un átomo de hidrógeno o un resto metilo o etilo; dicho anillo puede ser saturado o tener dobles enlaces; con preferencia, R² y R³, juntos, forman un anillo condensado saturado de 3-7 eslabones;

R⁴ es un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo C₁-C₄₀ que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; con preferencia, R⁴ es un átomo de hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₄-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; con preferencia, R⁴ es un átomo de hidrógeno, un resto alquilo C₁-C₁₀ o un resto arilo C₄-C₄₀;

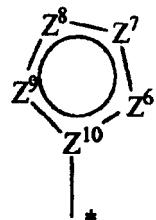
W es un anillo aromático de 5 ó 6 eslabones que puede contener heteroátomos pertenecientes a los grupos 15-16 de la Tabla Periódica de los Elementos; la valencia de cada átomo de dicho anillo está sustituida con átomo de hidrógeno o puede estar opcionalmente sustituida por grupos R⁵, en los que R⁵, que son iguales o diferentes entre sí, son restos hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; con preferencia, R⁵ es un resto alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₄-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; con preferencia, W se elige entre el grupo formado por los siguientes restos de las fórmulas (Wa), (Wb) y (Wc):



(Wa)



(Wb)



(Wc)

en las que el asterisco (*) indica el punto, al que se une el resto con grupo resto indenilo del compuesto de la fórmula (I);

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰, que son iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o restos hidrocarburo C₁-C₄₀, que contienen opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; con preferencia R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son átomos de hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₄-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

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; con la condición de que como máximo 2 grupos entre Z¹, Z², Z³, Z⁴ y Z⁵ sean átomos de nitrógeno, con preferencia como máximo un grupo entre Z¹, Z², Z³, Z⁴ y Z⁵ sea un átomo de nitrógeno;

ES 2 316 050 T3

- Z⁶ es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR¹³ o un grupo CR¹³; 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;
- 5 Z¹⁰ es un átomo de nitrógeno o un átomo de carbono que une el resto indenilo de la estructura de la fórmula (I); con la condición de que como máximo 1 grupo entre Z⁶, Z⁷, Z⁸, Z⁹ y Z¹⁰ sea un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un grupo que contiene un átomo de nitrógeno elegido entre NR¹³, NR¹⁴, NR¹⁵, NR¹⁶ y un átomo de nitrógeno;
- 10 R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶, que son iguales o diferentes entre sí, significan átomos de hidrógeno o restos hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; con preferencia R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰, son átomos de hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₄-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; con mayor preferencia R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son átomos de hidrógeno, restos alquilo C₁-C₄₀ o arilo C₄-C₄₀.
- 15

En el resto de la fórmula (Wa), en una forma preferida de ejecución, R⁷ es un resto alquilo C₁-C₄₀, con preferencia un resto alquilo C₁-C₄₀ ramificado, por ejemplo un resto tertbutilo, con mayor preferencia R⁷ es un resto alquilo C₁-C₄₀ ramificado, en el que el átomo de carbono de la posición alfa es un átomo de carbono terciario y R⁶, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son átomos de hidrógeno.

20 En otra forma preferida de ejecución, R¹⁰ y R⁸ son restos alquilo C₁-C₄₀, con preferencia son restos alquilo C₁-C₄₀ lineales, por ejemplo restos metilo y R⁷, R⁸ y R⁹ son átomos de hidrógeno.

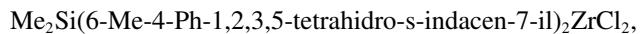
25 En otra forma preferida de ejecución, R⁶, R⁷ y R⁸ son restos alquilo C₁-C₄₀ lineales o ramificados, por ejemplo restos metilo o tert-butilo y R¹⁰ y R⁹ son átomos de hidrógeno.

30 En otra forma preferida de ejecución, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son átomos de hidrógeno.

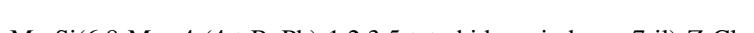
En el resto de la fórmula (Wb), en una forma preferida de ejecución, Z¹ es un átomo de nitrógeno y Z², Z³, Z⁴ y Z⁵ son CR⁶, CR⁷, CR⁸ y CR⁹, respectivamente, el significado de R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se ha definido antes; en otra forma preferida de ejecución, Z³ es un átomo de nitrógeno y Z¹, Z², Z⁴ y Z⁵ son CR¹⁰, CR⁶, CR⁸ y CR⁹, respectivamente, el significado de R¹⁰, R⁶, R⁸ y R⁹ se ha definido antes; en otra forma preferida de ejecución, Z² es un átomo de nitrógeno y Z¹, Z³, Z⁴ y Z⁵ son CR¹⁰, CR⁷, CR⁸ y CR⁹, respectivamente, los significados de R¹⁰, R⁷, R⁸ y R⁹ se han definido antes.

35 En el resto de la fórmula (Wc), en una forma preferida de ejecución, Z⁶ es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR¹⁶; con preferencia es un átomo de azufre o un grupo NR¹⁶; dicho R¹⁶ es con preferencia un resto alquilo C₁-C₄₀; con mayor preferencia, Z⁶ es un átomo de azufre; y Z⁷, Z⁸, Z⁹ y Z¹⁰ son a CR¹⁴, CR¹⁵, CR¹⁶, respectivamente, y un átomo de carbono; dicho R¹⁴ es un átomo de hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₄₀, por ejemplo metilo o etilo; y R¹⁵ y R¹⁶ son átomos de hidrógeno o restos alquilo C₁-C₄₀.

40 45 Son ejemplos de compuestos que tienen la fórmula (I) los siguientes:



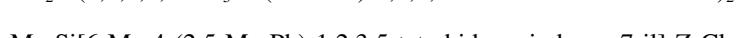
50 Me₂Si[6-Me-4-(4-t-BuPh)-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il]₂ZrCl₂,



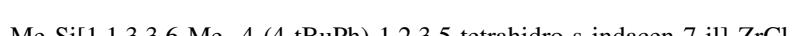
55 Me₂Si[6-Me-4-(2-MePh)-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il]₂ZrCl₂,



60 Me₂Si(1,1,3,3,6-Me₅-4-(2-MePh)-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il)₂ZrCl₂,



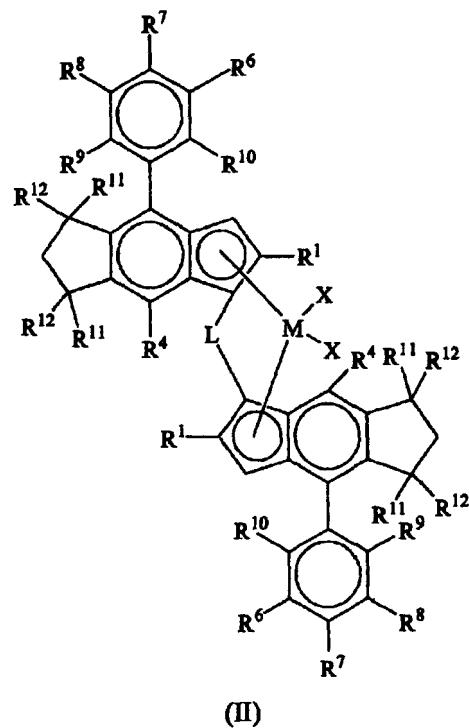
65 Me₂Si(1,1,3,3,6-Me₅-4-Ph-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il)₂ZrCl₂,



ES 2 316 050 T3

Me₂Si(2,2,6-Me₃-4-Ph-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il)₂ZrCl₂,
 Me₂Si(2-Me-4-Ph-1H-ciclopenta[b]naftalen-1-il)₂ZrCl₂,
 5 Me₂Si(2,5,8-Me₃-4-Ph-1H-ciclopenta[b]naftalen-1-il)₂ZrCl₂,
 Me₂Si(2-Me-4-Ph-5,6,7,8-tetrahidro-1H-ciclopenta[b]naftalen-1-il)₂ZrCl₂,
 10 Me₂Si(2,6-Me₂-4-Ph-5H-1-tia-s-indacen-7-il)₂ZrCl₂,
 Me₂Si(2,3,6-Me₃-4-Ph-5H-1-tia-s-indacen-7-il)₂ZrCl₂,
 15 Me₂Si(2,6-Me₂-4-(4-t-BuPh)-5H-1-tia-s-indacen-7-il)₂ZrCl₂,
 Me₂Si(2,3,6-Me₃-4-(4-t-BuPh)-5H-1-tia-s-indacen-7-il)₂ZrCl₂,
 20 Me₂Si(2-Me-4-Ph-1,5,6,7,8,9-hexahidrociclohepta[f]inden-1-il)₂ZrCl₂,
 Me₂Si(6-Me-4-(2-benzotiofenil)-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il)₂ZrCl₂,
 25 Me₂Si(6-Me-4-(2-(5-metiltiofenil))-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il)₂ZrCl₂,
 Me₂Si(6-Me-4-(2-(5-metilfural))-1,2,3,5-tetrahidro-s-indacen-7-il)₂ZrCl₂,
 y sus correspondientes derivados dimetilo.

30 Un grupo preferido de compuestos de la fórmula (I) se representa mediante la fórmula (II):



60 en la que M, L, X, R¹, R⁴, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ tiene los significados definidos anteriormente y R¹¹ y R¹², que son iguales o diferentes entre sí, significan átomos de hidrógeno o restos hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; con preferencia, R¹¹ y R¹² son átomos de hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico, que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; con mayor preferencia, R¹¹ y R¹² son átomos de hidrógeno o restos alquilo C₁-C₁₀, por ejemplo restos metilo o etilo.

Otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (I) es el formado por aquellos, que tienen la fórmula (IIa)

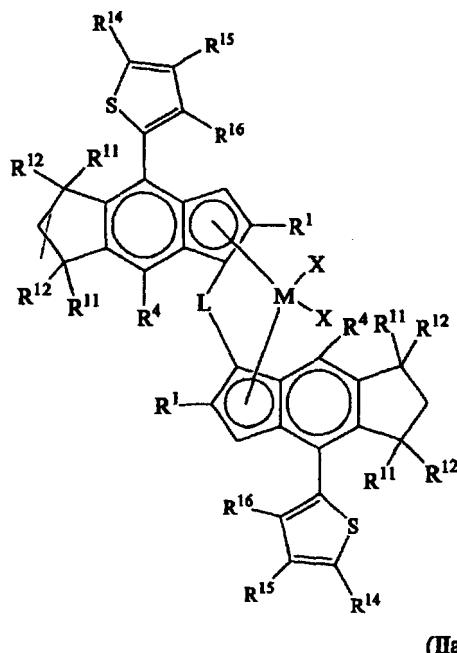
5

10

15

20

25



(IIa)

en la que M, L, X, R¹, R⁴, R¹¹, R¹², R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ tienen los significados definidos anteriormente.

En los compuestos metallocenos objeto de la presente invención, los dos restos ciclopentadienilo tienen los mismos esquemas de sustitución. Esto significa que los dos restos indenilo unidos al átomo metálico central están sustituido de igual manera, en otras palabras, los sustituyentes R¹, R², R³, R⁴ y W son el mismo en cada resto indenilo. Con preferencia, los compuestos metallocenos de la fórmula (I) tiene simetría C₂. Las clases de simetría de los metallocenos se pueden encontrar en Resconi y col., Chemical Reviews, vol. 100, nº 4, 1263, 2000, y en las referencias que allí se citan.

Los compuestos metallocenos objeto de la presente invención están presentes con preferencia en su forma racémica (rac).

Otro objeto de la presente invención es un sistema de catalizador para la polimerización de olefinas que puede obtenerse poniendo en contacto:

- a) un compuesto metalloceno de la fórmula (I);
- 45 b) por lo menos un alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión alquilmetalloceno; y
- c) opcionalmente un compuesto orgánico de aluminio.

Los compuestos metallocenos tienen con preferencia la fórmula (II) o (IIa).

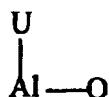
50

55

60

Los alumoxanos empleados como componente b) en el sistema de catalizador según la presente invención pueden obtenerse por reacción de agua con un compuesto órgano-aluminio de la fórmula H_iAlU_{3-j} o H_jAl₂U_{6-j}, en la que los sustituyentes U, que son iguales o diferentes, significan átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, restos alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ o arilalquilo C₇-C₂₀, que contienen opcionalmente átomos de silicio o germanio, con la condición de que por lo menos un U sea distinto de halógeno y j se sitúe entre 0 y 1, pudiendo ser también un número no entero. En esta reacción, la proporción molar de Alagua se sitúa con preferencia entre 1:1 y 100:1.

Los alumoxanos empleados en el sistema de catalizador según la invención se considera que pueden ser compuestos lineales, ramificados o cíclicos, que contienen por lo menos un grupo del tipo:

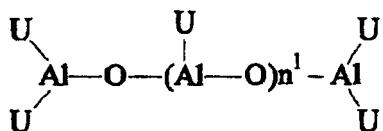


65

en el que los sustituyentes U, que son iguales o diferentes, tienen los significados definidos anteriormente.

ES 2 316 050 T3

En particular, los alumoxanos de la fórmula:



10 pueden utilizarse en el caso de los compuestos lineales, en los que n^1 es 0 o un número entero de 1 a 40 y los sustituyentes U tienen los significados definidos antes; o los alumoxanos de la fórmula:



20 pueden emplearse en el caso de los compuestos cíclicos, en los que n^2 es un número entero de 2 a 40 y los sustituyentes U tienen los significados definidos anteriormente.

Los ejemplos de alumoxanos idóneos para el uso según la presente invención son el metilalumoxano (MAO), tetra-(isobutil)alumoxano (TIBAO), tetra-(2,4,4-trimetilpentil)alumoxano (TIOAO), tetra-(2,3-dimetilbutil)alumoxano (TDMBAO) y tetra-(2,3,3-trimetilbutil)alumoxano (TTMBAO).

25 Los co-catalizadores especialmente interesantes son los descritos en los documentos WO 99/21899 y WO 01/21674, en los que los restos alquilo y arilo tienen configuraciones ramificadas específicas.

30 Los ejemplos no limitantes de compuestos de aluminio, que pueden hacerse reaccionar con agua para obtener los alumoxanos idóneos (b), descritos en los documentos WO 99/21899 y WO 01/21674, son:

tris(2,3,3-trimetil-butil)aluminio, tris(2,3-dimetil-hexil)aluminio, tris(2,3-dimetilbutil)aluminio, tris(2,3-dimetil-pentil)aluminio, tris(2,3-dimetil-heptil)aluminio, tris(2-metil-3-etil-pentil)aluminio, tris(2-metil-3-etil-hexil)aluminio, tris(2-metil-3-etil-heptil)aluminio, tris(2-metil-3-propil-hexil)aluminio, tris(2-etyl-3-metil-butil)aluminio, tris(2-isopropil-3-metil-butil)aluminio, tris(2-isopropil-3-metil-pentil)aluminio, tris(2,3,3-trimetil-pentil)aluminio, tris(2,3,3-trimetil-hexil)aluminio, tris(2-etyl-3,3-dimetilbutil)aluminio, tris(2-etyl-3,3-dimetil-pentil)aluminio, tris(2-isopropil-3,3-dimetilbutil)aluminio, tris(2-trimetilsilil-propil)aluminio, tris(2-metil-3-fenilbutil)aluminio, tris(2-etyl-3-fenil-butil)aluminio, tris(2,3-dimetil-3-fenilbutil)aluminio, tris(2-fenil-propil)aluminio, tris[2-(4-flúor-fenil)-propil]aluminio, tris[2-(4-cloro-fenil)-propil]aluminio, tris[2-(3-isopropil-fenil)-propil]aluminio, tris(2-fenil-butil)aluminio, tris(3-metil-2-fenil-butil)aluminio, tris(2-fenil-pentil)aluminio, tris[2-(pentafluorfenil)-propil]aluminio, tris[2,2-difenil-etyl]aluminio y tris[2-fenil-2-metil-propil]aluminio, así como los compuestos correspondientes, en los que los grupos hidrocárbilo se han reemplazado por un átomo de hidrógeno y aquellos, en los que uno o dos de los grupos hidrocárbilo se han reemplazado por un grupo isobutilo.

45 Entre los anteriores compuestos de aluminio son preferidos el trimetilaluminio (TMA), triisobutilaluminio (TIBA), tris(2,4,4-trimetil-pentil)aluminio (TIOA), tris(2,3-dimetilbutil)aluminio (TDMBA) y tris(2,3,3-trimetilbutil)aluminio (TTMBA).

50 Los ejemplos no limitantes de compuestos capaces de formar un catión alquilmetaloceno son los compuestos de la fórmula D^+E^- , en las que D^+ es un ácido de Brønsted, capaz de ceder un protón y reaccionar de modo irreversible con un sustituyente X del metaloceno de la fórmula (I) y E^- es un anión compatible, que es capaz de estabilizar la especie catalítica activa, originada en la reacción de los dos compuestos y que es suficientemente lábil para eliminarse o desplazarse con un monómero olefínico. Con preferencia, el anión E^- contiene uno o más átomos de boro. Con mayor preferencia, el anión E^- es un anión de la fórmula $BAr_4(^-)$, en la que los sustituyentes Ar, que pueden ser idénticos o diferentes, significan restos arilo del tipo fenilo, pentafluorfenilo o bis(trifluorometil)fenilo. Es especialmente preferido el compuesto borato de tetrakis-pentafluorfenilo, descrito en el documento WO 91/02012.

60 Pueden utilizarse además de modo conveniente los compuestos de la fórmula BAr_3 . Los compuestos de este tipo se han descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 92/00333. Otros ejemplos de compuestos capaces de formar un catión alquilmetaloceno son los compuestos de la fórmula BAr_3P , en la que P es un resto pirrol sustituido o sin sustituir. Estos compuestos se han descrito en WO 01/62764. Los compuestos que contienen átomos de boro pueden presentarse en forma convenientemente soportada con arreglo a la descripción de DE-A-19962814 y DE-A-19962910. Todos estos compuestos que contienen átomos de boro pueden utilizarse en una proporción molar entre el boro y el metal del metaloceno comprendida entre 1:1 y 10:1; con preferencia entre 1:1 y 2:1; con mayor preferencia en torno a 1:1.

ES 2 316 050 T3

Los ejemplos no limitantes de compuestos de la fórmula D^+E^- son:

- 5 tetra(fenil)borato de trietilamonio,
10 tetra(fenil)borato de tributilamonio,
15 tetra(tolil)borato de trimetilamonio,
20 tetra(tolil)borato de tributilamonio,
25 tetra(pentafluorfenil)borato de tributilamonio,
30 tetra(pentafluorfenil)aluminato de tributilamonio,
35 tetra(dimetilfenil)borato de tripropilamonio,
40 tetra(trifluormetilfenil)borato de tributilamonio,
45 tetra(4-fluorfenil)borato de tributilamonio,
50 tetrakis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetilbencilamonio,
55 tetrakis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetilhexilamonio,
60 tetra(fenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
65 tetra(fenil)borato de N,N-dietilanilinio,
70 tetrakis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
75 tetrakis(pentafluorfenil)aluminato de N,N-dimetilanilinio,
80 tetrakis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetilbencilamonio,
85 tetrakis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetilhexilamonio,
90 tetrakis(pentafluorfenil)borato de di(propil)amonio,
95 tetrakis(pentafluorfenil)borato de di(ciclohexil)amonio,
100 tetrakis(fenil)borato de trifenilfosfonio,
105 tetrakis(fenil)borato de trietilfosfonio,
110 tetrakis(fenil)borato de difenilfosfonio,
115 tetrakis(fenil)borato de tri(metilfenil)fosfonio,
120 tetrakis(fenil)borato de tri(dimetilfenil)fosfonio,
125 tetrakis(pentafluorfenil)borato de trifenilcarbenio,
130 tetrakis(pentafluorfenil)aluminato de trifenilcarbenio,
135 tetrakis(fenil)aluminato de trifenilcarbenio,
140 tetrakis(pentafluorfenil)borato de ferrocenio,
145 tetrakis(pentafluorfenil)aluminato de ferrocenio.
150 tetrakis(pentafluorfenil)borato de trifenilcarbenio y
155 tetrakis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetilanilinio.

65 Los compuestos orgánicos de aluminio empleados como compuesto c) son los de la fórmula H_jAlU_{3-j} o $H_jAl_2U_{6-j}$ descritos anteriormente.

ES 2 316 050 T3

Los catalizadores de la presente invención pueden hallarse también soportados sobre un soporte inerte. Esto se logra depositando el compuesto metalloceno a) o el producto de la reacción del mismo con el componente b), o el componente b) y después el compuesto metalloceno a) sobre el soporte inerte. El soporte puede ser un sólido poroso, por el talco, un silicato laminar, un óxido inorgánico o un polvo polimérico finamente dividido (p. ej. una poliolefina).

5 Los óxidos inorgánicos idóneos pueden encontrarse entre los óxidos de los elementos de los grupos 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 y 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Los ejemplos de óxidos preferidos como soportes incluyen al dióxido de silicio, óxido aluminio y también los óxidos mixtos de los elementos calcio, aluminio, silicio, magnesio o titanio y también las correspondientes mezclas de óxidos, haluros de magnesio, copolímeros de estireno/divinilbenceno, polietileno o polipropileno. Otros óxidos inorgánicos, que pueden utilizarse solos o en combinación con los soportes 10 de tipo óxido preferidos recién mencionados son, por ejemplo, el MgO, ZrO₂, TiO₂ o B₂O₃.

Un grupo idóneo de soportes que pueden utilizarse es el constituido por soportes orgánicos porosos, funcionalizados con grupos que átomos de hidrógeno activos. Son especialmente indicados aquellos, en los que el soporte orgánico 15 es un polímero de estireno parcialmente reticulado. Los soportes de este tipo se describen en la solicitud europea EP-633 272.

Otro grupo de soportes inertes especialmente indicados para el uso según la invención es el formado por los prepolímeros porosos de poliolefinas, en especial de polietileno.

20 Otro grupo idóneo de soportes inertes para el uso según la invención es el formado por los haluros de magnesio porosos, descritos por ejemplo en la solicitud internacional WO 95/32995.

Los materiales de soporte empleados con preferencia tienen una área por unidad de superficie específica comprendida entre 10 y 1 000 m²/g, un volumen de poro comprendido entre 0,1 y 5 ml/g y un tamaño medio de partícula 25 comprendido entre 1 y 500 µm. Son preferidos los soportes que tienen una área por unidad de superficie específica comprendida entre 50 y 500 m²/g, un volumen de poro comprendido entre 0,5 y 3,5 ml/g y un tamaño medio de partícula comprendido entre 5 y 350 µm. Son especialmente preferidos los soportes que tienen una área por unidad de superficie específica comprendida entre 200 y 400 m²/g, un volumen de poro comprendido entre 0,8 y 3,0 ml/g y un tamaño medio de partícula comprendido entre 10 y 100 µm.

30 El soporte inorgánico puede someterse a tratamiento térmico, p. ej. para eliminar el agua adsorbida. Dicho tratamiento de secado se lleva a cabo en general entre 80 y 300°C, con preferencia entre 100 y 200°C, efectuándose el secado entre 100 y 200°C con preferencia a presión reducida y/o en una corriente de gas inerte (p. ej. nitrógeno), o bien el soporte inorgánico puede calcinarse entre 200 y 1000°C para obtener la estructura deseada del sólido y/o para 35 ajustar la concentración deseada de OH en la superficie. El soporte puede tratarse también químicamente aplicando los desecadores habituales, por ejemplo metal-alquilos, con preferencia aluminio-alquilos, clorosilanos o SiCl₄ u otros metilaluminoxanos. Los métodos apropiados de tratamiento se describen, por ejemplo, en WO 00/31090.

40 El material soporte inorgánico puede también modificarse químicamente. Por ejemplo, el tratamiento de gel de sílice con (NH₄)₂SiF₆ conduce a la fluoración de la superficie del gel de sílice, o el tratamiento de gel de sílice con silanos que llevan grupos que contienen nitrógeno, flúor o azufre permite obtener las superficies de gel de sílice modificadas en consonancia.

45 Los materiales soporte orgánicos, por ejemplo pueden utilizarse también los polvos de poliolefina finamente divididos (p. ej. polietileno, polipropileno o poliestireno) y con preferencia se habrá eliminado la humedad que pudieran tener adherida a su superficie, así como los restos de disolventes y otras impurezas mediante operaciones apropiadas de purificación y secado antes del uso. Es posible emplear soportes poliméricos funcionalizados, p. ej. soportes basados en poliestireno, gracias a estos grupos funcionales, por ejemplo grupos amonio o hidroxi, puede inmovilizarse por lo menos uno de los componentes del catalizador. El compuesto sólido obtenido soportando el sistema de catalizador 50 objeto de la presente invención sobre un soporte en combinación con la posterior adición de un compuesto de alquilaluminio, ya sea tal cual, ya sea prerreaccionado con agua, si fuera necesario, puede ser útil para intervenir en la polymerización en fase gaseosa o en suspensión.

Otro objeto de la presente invención es, pues, un sistema de catalizador recién descrito, que contiene además d) un 55 soporte inerte.

El sistema de catalizador que contiene el compuesto metalloceno de la fórmula (I) puede utilizarse para polymerizar olefinas, en particular alfa-olefinas, en rendimientos elevados, obteniéndose polímeros que tienen un peso molecular elevado. Otro objeto de la presente invención es, pues, un proceso para obtener un polímero de alfa-olefina que consiste 60 en poner en contacto, en condiciones de polymerización, una o más alfa-olefinas de la fórmula CH₂=CHA, en la que A es hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₂₀, en presencia de un sistema de catalizador y a descrito antes.

Los ejemplos no limitadores de alfa-olefinas de la fórmula CH₂=CHA son: etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 65 1-octeno y 4-metil-1-penteno, las alfa-olefinas preferidas son el etileno, propileno y 1-buteno.

Los compuestos metallocenos de la fórmula (I) objeto de la presente invención son especialmente indicados para la homo- y copolymerización del propileno. De hecho, el sistema de catalizador basado en metalloceno de la presente invención cuando se emplea para la homo- o copolymerización del propileno es capaz de generar polímeros que tienen

ES 2 316 050 T3

un peso molecular elevado, en rendimientos elevados, también a temperaturas elevadas, con lo cual resulta posible emplearlo en plantas industrias que aplican temperaturas de polimerización superiores a 50°C y que se sitúan entre 60 y 120°C.

5 Tal como se ha dicho antes, los compuestos metalocenos de la fórmula (I) son especialmente apropiados para la copolimerización del propileno, por lo tanto, otro objeto de la presente invención es un proceso para la obtención de copolímeros de propileno, que consiste en el paso de poner en contacto, en condiciones de polimerización, el propileno con etileno o una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, en la que A^1 es un resto alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, en presencia de un sistema de catalizador descrito antes.

10 Los ejemplos de alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$ son el 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 4-metil-1-penteno, las alfa-olefinas preferidas son el etileno y el 1-buteno; la alfa-olefina especialmente preferida es el etileno.

15 El contenido de unidades derivadas de alfa-olefinas en el copolímero de propileno objeto de la presente invención se sitúa entre el 0,1 y el 90% molar; con preferencia se sitúa entre el 5% molar y el 70% molar; con mayor preferencia se sitúa entre el 10% molar y el 60% molar.

20 Los compuestos metalocenos de la presente invención son también especialmente indicados para la obtención de copolímeros de etileno y alfa-olefinas superiores, por ejemplo el propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno. Los copolímeros tienen un contenido de comonómero situado entre el 5 y el 50% molar. Son especialmente preferidos los copolímeros de etileno/1-buteno que tienen un contenido de unidades derivadas de 1-buteno comprendido entre el 5 y el 50% molar. Dichos copolímeros pueden obtenerse en rendimientos elevados empleando un proceso en fase gaseosa, por ejemplo en un reactor de lecho fluidizado o de lecho agitado.

25 El proceso de polimerización de olefinas según la invención puede llevarse a cabo en suspensión o en fase gaseosa. El disolvente hidrocarburo puede ser aromático, por ejemplo tolueno, o alifático, por ejemplo propano, hexano, heptano o isobutano.

30 La temperatura de polimerización se sitúa por lo general entre -100°C y +200°C y en especial entre 10°C y +100°C. La presión de polimerización se sitúa en general entre 0,5 y 100 bar.

Cuanto más baja es la temperatura de polimerización, tanto mayores serán los pesos moleculares resultantes de los polímeros obtenidos.

35 Los rendimientos de la polimerización dependerán de la pureza del compuesto metaloceno. Los compuestos metalocenos obtenidos por el proceso de la invención pueden utilizarse, pues, tal cual o bien someterse a tratamientos de purificación.

40 Cuando se emplean los compuestos metalocenos de la presente invención como componente catalizador en un proceso de polimerización, la actividad del sistema de catalizador se incrementa fuertemente con la presencia del hidrógeno. Esta característica es incluso más importante, si se considera que en el peso molecular del polímero obtenido no influye en gran medida esta adición y que continúa siendo muy elevado para la práctica industrial, incluso en presencia de cantidades elevadas de hidrógeno. Por tanto, otro objeto de la presente invención es un proceso de obtención de un polímero de alfa-olefina que consiste en poner en contacto en condiciones de polimerización una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}$ en la que A es hidrógeno o un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, en presencia de un sistema de catalizador ya descrito antes, en dicha reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno. Con preferencia, la cantidad de hidrógeno se sitúa entre 0,5 nl (litros normales) y 10 nl; con mayor preferencia todavía, se sitúa entre 4,5 nl y 8 nl.

50 En vista del comportamiento óptimo de los compuestos metalocenos de la fórmula (I) cuando se emplean para la homo- y copolimerización del propileno, el sistema de catalizador basados en los compuestos metalocenos objeto de la presente invención puede utilizarse también en un proceso multipaso para obtener copolímeros de propileno heterofásicos. Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un proceso de polimerización multipaso que consta de los pasos siguientes:

55 a) polimerizar propileno opcionalmente con etileno o una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, en la que A^1 es un resto alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, en presencia de un sistema de catalizador descrito antes;

60 b) poner en contacto, en condiciones de polimerización, el propileno y el etileno o una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$ y opcionalmente un dieno no conjugado, en presencia del polímero obtenido en el paso a) y opcionalmente en presencia de un compuesto adicional de órgano-aluminio;

65 con la condición de que el polímero obtenido en el paso a) sea diferente del copolímero producido en el paso b) en la cantidad de unidades derivadas de comonómero o en la estructura de las unidades derivadas de comonómero; la cantidad del polímero obtenido en el paso a) se sitúa entre el 2% y el 98% en peso del polímero obtenido en el conjunto del proceso y la cantidad de polímero obtenido en el paso b) se sitúa entre el 98% y el 2% en peso del polímero obtenido en la totalidad del proceso.

ES 2 316 050 T3

Con preferencia, el paso a) consiste además en el paso de prepolymerización a-1).

El paso de prepolymerización a-1) puede realizarse poniendo en contacto el sistema de catalizador antes descrito con una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}$, en la que A es hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₂₀; con preferencia dicha alfa-olefina es el propileno o el etileno, a una temperatura comprendida entre -20°C y 70°C, con el fin de obtener un sistema prepolymerizado de catalizador que contiene con preferencia de 5 a 500 g de polímero por gramo de sistema catalizador.

El paso a) de la presente invención puede efectuarse en fase líquida, en la que el medio de polimerización puede ser un disolvente hidrocarburo inerte o el medio de polimerización puede ser propileno líquido, opcionalmente en presencia de un disolvente hidrocarburo inerte y de etileno o uno o más comonómeros de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, o paso a) puede efectuarse en fase gaseosa. Dicho disolvente hidrocarburo puede ser aromático (por ejemplo tolueno) o alifático (por ejemplo propano, hexano, heptano, isobutano, ciclohexano o 2,2,4-trimetilpentano).

Con preferencia, el medio de polimerización es propileno líquido. Opcionalmente puede contener cantidades menores (hasta un 20% en peso, con preferencia hasta un 10% en peso, con mayor preferencia hasta un 5% en peso) de un disolvente hidrocarburo inerte o de etileno o de uno o más comonómeros de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$.

El paso a) puede efectuarse en presencia de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno presente durante la polimerización reacción es con preferencia mayor que 1 ppm; se sitúa con mayor preferencia entre 5 y 2000 ppm; incluso con mayor preferencia entre 6 y 500 ppm con respecto al propileno presente en el reactor. El hidrógeno puede añadirse en el inicio de la reacción de polimerización o puede añadirse en un estadio posterior después haberse realizado el paso de prepolymerización.

El polímero de propileno obtenido en el paso a) es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que contiene hasta un 20% molar de unidades derivadas de etileno o de una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, con preferencia entre el 0,1 y el 10% molar, con mayor preferencia entre el 1% y el 5% molar. Los comonómeros preferidos son el etileno o el 1-buteno. Con preferencia en el paso a) se produce un homopolímero de propileno.

El contenido de polímero obtenido en el paso a) se sitúa con preferencia entre el 5% y el 90% en peso del polímero producido en el conjunto del proceso, con mayor preferencia se sitúa entre el 10% y el 70% en peso y con mayor preferencia todavía entre el 25% y el 65% en peso del polímero total producido a lo largo del conjunto del proceso.

El paso b) puede llevarse a cabo en fase líquida, en la que el medio de polimerización puede ser un disolvente hidrocarburo inerte o el medio de polimerización puede ser propileno líquido, opcionalmente en presencia de un disolvente hidrocarburo inerte y de etileno o de uno o más comonómeros de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$ o el paso a) puede llevarse a cabo en fase gaseosa. Con preferencia, el paso b) se lleva a cabo en fase gaseosa, con preferencia en un reactor de lecho fluidizado o agitado. La temperatura de polimerización se sitúa en general entre -100°C y +200°C, y, con preferencia, entre 10°C y +90°C. La presión de polimerización se sitúa en general entre 0,5 y 100 bar.

En el paso b) se produce un copolímero de propileno que contiene del 5% al 90% molar de unidades derivadas de etileno o de una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, con preferencia del 10% al 50% molar, con mayor preferencia del 15% al 30% molar. Los ejemplos de comonómero de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$ que pueden utilizarse en el paso b) de la presente invención son: 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 1-decen, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Los comonómeros preferidos son el etileno o el 1-buteno.

El contenido de polímero obtenido en el paso b) se sitúa con preferencia entre el 10 y el 95% en peso del polímero producido en el conjunto del proceso, se sitúa con preferencia entre el 30% y el 90% en peso y se sitúa con mayor preferencia entre el 35% y el 75% en peso.

El polímero obtenido en el paso b) puede contener opcionalmente hasta el 20% molar de un dieno no conjugado. Los dienos no conjugados pueden ser hidrocarburos dienos de cadena lineal, ramificada o cíclica, que tienen de 6 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados idóneos son:

- dienos acíclicos de cadena lineal, tales como el 1,4-hexadieno y el 1,6-octadieno;
- dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como el 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno y los isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno;
- dienos alicíclicos de un solo anillo, por ejemplo el 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno;
- dienos alicíclicos multianillo fusionados o unidos mediante puente, por ejemplo el tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, diciclopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; y

ES 2 316 050 T3

- alquenilo-, alquilideno-, cicloalquenilo- y cicloalquilideno-norbornenos, por ejemplo el 5-metileno-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno.

5 Los dienos preferidos son el 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB) y diciclopentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son el 5-etilideno-2-norborneno (ENB) y el 1,4-hexadieno (HD).

10 Cuando están presentes, los dienos no conjugados se incorporan con preferencia al polímero en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 20% molar, con preferencia del 0,5% al 15% molar y con mayor preferencia del 0,5% al 7% molar. Si se desea, podrán incorporarse simultáneamente más de un dieno, por ejemplo el HD y el ENB, con una incorporación total de dienos situada dentro de los límites antes definidos.

15 Otro proceso de polimerización multipaso consta de los pasos siguientes:

a1) polimerizar propileno opcionalmente con etileno o con uno o más monómeros elegidos entre las alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, en la que A^1 es un resto alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, en presencia de un sistema de catalizador antes descrito;

20 b1) poner en contacto, en condiciones de polimerización, el etileno con el propileno o con una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$ y opcionalmente con un dieno no conjugado, en presencia del polímero obtenido en el paso a) y opcionalmente en presencia adicional de un compuesto orgánico de aluminio;

25 con la condición de que el polímero producido en el paso a1) sea diferente del copolímero producido en el paso b1) en lo que respecta a la cantidad de unidades derivadas de comonómero o en lo que respecta a la estructura de las unidades derivadas del comonómero; la cantidad del polímero obtenido en el paso a1) se sitúa entre el 2% y el 98% en peso del polímero obtenido en la totalidad del proceso y la cantidad de polímero obtenido en el paso b1) se sitúa entre el 98% y el 2% en peso del polímero obtenido en la totalidad del proceso.

30 Con preferencia, el paso a1) comprende además un paso de prepolymerización a1-1).

El paso de prepolymerización a1-1) puede llevarse a cabo poniendo en contacto el sistema de catalizador descrito anteriormente con una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}$, en la que A es hidrógeno o un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; con preferencia dicho alfa-olefina es el propileno o el etileno, a una temperatura comprendida entre -20°C y 70°C, en con el fin de obtener un sistema prepolymerizado de catalizador que contiene con preferencia de 5 a 500 g de polímero por gramo de sistema de catalizador.

40 Se puede llevar a cabo el paso a1) en fase líquida, en la que el medio de polimerización puede ser un disolvente hidrocarburo inerte o el medio de polimerización puede ser propileno líquido, opcionalmente en presencia de un disolvente hidrocarburo inerte y etileno o uno o más comonómeros de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, o el paso a1) puede llevarse a cabo en fase gaseosa. Dicho disolvente hidrocarburo puede ser aromático (por ejemplo tolueno) o alifático (por ejemplo propano, hexano, heptano, isobutano, ciclohexano o 2,2,4-trimetilpentano).

45 Con preferencia, el medio de polimerización es el propileno líquido. Opcionalmente contiene cantidades menores (hasta un 20% en peso, con preferencia hasta un 10% en peso, con mayor preferencia hasta un 5% en peso) de un disolvente hidrocarburo inerte o de etileno o de uno o más comonómeros de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$.

50 El paso a1) puede llevarse a cabo en presencia de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno presente durante la reacción de polimerización es con preferencia mayor que 1 ppm; se sitúa con mayor preferencia entre 5 y 2000 ppm; con mayor preferencia si sabe entre 6 y 500 ppm con respecto al propileno presente en el reactor. El hidrógeno puede añadirse al principio de la reacción de polimerización o puede añadirse en un paso posterior, después de haberse realizado el paso de la prepolymerización.

55 El polímero de propileno obtenido en el paso a1) es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno que contiene hasta un 20% molar de unidades derivadas de etileno o de una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, con preferencia del 0,1 al 10% molar, con mayor preferencia del 1% al 5% molar. Los comonómeros preferidos son el etileno y el 1-buteno. Con preferencia, en el paso a1) se obtiene un homopolímero de propileno.

60 El contenido de polímero obtenido en el paso a1) se sitúa con preferencia entre el 5% y el 90% en peso del polímero producido en el conjunto del proceso, con mayor preferencia se sitúa entre el 10% y el 70% en peso y con mayor preferencia todavía entre el 25% y el 65% en peso del polímero total producido en el conjunto del proceso.

65 El paso b1) puede llevarse a cabo en fase líquida, en la que el medio polimerización puede ser un disolvente hidrocarburo inerte o el medio de polimerización puede ser un monómero líquido, por ejemplo el etileno, propileno o uno o más comonómeros de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, opcionalmente en presencia de un disolvente hidrocarburo inerte, o el paso b1) puede llevarse a cabo en fase gaseosa. Con preferencia, el paso b1) se lleva a cabo en fase gaseosa, con

ES 2 316 050 T3

preferencia en un reactor de lecho fluidizado o agitado. La temperatura de polimerización se sitúa en general entre -100°C y +200°C, y, con preferencia, entre 10°C y +90°C. La presión de polimerización se sitúa en general entre 0,5 y 100 bar.

5 En el paso b1) se produce un copolímero de etileno que contiene del 5% al 90% molar, con preferencia del 10% al 50% molar, con mayor preferencia del 15% al 30% molar de unidades derivadas de propileno o de una o más alfa-olefinas de la fórmula CH₂=CHA¹. Los ejemplos de comonómero de la fórmula CH₂=CHA¹ que pueden utilizarse en el paso b1) de la presente invención son: 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 1-decen, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Los comonómeros preferidos 10 son el propileno y el 1-buteno.

El contenido de polímero obtenido en el paso b1) se sitúa con preferencia entre el 10 y el 95% en peso del polímero producido en el conjunto del proceso, se sitúa con preferencia entre el 30% y el 90% en peso y con mayor preferencia entre el 35% y el 75% en peso.

15 El polímero obtenido en el paso b1) puede contener opcionalmente hasta un 20% molar de un dieno no conjugado. Los dienos no conjugados pueden ser hidrocarburos dienos de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclica que tienen de 6 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados apropiados son:

20 - dienos acíclicos de cadena lineal, por ejemplo el 1,4-hexadieno y el 1,6-octadieno;

- dienos acíclicos de cadena ramificada, por ejemplo el 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno y los isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno;

25 - dienos alicíclicos de un solo anillo, por ejemplo el 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno;

- dienos alicíclicos multianillo, fusionados o de tipo puente, por ejemplo el tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, diciclopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; y

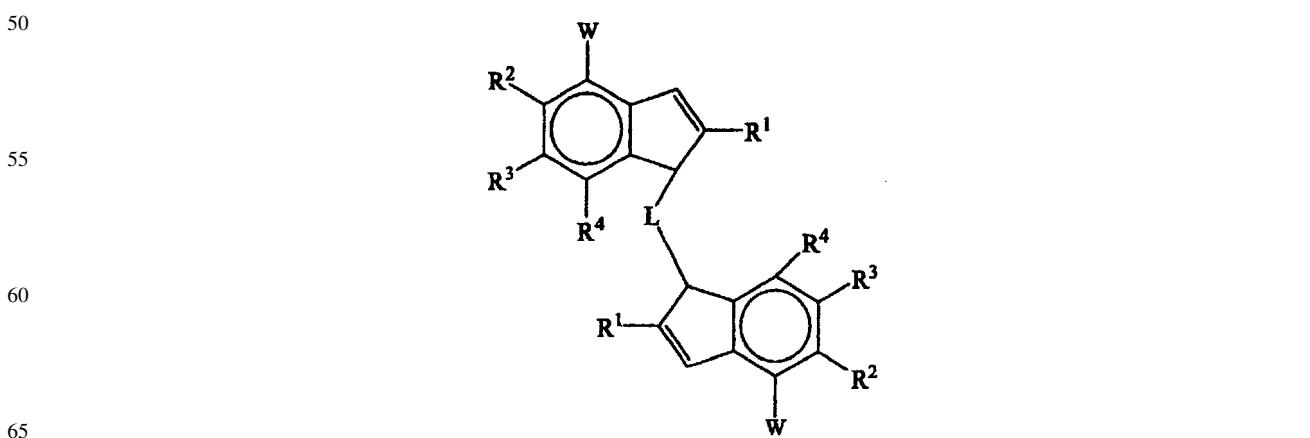
30 - alquenilo-, alquilideno-, cicloalquenilo- y cicloalquilideno-norbornenos, por ejemplo el 5-metileno-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno.

35 Los dienos preferidos son el 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB) y diciclopentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son el 5-etilideno-2-norborneno (ENB) y el 1,4-hexadieno (HD).

40 Cuando están presentes, los dienos no conjugados se incorporan con preferencia al polímero en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 20% molar, con preferencia entre el 0,5% y el 15% molar y con mayor preferencia entre el 0,5% y el 7% molar. Si se desea, se pueden incorporar simultáneamente más de un dieno, por ejemplo el HD y el ENB, con un total de dieno incorporado situado dentro de los límites antes definidos.

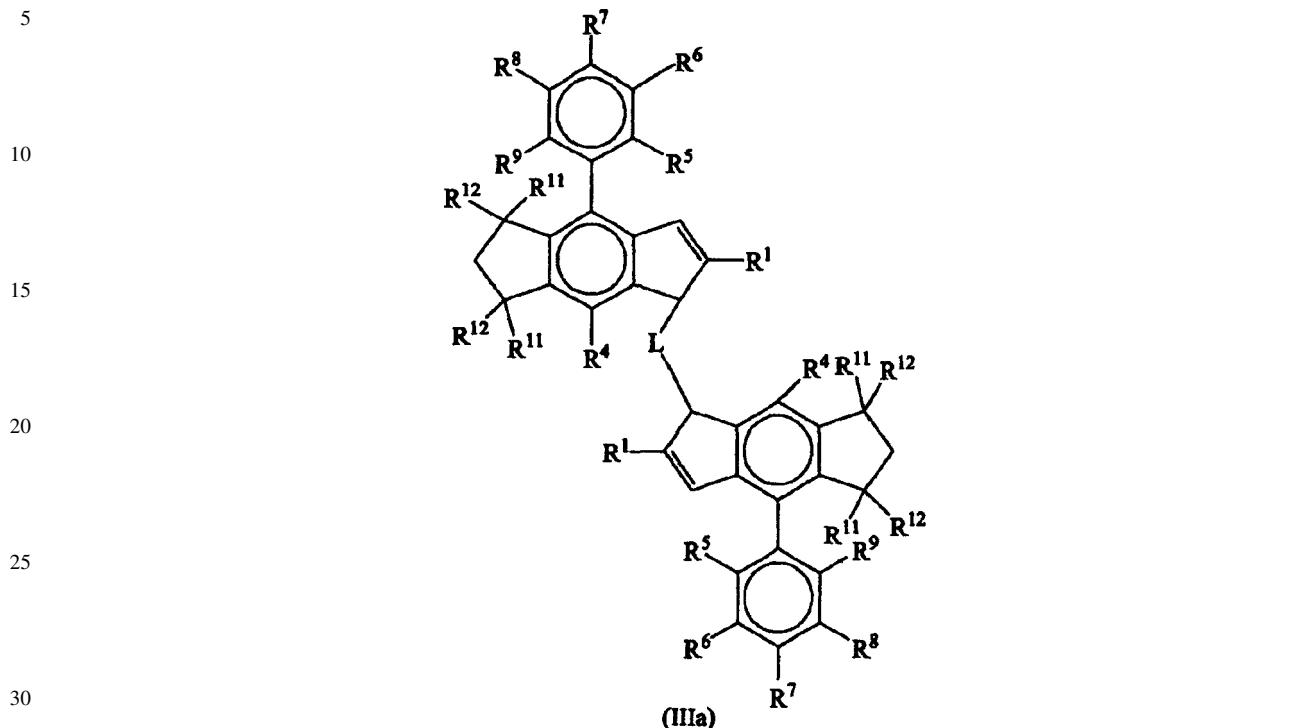
45 Los procesos de la presente invención pueden llevarse a cabo en un reactor o en dos o más reactores en serie.

Otro objeto de la presente invención es un ligando de la fórmula (III)



ES 2 316 050 T3

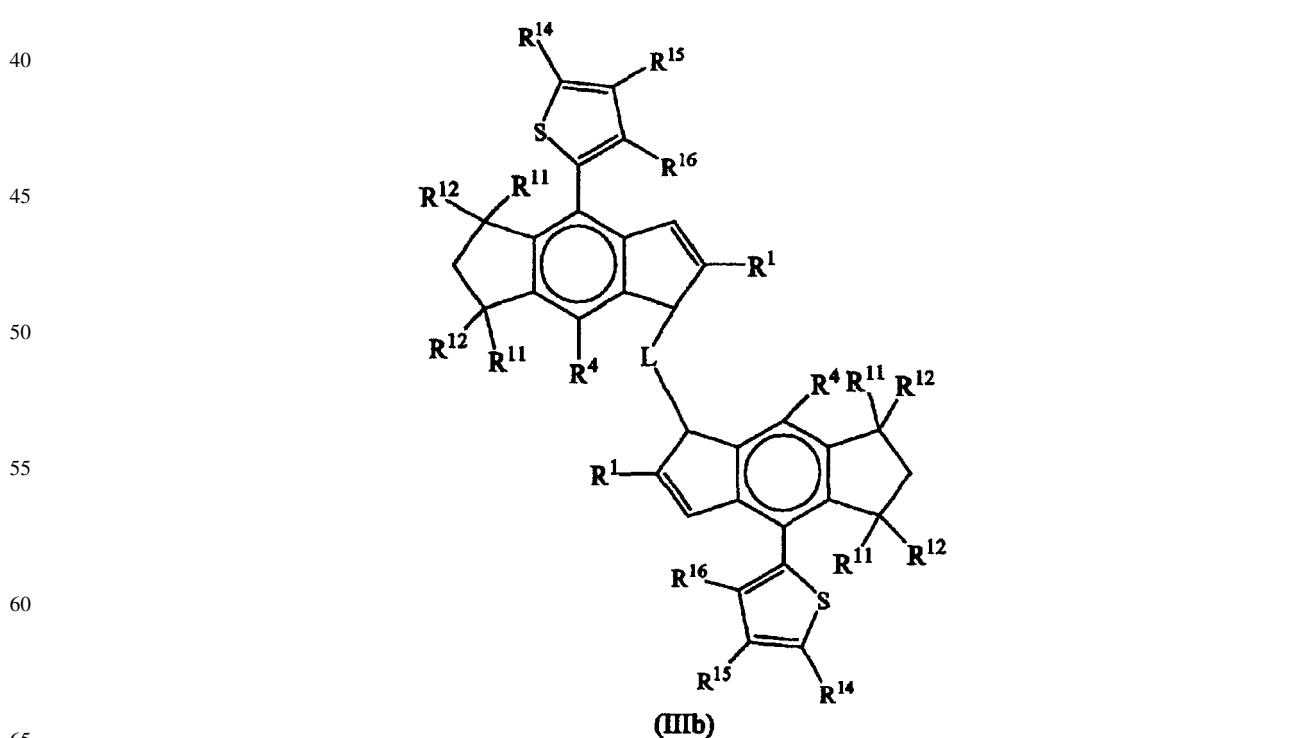
o sus isómeros del doble enlace, en la que L, R¹, R², R³, R⁴ y W tiene los significados definidos anteriormente. El ligando preferido tiene la fórmula (IIIa):



o sus isómeros del doble enlace, en la que L, R¹, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹¹ y R¹² tiene los significados definidos anteriormente.

35

Otro ligando preferido tiene la fórmula (IIIb)



o sus isómeros del doble enlace, en la que L, R¹, R⁴, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹¹ y R¹² tiene los significados definidos anteriormente.

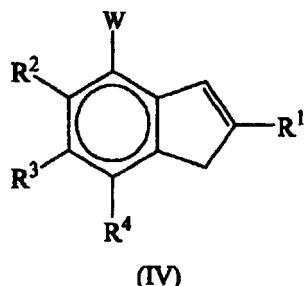
ES 2 316 050 T3

Los compuestos metalocenos de la fórmula (I) pueden obtenerse por un proceso que consiste en los pasos de reacción del dianión con una fuente idónea de metal de transición, por ejemplo un tetrahaluro de metal, por ejemplo el tetracloruro de circonio. El dianión puede obtenerse por ejemplo por desprotonación del ligando de la fórmula (III), por ejemplo empleando un compuesto de órgano-litio, por ejemplo el butil- o el metil-litio.

5

El ligando de la fórmula (III) puede obtenerse fácilmente a partir del resto ciclopentadienilo de la fórmula (IV)

10



15

20

en la que R¹, R², R³, R⁴ y W tienen los significados definidos anteriormente, por un proceso que consta de los pasos siguientes:

25

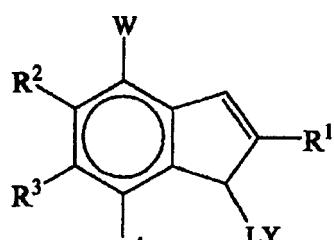
a) Poner en contacto el compuesto de la fórmula (IV) y/o sus isómeros del doble enlace con una base elegida entre T_jB, TMgT¹, hidruro sódico o potásico, sodio o potasio metálicos; en las que T, j, B y T¹ tienen los significados definidos anteriormente y en la que la proporción molar entre dicha base y el compuesto de la fórmula (IV) es por lo menos 1:1; puede utilizarse dicha base en exceso;

30

b) poner en contacto el compuesto aniónico obtenido en el paso a) con un compuesto de la fórmula LY², en la que L tiene el significado definido antes e Y es cloro, bromo o yodo, con preferencia Y es cloro o bromo, para formar un compuesto de la fórmula (IVa)

35

40



45

50

c) poner en contacto el compuesto de la fórmula (IVa) con el derivado aniónico del compuesto de la fórmula (IV) obtenido del modo descrito en el paso a).

El proceso descrito antes puede llevarse también a la práctica en “un solo reactor”, haciendo reaccionar una cantidad calculada del compuesto de la fórmula LY² con el derivado dianiónico formado en el paso a).

55

Los procesos anteriores se llevan a cabo con preferencia en un disolvente aprótico, polar o apolar. Dicho disolvente aprótico es con preferencia un hidrocarburo aromático o alifático, opcionalmente halogenado, o un éter; con mayor preferencia, se selecciona entre benceno, tolueno, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, diclorometano, éter de dietilo, tetrahidrofurano y mezclas de los mismos. El anterior proceso se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -100°C y +80°C, con mayor preferencia entre -20°C y +70°C.

60

Se facilitan los siguientes ejemplos para ilustrar, no para limitar, la invención.

65

Ejemplos*Caracterización general*5 *Viscosidad intrínseca (IV) en decahidronaftaleno*

Se determina la viscosidad intrínseca en decahidronaftaleno (DHN) en un viscosímetro Ubbelohde tipo PVS 1 con un cabezal medidor S 5 (ambos de la empresa Lauda) en decalina, a 135°C. Para preparar la muestra se disuelven 20 mg de polímero en 20 ml de decalina a 135°C durante un período de 2 horas. Se introducen en el viscosímetro 15 ml de la solución; el instrumento tiene que realizar un mínimo de tres mediciones de tiempo completo hasta arrojar resultados consistentes. Se calcula la IV a partir de los tiempos de medición con arreglo a la fórmula siguiente $IV = (t/t_0 - 1) * 1/c$, en la que t: media del tiempo de medición de la solución, t₀: media del tiempo de medición del disolvente, c: concentración de la solución en g/ml.

15 *Viscosidad intrínseca (IV) en tetrahidronaftaleno*

La medición de los ejemplos 1-5 se realiza en una solución en tetrahidronaftaleno (THN) preparada disolviendo el polímero a 135°C durante 1 hora del modo descrito antes.

20 *Fracción soluble en xileno a 25°C*

Se disuelven 2,5 g de polímero en 250 ml de o-xileno a 135°C con agitación durante 30 minutos, después se enfriá la solución a 25°C y pasados 30 se filtra el polímero insoluble. Se concentra la solución resultante en una corriente de nitrógeno, se seca el residuo y se pesa para determinar el porcentaje de polímero soluble.

30 *Temperatura de fusión T_m*

Se realizan las mediciones calorimétricas empleando un calorímetro de escaneo diferencial DSC Mettler. Se calibra el instrumento con patrones de indio y estaño. Se sella la muestra pesada (5-10 mg) dentro de láminas de aluminio, se calienta a 200°C y se mantiene a esta temperatura durante un tiempo suficiente (5 minutos) para conseguir la fusión completa de todas las cristalitas. A continuación, después de enfriar a razón de 20°C/min hasta 0°C y mantener en reposo a 0°C durante 5 minutos se calienta la mezcla a 200°C a una velocidad de 20°C/min. En esta segunda operación de calentamiento, se supone que el pico de la temperatura es la temperatura de fusión (T_m) y el área es la entalpía global de fusión (ΔH).

40 *Cromatografía de infiltración a través de gel*

La cromatografía de infiltración a través de gel (GPC) se realiza a 145°C en 1,2,4-triclorobenceno empleando un aparato GPC del tipo 150C de Waters. Se evalúan los datos empleando un programa informático Win-GPC de la empresa HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. Se efectúa el calibrado de las columnas mediante patrones de polipropileno que tienen pesos moleculares comprendidos entre 100 y 107 g/mol.

Se determinan los pesos moleculares másicos medios (M_w) y los pesos moleculares numéricos medios (M_n) de los polímeros.

50

Reactivos y caracterización

Se manipulan todos los reactivos químicos aplicando las técnicas estándar de Schlenk.

55 Se adquiere el metilalumoxano (MAO) a la empresa Albemarle en forma de solución al 30% p/v en tolueno y se emplea como tal y la sílice se adquiere a la empresa INEOS (ES70Y, 100 micras).

60

65

Síntesis del *rac*- μ -{bis-[η^5 -2-metil-4-(4-tert-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il]dimetilsilanodiil}dicloro-circonio (IV) (A-1)

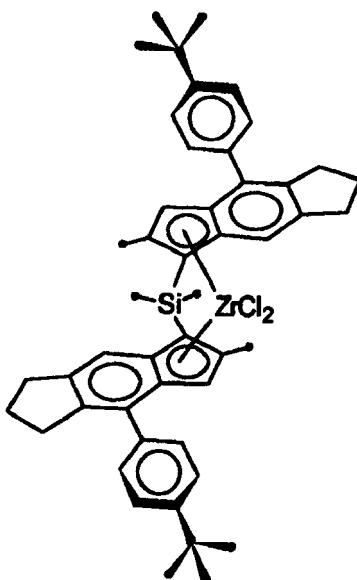
5

10

15

20

25



a) Síntesis del dimetil[bis(2-metil-4-(4-tert-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)-silano]

Se enfría a -40°C una solución del de 6-metil-4-(4-tert-butilfenil)-1,2,3,5-tetrahidro-s-indaceno obtenido del modo descrito en PCT/EP2004/013827 (4,06 g, 13,4 mmoles) en Et₂O (50 ml) y se le añade el n-BuLi en hexano (1,6M, 8,57 ml, 13,7 mmoles). Se deja calentar la mezcla resultante a temperatura ambiente, se agita durante 2 h, se enfría a -60°C y se le añade el CuCN (74 mg, 0,8 mmoles). Pasados 15 min se añade el SiMe₂Cl₂ (0,81 ml, 6,71 mmoles). Se deja calentar la mezcla resultante a temperatura ambiente, se agita durante 16 h. Se le añaden H₂O (5 ml) y hexano (200 ml), se separa la fase orgánica, se seca con MgSO₄, se pasa a través de gel de sílice y se concentra. Se seca el residuo con vacío.

Se emplea el producto sin purificación.

RMN-H¹ (CDCl₃, 20°C) δ = 7,60-7,30 {grupos de m, 10H, arilo}; 6,72 (ancha s, 2H, -CH=); 3,87 (s); 3,86 (s) {2H, >CH-}; 3,12-2,89 (m); 2,14 (m) {12H, -CH₂-}; 2,33 (s); 2,27 (s) {6H, C-CH₃}; 1,50 (s, 18H, -C(CH₃)₃); -0,10 (ancha s, 6H, Si-CH₃).

b) Síntesis del μ -{bis-[η^5 -2-metil-4-(4-tert-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il]dimetilsilanodiil}dicloro-circonio (IV) (A-1)

Se disuelve el dimetil[bis(2-metil-4-(4-tert-butilfenil)-1,5,6,7-tetrahidro-s-indacen-1-il)]silano (4,65 g, 7,03 mmoles) obtenido en Et₂O (40 ml), se enfría a -40°C y se le añade el n-BuLi (1,6M en hexano, 9,23 ml, 14,8 mmoles).

Se deja calentar la mezcla reaccionante a temperatura ambiente, se agita durante 3 h y se concentra. Se suspende el polvo amarillo-anaranjado en pentano (100 ml), se enfría a -60°C y se le añade el ZrCl₄ (1,73 g, 7,39 mmoles). Pasados 5 min se le añade el Et₂O (1 ml). Se deja calentar la mezcla resultante a temperatura ambiente con agitación, se agita durante 16 h más y se filtra. Se seca el polvo amarillo-anaranjado resultante, se le añade el DME (90 ml) y LiCl (0,2 g) y se mantiene la mezcla resultante en ebullición a reflujo con agitación durante 6 h. Se evapora el disolvente. Por recristalización del residuo en Et₂O se obtiene la forma racémica del metaloceno. Rendimiento = 0,84 g (29%).

RMN-H¹ (CD₂Cl₂, 20°C) δ = 7,44 (ancha s, 10H, Ph); 6,62 (s, 2H, -CH=); 2,98-2,70; 2,00-1,91 (grupo de m, 12H, -CH₂-); 2,19 (s, 6H, C-CH₃); 1,34 (s, 18H, -C(CH₃)₃); 1,30 (s, 6H, Si-CH₃).

60

Dicloruro de *rac*-dimetilsililbis(2-metil-4-(para-tert-butilfenil)-indenil)-circonio (*rac*-Me₂Si(2-Me-4(4tBuPh)Ind)₂ZrCl₂) (C-1)

Se obtiene el dicloruro del *rac*-dimetilsililbis(2-metil-4-(para-tert-butilfenil)-indenil)-circonio (*rac*-Me₂Si(2-Me-4(4tBuPh)Ind)₂ZrCl₂) (C-1) con arreglo al documento WO 98/40331 (ejemplo 65).

ES 2 316 050 T3

Preparación de un sistema de catalizador soportado

En un matraz redondo equipado con agitador KPG se introducen 6,3 g de SiO₂ y se suspenden a 0°C en 30 ml de tolueno. Con un embudo de decantación se añaden lentamente a 0°C 15,1 ml de MAO. Una vez finalizada la adición

- 5 se deja que la suspensión retorne a la temperatura ambiente (t.amb.) y entonces se agita durante 2 h. Se introduce la mezcla reaccionante en un matraz de vidrio agitado, equipado con un filtro (tamaño P3), donde se separa el disolvente por filtración. Se suspende el residuo en 20 ml de tolueno, se agita a temperatura ambiente durante 15 min y se filtra. Se suspende el soporte en 20 ml de tolueno, después se calienta a 80°C y se agita a esta temperatura durante 30 min antes de la filtración en caliente. Se suspende de nuevo el soporte en 20 ml de tolueno, se calienta a 80°C y se agita a esta 10 temperatura durante 30 min, antes de la filtración en caliente. Se suspende el MAO/sílice a 15°C en 20 ml de tolueno. Se añade lentamente, con agitación, una solución de 0,25 mmoles (207 mg, 40 μmoles/g de soporte) del metalloceno indicado en la tabla 1 en 2 ml de MAO y se añaden lentamente 2 ml de tolueno. Se agita la mezcla reaccionante a 15°C durante 1 h y después de subir la temperatura a 40°C, se agita de nuevo durante 2 h. Después se filtra. Se lava el sólido residual 3 veces a 60°C con 20 ml de tolueno cada vez (agitación: 3 x 30 min). Después de la última filtración, 15 se trasvaza el producto de la reacción con un poco de tolueno a una frita de vidrio (tamaño P3) y se vuelve a filtrar. Se traslada el catalizador después de un secado a t.amb. con alto vacío, hasta peso constante.

Ejemplos de polimerización 1-2

20 Polimerización multipaso

Paso a)

Se introducen en un autoclave de 2,5 l, que previamente se ha purgado durante una noche con nitrógeno, 2 mmoles 25 de trietil-aluminio (TEA) (en forma de solución al 10% p/v en hexano) limpiador del reactor. Se introducen también 0,5 bar-g de propileno para impedir la inserción de aire en el reactor.

Prepolimerización: se introducen 252 g de propileno en el autoclave a 0°C. Se inyecta el sistema catalítico en el reactor y se prepolimeriza el propileno a 30°C durante 5 minutos. Al finalizar este paso, la temperatura del reactor 30 ha subido de 30 a 70°C (en 10 minutos). Durante la subida de la temperatura se introducen también 59 cc de H₂, equivalentes a 2,63 mmoles de H₂.

Polimerización discontinua del propileno: Este paso se realiza con una presión de 30 bar-g y a 70°C hasta que se 35 haya consumido por completo el propileno líquido y empiece a disminuir la presión en el interior del reactor. Una vez finalizado este paso, se anota el tiempo de polimerización de la matriz de PP y se da salida a la presión interna del reactor hasta dejarla en 0,1 bar-g de propileno; al mismo tiempo, la temperatura desciende a 30°C.

Paso b)

40 Se introducen el etileno y el propileno en una proporción molar de etileno(C2)/propileno(C3)+etileno(C2) de 0,3 hasta alcanzar una presión de 21 bar-g, entonces la temperatura se sube a 60°C y se alimenta la mezcla de etileno/propileno a presión constante hasta que se hayan consumido 232 g de monómeros.

Entonces se anula la presión del interior del reactor y se enfriá a temperatura ambiente; de este modo se interrumpe 45 la reacción. Se recoge el polímero y se seca a presión reducida a 60°C.

Se somete el polímero resultante a una extracción con xileno a 25°C según el procedimiento ya descrito antes. Se toma la fracción de polímero soluble en xileno a 25°C como la cantidad de copolímero de etileno-propileno producida en el proceso. Los datos de la polimerización se recogen en la tabla 1.

50

TABLA 1

| ej. | Met | paso a) | paso b) | C ₂ _{EPR} % p | X.S. % p | IV xs dl/g THN | Tm C° |
|-----|-----|--|---|--------------------------------------|-------------|-------------------|-------|
| 1 | A-1 | actividad kg PP /g catalizador/ hora 4,4 | actividad kg EPR /g catalizador/ hora 6,4 | 26,3 | 70,7 | 2,55 | 153,2 |
| 2* | C-1 | 2,5 | 2,3 | 21,0 | 65,9 | 0,71 | 152,0 |

* comparativo

EPR = polímero de etileno-propileno

las actividades se refieren al catalizador total, es decir, metalloceno+MAO+sílice

ES 2 316 050 T3

Ejemplo de polimerización 4

Polimerización multipaso

5 Paso a)

Se introducen en un autoclave de 2,5 l, que previamente se ha purgado durante una noche con nitrógeno, 2 mmoles de trietil-aluminio (TEA) (en forma de solución al 10% p/v en hexano) limpiador del reactor. Se introducen también 0,5 bar-g de propileno para impedir la inserción de aire en el reactor.

10 Prepolimerización: se introducen 134 g de propileno en el autoclave a 0°C. Se inyecta el sistema catalítico en el reactor y se prepolimeriza el propileno a 30°C durante 5 minutos. Al finalizar este paso, la temperatura del reactor ha subido de 30 a 80°C (en 10 minutos).

15 Polimerización del propileno en fase gaseosa: Este paso se realiza con una presión de 21 bar-g y a 80°C hasta que se hayan consumido 70 g el propileno y empieza a disminuir la presión en el interior del reactor. Una vez finalizado este paso, se anota el tiempo de polimerización de la matriz de PP y se da salida a la presión interna del reactor hasta dejarla en 0,1 bar-g de propileno; al mismo tiempo, la temperatura desciende a 30°C.

20 Paso b)

En los ejemplos 4-6 se repite el procedimiento aplicado en los ejemplo 1-3, excepto que se alimenta una proporción molar entre etileno y propileno (etileno(C₂)/propileno (C₃)+etileno(C₂)) de 0,2 y se interrumpe la polimerización del 25 paso b) cuando se hayan consumido 232 g de monómeros. Los resultados se recogen en la tabla 2.

TABLA 2

30

| ej. | Met | paso a) | paso b) | C ₂ _{EPR} | X.S. | IV xs dl/g | Tm C° |
|-------------------------------------|----------|---|--|-------------------------------|------|------------|-------|
| | | actividad kg PP /g catalizador/ hora | actividad kg EPR /g catalizador/ hora | % p | % p | THN | |
| 40 | 4 A-1 | 0,5 | 3,6 | 14,2 | 79 | 2,83 | 154 |
| * comparativo | | | | | | | |
| EPR = polímero de etileno-propileno | | | | | | | |

45

De la tabla 1 se desprende claramente que la actividad de polimerización del sistema de catalizador basado en el compuesto metalloceno de la presente invención es más elevada que la que despliega el compuesto metalloceno que tiene la estructura más parecida, tanto en la polimerización del propileno y como en la copolimerización de propileno/etileno. Además, el peso molecular del copolímero de propileno obtenido con el metalloceno de la presente invención es considerablemente más elevado.

Ejemplo 6

55 *Homopolimerización de propileno*

Preparación del sistema de catalizador

60 A temperatura ambiente se añaden 0,206 mmoles de un dicloruro metalloceno (A-1) a 4,33 mmoles de MAO (solución al 30% en tolueno, de Albemarle). Se deja la solución en reposo a temperatura ambiente durante una noche y después se diluye con 10,9 moles de tolueno. Se añade cuidadosamente la solución diluida a 10 g de sílice (Silopol 948, calcinado a 600°C, de Grace). Se presta una atención especial a que la solución coloreada se reparta de modo uniforme sobre el material soporte. Después de 10 minutos se une el matraz que contiene la suspensión de catalizador con la tubería del vacío y se seca hasta que el contenido de material volátil se haya reducido a menos del 5% en peso.

ES 2 316 050 T3

Homopolimerización de propileno

Las homopolimerizaciones se efectúan en un reactor de 10 l en el que se han introducido 3,5 kg de propeno líquido. Se inertiza el reactor con nitrógeno antes de la introducción del material a polimerizar. Se introducen en el reactor 8 ml de una solución al 20% en peso de trietil-aluminio en Exxsol (de Witco) y se agita la mezcla a 30°C durante 15 minutos. Se introduce en el reactor la suspensión del catalizador correspondiente en 20 ml de Exxsol que se indica en la tabla 3. Se eleva la temperatura del reactor a 65°C y se mantiene a esta temperatura durante 60 minutos. Se interrumpen las polimerizaciones dando salida a la presión interna del reactor. Se secan los polímeros a presión reducida durante una noche antes de realizar los análisis.

10 Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 3.

TABLA 3

| ej. | Met | catal. (mg) | actividad (kg/g cat.h) | Mw (10^3 g/mol) | Mw/Mn | TM °C | X.S. % |
|-----|-----|-------------|------------------------|--------------------|-------|-------|--------|
| 6 | A-1 | 608 | 1,7 | 1200 | 3,9 | 153,4 | 0,06 |

25 Ejemplo de polimerización 7-13

Copolimerización de propileno/etileno

Paso a)

30 En un autoclave de 11,7 l, purgado previamente con corriente de nitrógeno durante una noche, se introducen 8 mmoles de triisobutil-aluminio (TIBA) (en forma de solución al 20% p/p en Exxsol, 0,77 moles/l) como limpiador del reactor. Se introducen en el autoclave 550 g de propileno y 70 mg de hidrógeno.

35 Estando todavía a temperatura ambiente se inyecta el sistema catalítico obtenido del modo antes descrito (las cantidades de metaloceno A-1 empleadas se indican en la tabla 4) en el reactor empleando otros 150 g de propileno líquido.

Se eleva la temperatura a 40°C en 2-3 minutos y se polimeriza el propileno a esta temperatura durante 5 minutos.

40 Paso b)

45 Una vez finalizado el paso de la prepolymerización se separa totalmente el monómero restante. Se introduce en el reactor una mezcla fresca de monómero etileno/propileno y se eleva la temperatura a 60°C con el fin de alcanzar la presión deseada para la polimerización (21 bar-g). Este paso requiere unos 10 minutos.

Paso c)

50 Se introduce la mezcla etileno/propileno a presión constante durante 60 minutos. Después se da salida a la presión interna del reactor y se enfriá a temperatura ambiente; de este modo se interrumpe la reacción. Se recoge el polímero y se seca a presión reducida a 60°C.

55 Se somete el polímero resultante a una extracción con xileno a 25°C según al procedimiento descrito anteriormente. Se toma la fracción de polímero soluble en xileno a 25°C como cantidad de copolímero de etileno-propileno producido en el proceso. Los datos de la polimerización se recogen en la tabla 4.

60

65

ES 2 316 050 T3

TABLA 4

| ej. | A-1 mg | rel. molar Al/Zr | *C3 [g] | *C2 %p | actividad [kg/gZr/h] | C2 %p | I.V. dl/g |
|-----|--------|------------------|---------|--------|----------------------|-------|-----------|
| 7 | 1,1 | 285 | 703 | 45 | 5979 | 43,6 | 3,7 |
| 8 | 1,1 | 285 | 703 | 30 | 5576 | 32,0 | 3,8 |
| 9 | 1,2 | 285 | 699 | 73 | 1395 | 57,0 | 3,7 |
| 10 | 1,3 | 262 | 700 | 30 | 3311 | 21,8 | 3,7 |
| 11 | 1,0 | 262 | 698 | 61 | 2437 | 49,0 | 3,7 |
| 12 | 0,9 | 262 | 697 | 21 | 3135 | 15,3 | 3,8 |
| 13 | 0,9 | 262 | 698 | 13 | 1302 | 8,5 | 3,8 |

*C3 = propileno introducido; *C2 = etileno introducido

En los ejemplos 7-13 se ha demostrado que el peso molecular del polímero no cambia sustancialmente cuando se incrementa el contenido de etileno.

Ejemplos de polimerización 14-24

Polimerización de propileno en suspensión, con hidrógeno

Se prepara el sistema de catalizador del modo indicado en el anterior ejemplo 6 empleando el A-1.

Homopolimerización de propileno

Las homopolimerizaciones se efectúan en un reactor de 10 l en el que se han introducido 3,5 kg de propeno líquido y la cantidad de hidrógeno que se indica en la tabla 5. Se inertiza el reactor con nitrógeno antes de la introducción del material a polimerizar. Se introducen en el reactor 8 ml de una solución al 20% en peso de trietil-aluminio en Exxsol (de Witco) y se agita la mezcla a 30°C durante 15 minutos. Se introduce en el reactor la suspensión del catalizador correspondiente en 20 ml de Exxsol que se indica en la tabla 5. Se eleva la temperatura del reactor a 65°C y se mantiene a esta temperatura durante 60 minutos.

Se interrumpen las polimerizaciones dando salida a la presión interna del reactor. Se secan los polímeros a presión reducida durante una noche antes de realizar los análisis.

TABLA 5

| ejemplo | catalizador | H ₂ | actividad | IV THN calc. |
|---------|-------------|----------------|-------------|--------------|
| | | | [kg/g Zr/h] | [g/dl] |
| 14 | 78,9 | 5 | 22068 | 3 |
| 15 | 80,9 | 2,5 | 10325 | 3,7 |
| 16 | 81,9 | 1,2 | 4345 | 4,6 |
| 17 | 78,9 | 5 | 22926 | 2,3 |
| 18 | 62,6 | 7 | 17945 | 1,8 |

En la tabla 5 se demuestra que los compuestos metalocenos objeto de la presente invención aumentan de modo considerable la actividad cuando se añade hidrógeno, pero al mismo tiempo el peso molecular del polímero obtenido está todavía a un nivel industrialmente viable.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto metalloceno de tipo puente de la fórmula (I)

5

10

15

20

25

en la que:

M es un átomo de un metal de transición elegido entre los que pertenecen al grupo 3, 4, o a los grupos de los lantánidos o actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos;

30

X, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un resto R, OR, OR'O, OSO₂CF₃, OCOR, SR, NR₂ o PR₂, en los que R es un resto alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₄-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico; que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos; y

35

R' es un resto alquilideno C₁-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀ o arilalquilideno C₇-C₂₀;

40

L es un grupo divalente de puente, elegido entre los restos alquilideno C₁-C₂₀, cicloalquilideno C₃-C₂₀, arilideno C₆-C₂₀, alquilarilideno C₇-C₂₀ o arilalquilideno C₇-C₂₀, que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos, o es un resto sililideno que contiene hasta 5 átomos de silicio;

45

R¹ es un resto hidrocarburo C₁-C₄₀ lineal, que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos, por ejemplo un resto metilo o etilo o un resto arilo o arilalquilo ramificado en posición alfa, que contiene de 2 a 20 átomos de carbono, que contiene opcionalmente átomos de O, N, S, P y Se;

50

R² y R³, forman parte de un anillo de 4-7 eslabones condensado con el anillo bencénico del resto indenilo; con preferencia, un anillo de 5 ó 6 eslabones; dicho anillo contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-16 de la Tabla Periódica de los Elementos; la valencia de cada átomo que forma dicho anillo se llena con grupos R¹⁸, dichos R¹⁸, que son iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o un resto hidrocarburo C₁-C₄₀;

55

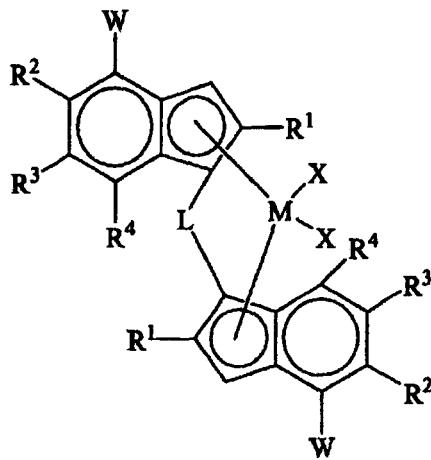
R⁴ es un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarburo C₁-C₄₀ que contiene opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos;

60

W es un anillo aromático de 5 ó 6 eslabones que puede contener heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-16 de la Tabla Periódica de los Elementos; la valencia de cada átomo de dicho anillo está sustituida con átomo de hidrógeno o puede estar opcionalmente sustituida por grupos R⁵, en los que R⁵, que son iguales o diferentes entre sí, son restos hidrocarburo C₁-C₄₀ que contienen opcionalmente heteroátomos pertenecientes a los grupos 13-17 de la Tabla Periódica de los Elementos.

65

2. El compuesto metalloceno según la reivindicación 1, en el que M es circonio, titanio o hafnio; X es a átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo OR'O o R; L es Si(R¹¹)₂, en el que R¹¹ es un resto alquilo C₁-C₄₀, alquenilo C₂-C₄₀, alquinilo C₂-C₄₀, arilo C₄-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o arilalquilo C₇-C₄₀ lineal o ramificado, cíclico o acíclico; R' es un resto alquilo C₁-C₁₀.



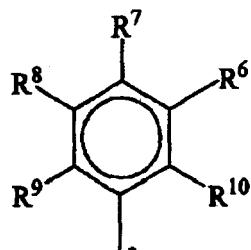
ES 2 316 050 T3

3. El compuesto metaloceno según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que R² y R³ forman parte de un anillo de 5-6 eslabones condensado con el anillo benceno del resto indenilo; dicho anillo está sustituido por restos R¹⁸ en los que R¹⁸ es un átomo de hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R⁴ es a átomo de hidrógeno, un resto alquilo C₁-C₁₀ o un resto arilo C₄-C₄₀.

5

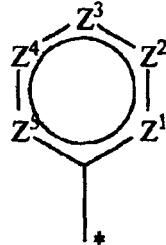
4. El compuesto metaloceno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que W se elige entre el grupo formado por los siguientes restos de las fórmulas (Wa), (Wb) y (Wc):

10

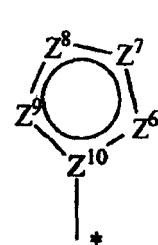


15

(Wa)



(Wb)



(Wc)

20

25

en las que el asterisco (*) indica el punto, al que se une el resto con grupo resto indenilo del compuesto de la fórmula (I);

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

30

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;

35

Z⁴ es un átomo de nitrógeno o un grupo CR⁸; Z⁵ es un átomo de nitrógeno o un grupo CR⁹; con la condición de que como máximo 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; 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;

40

Z¹⁰ es un átomo de nitrógeno o un átomo de carbono que une el resto indenilo de la estructura de la fórmula (I); con la condición de que como máximo 1 grupo entre Z⁶, Z⁷, Z⁸, Z⁹ y Z¹⁰ sea un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un grupo que contiene un átomo de nitrógeno elegido entre NR¹³, NR¹⁴, NR¹⁵, NR¹⁶ y un átomo de nitrógeno;

45

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

50

5. El compuesto metaloceno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que W tiene la fórmula (Wa), R⁷ es un resto alquilo C₁-C₄₀, y R¹⁰, R⁶, R⁸ y R⁹ son átomos de hidrógeno.

6. El compuesto metaloceno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que W tiene la fórmula (Wa), R¹⁰ y R⁸ son restos alquilo C₁-C₄₀ y R⁶, R⁷ y R⁹ son átomos de hidrógeno.

55

7. El compuesto metaloceno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que W tiene la fórmula (Wa), R⁶, R⁷ y R⁸ son restos alquilo C₁-C₄₀ y R¹⁰ y R⁹ son átomos de hidrógeno.

60

8. El compuesto metaloceno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que W tiene la fórmula (Wa) y R¹⁰, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son átomos de hidrógeno.

9. El compuesto metaloceno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que W tiene la fórmula (Wb), Z¹ es un átomo de nitrógeno y Z², Z³, Z⁴ y Z⁵ son CR⁶, CR⁷, CR⁸ y CR⁹, respectivamente, el significado de R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ se ha definido en las reivindicaciones 1-8.

65

10. El compuesto metaloceno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que W tiene la fórmula (Wb), Z³ es un átomo de nitrógeno y Z¹, Z², Z⁴ y Z⁵ son CR¹⁰, CR⁶, CR⁸ y CR⁹, respectivamente, el significado de R¹⁰, R⁶, R⁸ y R⁹ se ha definido en las reivindicaciones 1-8.

ES 2 316 050 T3

11. El compuesto metalloceno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que W tiene la fórmula (Wb), Z² es un átomo de nitrógeno y Z¹, Z³, Z⁴ y Z⁵ son CR¹⁰, CR⁷, CR⁸ y CR⁹, respectivamente, el significado de R¹⁰, R⁷, R⁸ y R⁹ se ha definido en las reivindicaciones 1-8.

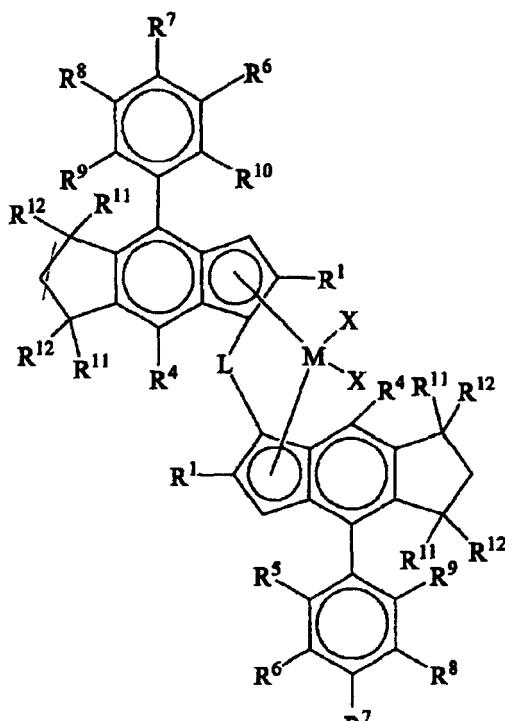
5 12. El compuesto metalloceno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que W tiene la fórmula (Wc), Z⁶ es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo NR¹⁶; y Z⁷, Z⁸, Z⁹ y Z¹⁰ son a CR¹⁴, CR¹⁵, CR¹⁶ y un grupo de átomos de carbono, respectivamente; dicho R¹⁴ es un resto alquilo C₁-C₄₀, por ejemplo metilo o etilo; y R¹⁵ y R¹⁶ son átomos de hidrógeno.

10 13. El compuesto metalloceno según la reivindicación 12, en el que Z⁶ es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre.

14. El compuesto metalloceno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que tiene la fórmula (II) o (IIa):

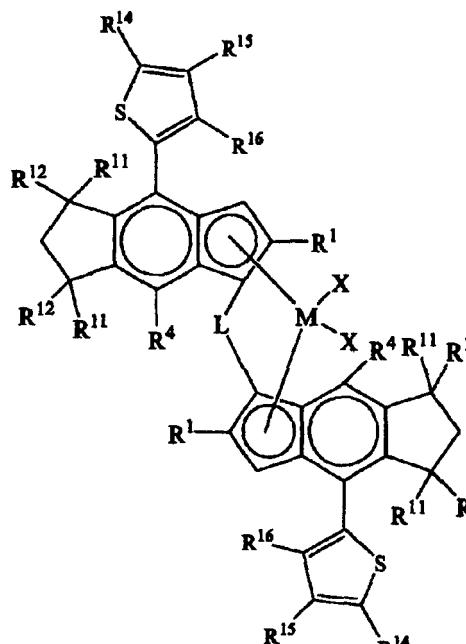
15

20



(II)

25



(IIa)

30

35

40

45

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

55 15. Un sistema de catalizador para la polimerización de olefinas que puede prepararse poniendo en contacto:

a) un compuesto metalloceno de la fórmula (I) descrito en las reivindicaciones 1-14;

b) por lo menos un alumoxano o un compuesto capaz de formar un catión alquilmetalloceno; y

c) opcionalmente un compuesto orgánico de aluminio.

60

16. El sistema de catalizador según la reivindicación 15 que además contiene d) un soporte inerte.

65 17. Un proceso para preparar un polímero de alfa-olefina que consiste en poner en contacto en condiciones de polimerización una o más alfa-olefinas de la fórmula CH₂=CHA en la que A es hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₂₀, en presencia de un sistema de catalizador descrito en las reivindicaciones 9-10.

18. El proceso según la reivindicación 17, en el que las alfa-olefinas son el etileno, el propileno y el 1-buteno.

ES 2 316 050 T3

19. El proceso según las reivindicaciones 17 ó 18 para la fabricación de copolímeros de propileno que consiste en el paso de poner en contacto, en condiciones de polimerización, el propileno con una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, en la que A^1 es hidrógeno o un resto alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, en presencia de un sistema de catalizador descrito en las reivindicaciones 9-10.
- 5 20. El proceso según la reivindicación 19, en el que la alfa-olefina es el etileno o el 1-buteno.
21. El proceso según las reivindicaciones 13 ó 14 efectuado en suspensión o en fase gaseosa.
- 10 22. Un proceso de polimerización multipaso que consiste de los pasos siguientes:
- a) polimerizar el propileno opcionalmente con uno o más monómeros elegidos entre alfa-olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, en la que A^1 es hidrógeno o un resto alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, en presencia de un sistema de catalizador descrito en las reivindicaciones 9-10;
- 15 b) poner en contacto, en condiciones de polimerización, propileno con etileno o una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$ y opcionalmente con un dieno no conjugado, en presencia del polímero obtenido en el paso a) y opcionalmente en presencia de un compuesto órgano-aluminio adicional;
- 20 con la condición de que el polímero producido en el paso a) sea diferente del copolímero producido en el paso b) en lo que respecta a la cantidad de unidades derivadas del o en lo que respecta a la estructura de las unidades derivadas del comonómero; en el que la cantidad del polímero obtenido en el paso a) se sitúa entre el 2% y el 98% en peso del polímero obtenido en el conjunto del proceso y la cantidad de polímero obtenido en el paso b) se sitúa entre el 98% y el 2% en peso del polímero obtenido en el conjunto del proceso.
- 25 23. El proceso multipaso de polimerización según la reivindicación 22 en el que el paso a) comprende además un paso de prepolimerización a-1).
24. El proceso multipaso de polimerización según las reivindicaciones 22-23, en el que en el paso a) se produce un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno/etileno y en el paso b) se produce propileno/etileno.
- 30 25. Un proceso multipaso de polimerización que consiste en los pasos siguientes:
- a1) polimerizar propileno opcionalmente con etileno o uno o más monómeros elegidos entre las alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$, en la que A^1 es un resto alquilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, en presencia de un sistema de catalizador descrito en las reivindicaciones 9-10;
- 35 b1) poner en contacto, en condiciones de polimerización, etileno con propileno o una o más alfa-olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHA}^1$ y opcionalmente con un dieno no conjugado, en presencia del polímero obtenido en el paso a) y opcionalmente en presencia de un compuesto órgano-aluminio adicional;
- 40 con la condición de que el polímero producido en el paso a1) sea diferente del copolímero producido en el paso b1) en lo que respecta a la cantidad de unidades derivadas del o en lo que respecta a la estructura de las unidades derivadas del comonómero; en el que la cantidad del polímero obtenido en el paso a1) se sitúa entre el 2% y el 98% en peso del polímero obtenido en el conjunto del proceso y la cantidad de polímero obtenido en el paso b1) se sitúa entre el 98% y el 2% en peso del polímero obtenido en el conjunto del proceso.
- 45 26. El proceso multipaso de polimerización según la reivindicación 25, en el que el paso a1) comprende además un paso de prepolimerización a1-1).
- 50 27. El proceso multipaso de polimerización según las reivindicaciones 25-26, en el que en el paso a1) se produce un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno/etileno y en el paso b1) se produce un copolímero de etileno/1-buteno.
- 55 28. El proceso multipaso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 23-27, en el que el contenido del polímero obtenido en el paso a) o en el paso a1) se sitúa entre el 5% y el 90% en peso del polímero producido en el conjunto del proceso.
- 60 29. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 23-28, en el que el paso b) o el paso b1) se efectúa en fase gaseosa.
- 30 30. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 23-29, en el que el paso a) o el paso a1) se lleva a cabo en fase gaseosa o en suspensión.
- 65 31. El proceso según la reivindicación 17, **caracterizado** porque se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.