



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 285 220**

51 Int. Cl.:
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03780316 .0**
86 Fecha de presentación : **03.12.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1578811**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54 Título: **Catalizador de polimerización de olefinas soportado.**

30 Prioridad: **17.12.2002 EP 02358031**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73 Titular/es: **INEOS EUROPE LIMITED**
Hawkslease Chapel Lane
Lyndhurst, Hampshire, SO43 7FG, GB

72 Inventor/es: **Jacobsen, Grant, Berent;**
Kimberley, Brian, Stephen y
Mastroianni, Sergio

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Catalizador de polimerización de olefinas soportado.

5 La presente invención se refiere a catalizadores soportados adecuados para la polimerización de olefinas y, en particular, a catalizadores soportados adecuados para la preparación de polímeros que tienen distribuciones de pesos moleculares amplias y resistencias en estado fundido mejoradas.

10 En los últimos años ha habido muchos avances en la producción de copolímeros poliolefinicos debido a la introducción de compuestos de metales de transición y en particular catalizadores de metalloceno. Los catalizadores de metalloceno ofrecen la ventaja de una actividad generalmente superior que los catalizadores de Ziegler tradicionales y habitualmente se describen como catalizadores que son de naturaleza monolocal. Debido a su naturaleza monolocal, los copolímeros poliolefinicos producidos mediante catalizadores de metalloceno a menudo son bastante uniformes en su estructura molecular. Por ejemplo, en comparación con materiales producidos de Ziegler tradicionales, tienen 15 distribuciones de pesos moleculares (MWD) relativamente estrechas y una distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) estrecha. Aunque ciertas propiedades de los productos de metalloceno son potenciadas por una MWD estrecha, a menudo se encuentran dificultadas en el procesamiento de estos materiales como artículos y películas útiles con relación a materiales producidos de Ziegler. Además, la naturaleza uniforme de la SCBD de materiales producidos con metalloceno no permite que se obtengan fácilmente ciertas estructuras.

20 El uso de estos catalizadores de polimerización de olefinas basados en complejos metálicos está ahora bien establecido. Típicamente, el complejo de metalloceno comprende un complejo de bis(ciclopentadienil)circonio, por ejemplo dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio o dicloruro de bis(tetrametilciclopentadienil)circonio. Ejemplos de tales complejos pueden encontrarse en EP 129368, EP 206794 y EP 260130.

25 En tales sistemas catalíticos el complejo metálico se usa en presencia de un activador adecuado. Los activadores más adecuadamente usados con tales complejos de metalloceno son aluminóxanos, lo más adecuadamente metilaluminóxano (MAO). Otros activadores adecuados son compuestos de boro, en particular compuestos de boro perfluorados.

30 Más recientemente, se han desarrollado complejos que tienen un solo anillo de ciclopentadienilo o monociclopentadienilicos. Tales complejos se han denominado complejos de "geometría restringida" y ejemplos de estos complejos pueden encontrarse en EP 416815 o EP 420436. En tales complejos, el átomo metálico, por ejemplo circonio o titanio, está en el estado de oxidación más alto.

35 Sin embargo, se han desarrollado más recientemente otros complejos en los que el átomo metálico puede estar en un estado de oxidación reducido. Ejemplos de complejos tanto de bis(ciclopentadienilo) como de mono(ciclopentadienilo) se han descrito en WO 96/04290 y WO 95/00526, respectivamente.

40 Los complejos de monociclopentadienilmetalloceno anteriores se utilizan para la polimerización en presencia de un cocatalizador o activador. Típicamente, los activadores son aluminóxanos, en particular metilaluminóxano, o compuestos basados en compuestos de boro. Ejemplos de los últimos son boranos, por ejemplo tris(pentafluorofenil)borano, o boratos, tales como tetrafenil- o tetrafluorofenil-boratos de amonio substituido con trialkilo. Sistemas catalíticos que incorporan tales activadores de borato se describen en EP 561479, EP 418044 y EP 551277.

45 Cuando se usan para la polimerización de olefinas en fase gaseosa, los complejos de metalloceno pueden estar soportados típicamente, por ejemplo, sobre un óxido inorgánico tal como sílice. Tales soportes pueden deshidratarse típicamente calcinando antes de usar o pueden pretratarse con un compuesto de organoaluminio para pasivar la superficie de la sílice.

50 EP 495849 describe un sistema catalítico soportado en sílice producido haciendo reaccionar una mezcla de triisobutilaluminio y trimetilaluminio con el agua contenida en un soporte no deshidratado.

55 US 5834393 describe en términos generales el tratamiento de materiales de soporte con compuestos de organomagnesio, organozinc, organoboro u organoaluminio incluyendo mezclas de los mismos. La referencia describe generalmente el uso de soportes tanto deshidratados como hidratados.

60 WO 91/05810 describe el tratamiento de sílice no deshidratada con mezclas de trimetilaluminio y triisobutilaluminio para producir productos de sílice-aluminóxano tratados subsiguientemente con metallocenos del Grupo IVB y/o el Grupo VB.

WO 97/43323 describe en el ejemplo 7 la adición de trietilaluminio a una sílice calcinada en presencia de un activador de borato. La sílice resultante se trata a continuación adicionalmente con trihexilaluminio.

65 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que cuando soportes deshidratados (es decir, substancialmente libres de agua) se pretratan con más de un compuesto de organoaluminio antes de ponerlos en contacto con cualesquiera otros componentes de catalizador o cocatalizador/activador, los catalizadores soportados resultantes pueden usarse para preparar polímeros que tienen distribuciones de pesos moleculares amplias y resistencias en estado fundido mejoradas.

Así, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un sistema catalítico soportado que comprende

- (a) un material de soporte deshidratado,
- (b) un compuesto de metal de transición, y
- (c) un activador,

caracterizado porque dicho material de soporte se ha pretratado con al menos dos compuestos de organoaluminio diferentes antes de ponerlo en contacto con uno cualquiera o ambos del compuesto de metal de transición o el activador.

Por material de soporte deshidratado se entiende un material de soporte substancialmente libre de agua.

Materiales de soporte preferidos para el uso en la presente invención son materiales de soporte sólidos en partículas.

El material de soporte puede ser cualquier sólido inerte orgánico o inorgánico. Sin embargo, se prefieren soportes particularmente porosos tales como talco, óxidos inorgánicos y materiales de soporte resinosos tales como poliolefinas, que tienen ventajas bien conocidas en la catálisis. Materiales de óxido inorgánico adecuados que pueden usarse incluyen óxidos de metales de los Grupos 2, 13, 14 ó 15, tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina y mezclas de las mismas.

Otros óxidos inorgánicos que pueden emplearse bien solos o bien en combinación con la sílice, la alúmina o la sílice-alúmina son magnesia, titanía o circonía. Pueden emplearse otros materiales de soporte adecuados, tales como poliolefinas, tales como polietileno, finamente divididas.

Los tamaños de partícula medios en volumen adecuados del soporte son de 1 a 1000 μm y preferiblemente de 10 a 100 μm .

El material de soporte más preferido para el uso con los catalizadores soportados de acuerdo con el procedimiento de la presente invención es la sílice.

Sílices adecuadas incluyen sílices Ineos ES70 y Davidson 948.

El material de soporte puede someterse, por ejemplo, a un tratamiento térmico para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del material de soporte. Por ejemplo, antes de su uso, el material de soporte puede someterse a un tratamiento a de 100°C a 1000°C y preferiblemente a de 200 a 850°C en una atmósfera inerte bajo presión reducida, por ejemplo, durante 5 horas.

Lo más preferiblemente, el material de soporte se pone en contacto con los compuestos de organoaluminio a temperatura ambiente en un disolvente adecuado, por ejemplo hexano.

Compuestos de organoaluminio preferidos son compuestos de trialkilaluminio que contienen de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo alquilo, compuestos de trialkilaluminio preferidos son trimetilaluminio, dietilaluminio, triisopropilaluminio y triisobutilaluminio.

En la modalidad preferida de la presente invención el material de soporte se pone en contacto secuencialmente con los compuestos de organoaluminio.

El compuesto de metal de transición puede ser un compuesto de los Grupos IIIA a IIB de la Tabla Periódica de los Elementos (Versión de la IUPAC). Ejemplos de tales compuestos de metal de transición son catalizadores de Ziegler-Natta, de vanadio y de tipo Phillips bien conocidos en la técnica.

Los catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales incluyen compuestos de metales de transición de los Grupos IVA-VIA, en particular catalizadores basados en compuestos de titanio de fórmula MR_x donde M es titanio y R es halógeno o un grupo hidrocarbilo y x es el estado de oxidación del metal. Tales catalizadores de tipo convencional incluyen TiCl_4 , TiBr_4 , $\text{Ti}(\text{OEt})_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OEt})_2\text{Br}_2$ y similares. Catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales se describen con más detalle en "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerisation" de J. Boor, Academic Press, Nueva York, 1979.

Catalizadores basados en vanadio incluyen haluros de vanadilo, por ejemplo VCl_4 , y alcóxidos tales como VOCl_3 , $\text{VOCl}_2(\text{OBu})$, $\text{VCl}_3(\text{OBu})$ y similares.

Compuestos catalíticos de cromo convencionales mencionados como catalizadores de tipo Phillips incluyen CrO_3 , cromoceno, cromato de sililo y similares y se describen en US 4124532 y US 4302565.

Otros compuestos de metales de transición convencionales son los basados en complejos donantes de electrones de magnesio/titanio descritos, por ejemplo, en US 4302565.

ES 2 285 220 T3

Otros compuestos de metales de transición adecuados son los basados en los metales de transición tardíos (LTM) del Grupo VIII, por ejemplo compuestos que contienen hierro, níquel, manganeso, rutenio, cobalto o paladio metálico. Ejemplos de tales compuestos se describen en WO 98/27124 y WO 99/12981 y pueden ser ilustrados por [2,6-diacetilpiridinbis(2,6-diisopropilnil)FeCl₂], 2,6-diacetilpiridinbis(2,4,6-trimetilnil)FeCl₂ y [2,6-diacetilpiridinbis(2,6-diisopropilnil)CoCl₂].

Otros compuestos de metales de transición incluyen derivados de metales del Grupo IIIA, IVA o lantánidos que están en el estado de oxidación formal +2, +3 o +4. Compuestos preferidos incluyen complejos metálicos que contienen de 1 a 3 grupos de ligando aniónicos o neutros que pueden ser grupos de ligando aniónicos unidos por enlaces π deslocalizados cíclicos o acíclicos. Ejemplos de tales grupos de ligando aniónicos unidos por enlace π son grupos dienilo cíclicos o acíclicos conjugados o no conjugados, grupos alilo, grupos boratobenceno, fosfol y grupos areno. Por el término unido por enlace π se entiende que el grupo de ligando está unido al metal por un reparto de electrones desde un enlace π parcialmente deslocalizado.

Cada átomo del grupo unido por enlace π deslocalizado puede estar substituido independientemente con un radical seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, radicales metaloides substituidos en los que el metaloide se selecciona del Grupo IVB de la Tabla Periódica. Incluidos en el término "hidrocarbilo" están radicales alquilo ramificados cíclico lineales C1-C20, radicales aromáticos C6-C20, etc. Además, dos o más de tales radicales pueden formar juntos un sistema de anillos condensados o pueden formar un metalociclo con el metal.

Ejemplos de grupos unidos por enlaces π deslocalizados aniónicos adecuados incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, etc., así como fosfoles y grupos boratabenceno.

Los fosfoles son ligandos aniónicos que son análogos que contienen fósforo de los grupos ciclopentadienilo. Son conocidos en la técnica y se describen en WO 98/50392.

Los boratabencenos son ligandos aniónicos que son análogos que contienen boro de benceno. Son conocidos en la técnica y se describen en Organometallics, 14, 1, 471-480 (1995).

El catalizador de polimerización preferido de la presente invención es un compuesto de ligando voluminoso también denominado un complejo de metaloceno que contiene al menos uno de los grupos unidos por enlaces π deslocalizados mencionados anteriormente, en particular ligandos ciclopentadienilo. Tales complejos de metaloceno están basados en metales del Grupo IVA, por ejemplo titanio, circonio y hafnio.

Los complejos de metaloceno pueden representarse por la fórmula general:



donde L es un ligando ciclopentadienilo, M es un metal del Grupo IVA, Q es un grupo de salida y x y n dependen del estado de oxidación del metal.

Típicamente, el metal del Grupo IVA es titanio, circonio y hafnio, x es bien 1 o bien 2 y grupos de salida típicos incluyen halógeno o hidrocarbilo. Los ligandos ciclopentadienilo pueden estar substituidos, por ejemplo, por grupos alquilo o alqueno, o pueden comprender un sistema de anillos condensados tal como indenilo o fluorenilo.

Ejemplos de complejos de metaloceno adecuados se describen en EP 129368 y EP 206794. Tales complejos pueden no estar unidos por puentes, por ejemplo dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de bis(pentametil)ciclopentadienilo, o pueden estar unidos por puentes, por ejemplo dicloruro de etilen-bis(indenil)circonio o dicloruro de dimetilsilil(indenil)circonio.

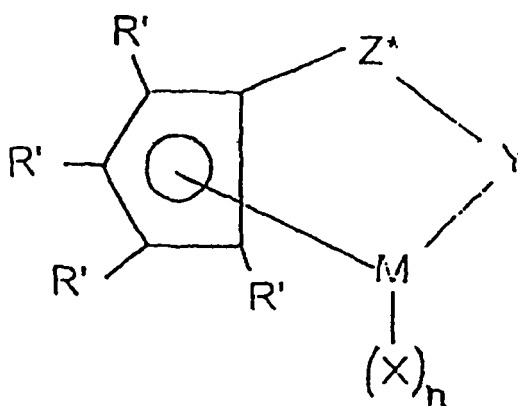
Otros complejos de bis(ciclopentadienil)metaloceno adecuados son los complejos de bis(ciclopentadienil)dieno descritos en WO 96/04290. Ejemplos de tales complejos son bis(ciclopentadienil)circonio(2,3-dimetil-1,3-butadieno) y etilen-bis(indenil)circonio-1,4-difenilbutadieno.

Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo o monociclopentadienilo substituido adecuados para el uso en la presente invención se describen en EP 416815, EP 418044, EP 420436 y EP 551277. Complejos adecuados pueden representarse mediante la fórmula general:



en la que C_p es un grupo ciclopentadienilo simple o ciclopentadienilo substituido opcionalmente unido covalentemente a M a través de un substituyente, M es un metal del Grupo VIA unido en un modo de unión η^5 al grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo substituido, cada presencia de X es hidruro o un resto seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcóxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc., que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y opcionalmente un X junto con C_p forma un metalociclo con M y n depende de la valencia del metal.

Complejos de monociclopentadienilo particularmente preferidos tienen la fórmula:



en la que:

R' en cada presencia se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y, opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) forman juntos un derivado divalente de los mismos conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

X es hidruro o un resto seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc., que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno,

Y es -O-, -S-, -NR*-, -PR*-,

M es hafnio, titanio o circonio,

Z* es SiR^{*2} , CR^{*2} , $\text{SiR}^{*2}\text{SiR}^{*2}$, $\text{CR}^{*2}\text{CR}^{*2}$, $\text{CR}^{*}=\text{CR}^{*}$, $\text{CR}^{*2}\text{SiR}^{*2}$, o

GeR^{*2} , en donde:

R* en cada presencia es independientemente hidrógeno o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos,

teniendo dicho R* hasta 10 átomos distintos de hidrógeno, y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno) o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema anular,

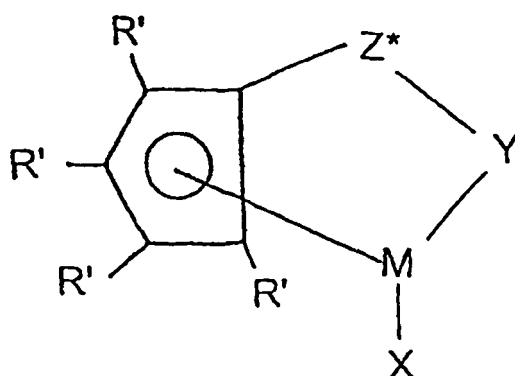
y n es 1 ó 2 dependiendo de la valencia de M.

Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo adecuados son dicloruro de (terc-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio y dicloruro de (2-metoxifenilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio.

Otros complejos de monociclopentadienilo adecuados son los que comprenden ligandos de fosfinimina descritos en WO 99/40125, WO 00/05237, WO 00/05238 y WO00/32653. Un ejemplo típico de tal complejo es el dicloruro de ciclopentadieniltitanio[tri(terc-butil)fosfinimina].

Otro tipo de catalizador de polimerización adecuado para el uso en la presente invención son los complejos de monociclopentadienilo que comprenden restos heteroarilo tales como (ciclopentadienil)tris(dietilcarbamat) de circonio como los descritos en US 5527752 y WO 99/61486.

Complejos de metalloceno particularmente preferidos para el uso en la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención pueden representarse mediante la fórmula general:



en la que:

R' en cada presencia se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y, opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) forman juntos un derivado divalente de los mismos conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

X es un grupo dieno unido por enlace η^4 neutro que tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno, que forma un complejo π con M;

Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*,

M es titanio o circonio, en el estado de oxidación formal + 2;

Z* es SiR^{*2} , CR^{*2} , $\text{SiR}^{*2}\text{SiR}^{*2}$, $\text{CR}^{*2}\text{CR}^{*2}$, $\text{CR}^{*}=\text{CR}^{*}$, $\text{CR}^{*2}\text{SiR}^{*2}$, o

GeR^{*2} , en donde:

R* en cada presencia es independientemente hidrógeno o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos,

teniendo dicho R* hasta 10 átomos distintos de hidrógeno, y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno) o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema anular.

Ejemplos de grupos X adecuados incluyen s-trans- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno, s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -2,4-hexadieno; s-trans- η^4 -1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno; s-trans- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno, formando dicho grupo dieno s-cis un complejo π como el definido aquí con el metal.

Lo más preferiblemente, R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo o fenilo o 2 grupos R' (excepto hidrógeno) están conectados entre sí; siendo de ese modo el grupo $\text{C}_5\text{R}'_4$ entero, por ejemplo, un grupo indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, tetrahidrofluorenilo u octahidrofluorenilo.

Grupos Y altamente preferidos son grupos que contienen nitrógeno o fósforo que contienen un grupo correspondientes a la fórmula -N(R'')- o -P(R'')-, en la que R'' es hidrocarbilo C_{1-10} .

Los complejos más preferidos son complejos de amidosilano- o amidoalcano-diilo.

Los complejos más preferidos son aquellos en los que M es titanio.

Complejos específicos adecuados para el uso en la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención son los descritos en WO 95/00526 y se incorporan en la presente memoria mediante referencia.

Un complejo particularmente preferido para el uso en la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención es el (t-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio- η^4 -1,3-pentadieno.

Activadores adecuados para el uso con los soportes de la presente invención incluyen aluminóxanos y compuestos de organoboro, por ejemplo boranos.

ES 2 285 220 T3

Los aluminóxanos son bien conocidos como activadores para complejos de metaloceno. Aluminóxanos adecuados, para el uso en la presente invención, incluyen aluminóxanos polímeros u oligómeros, en particular metilaluminóxano (MAO).

Los aluminóxanos adecuados para el uso en la presente invención pueden ser materiales disponibles comercialmente o pueden ser tal material disponible comercialmente que se ha secado bajo vacío antes de su uso para la preparación de las composiciones catalíticas soportadas.

Compuestos de organoboro preferidos son compuestos de triarilboro, en particular compuestos de triarilboro perfluorados.

El compuesto de organoboro más preferido es el tris(pentafluorofenil)borano (FAB).

Un componente activador particularmente preferido comprende un compuesto de organoboro y un compuesto de organoaluminio.

Los compuestos de organoaluminio son como los descritos anteriormente. Los compuestos de organoaluminio son trietilaluminio o triisobutilaluminio.

Así, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema catalítico soportado que comprende

(a) un material de soporte deshidratado,

(b) un compuesto de metal de transición y

(c) un activador que comprende (i) un compuesto de organoaluminio y (ii) un compuesto de organoboro,

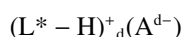
caracterizado porque dicho material de soporte se ha pretratado con al menos dos compuestos de organoaluminio diferentes antes de ponerlo en contacto con cualquiera o ambos del compuesto de metal de transición o el activador.

Para este aspecto particular de la presente invención, la combinación de un compuesto de triarilboro, por ejemplo tris(pentafluorofenil)borano, y un compuesto de triarilaluminio, por ejemplo trietilaluminio, se prefiere como activador.

La relación de boro/metal de transición en este aspecto de la presente invención está típicamente en el intervalo de 0,1 a 10 y lo más preferiblemente en el intervalo de 1 a 4.

Otros compuestos adecuados como activadores son compuestos que comprenden un catión y un anión. El catión es típicamente un ácido de Bronsted capaz de donar un protón y el anión es típicamente una especie voluminosa no coordinante compatible capaz de estabilizar el catión.

Tales activadores pueden representarse mediante la fórmula:



en la que

L^* es una base de Lewis neutra

$(L^* - H)^+_d$ es un ácido de Bronsted

A^{d-} es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de d^- y

d es un número entero de 1 a 3.

El catión del compuesto iónico puede seleccionarse del grupo que consiste en cationes ácidos, cationes carbonio, cationes sililio, cationes oxonio, cationes organometálicos y agentes oxidantes catiónicos.

Cationes adecuadamente preferidos incluyen cationes amonio substituidos con trihidrocarbilo, por ejemplo trietilamonio, tripropilamonio, tri(n-butil)amonio y similares. También son adecuados cationes N,N-dialquilanilinio tales como cationes N,N-dimetilainilinio.

Los compuestos iónicos preferidos usados como activadores son aquellos en los que el catión del compuesto iónico comprende una sal de amonio substituido con hidrocarbilo y el anión comprende un borato substituido con arilo.

ES 2 285 220 T3

Boratos típicos adecuados como compuestos iónicos incluyen:

tetrafenilborato de trimetilamonio,
5 tetrafenilborato de trietilamonio,
tetrafenilborato de tripropilamonio,
tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,
10 tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio,
tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,
15 tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,
20 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio,
25 tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio.

Los activadores más preferidos de este tipo son aquellos en los que el anión comprende un átomo de boro.

Un tipo preferido de activador adecuado para el uso con los complejos de metalloceno de la presente invención comprende compuestos iónicos que comprenden un catión y un anión en donde el anión tiene al menos un sustituyente que comprende un resto que tiene un hidrógeno activo.

Activadores adecuados de este tipo se describen en WO 98/27119, cuyas porciones pertinentes se incorporan en la presente memoria mediante referencia.

Ejemplos de este tipo de anión incluyen:

trifenil(hidroxifenil)borato
tri(p-tolil)(hidroxifenil)borato
tris(pentafluorofenil)(hidroxifenil)borato
45 tris(pentafluorofenil)(4-hidroxifenil)borato.

Ejemplos de cationes adecuados para este tipo de activador incluyen trietilamonio, triisopropilamonio, dietilmetilamonio, dibutiletilamonio y similares.

Particularmente adecuados son los cationes que tienen cadenas de alquilo inferior tales como dihexildecilmetilamonio, dioctadecilmetilamonio, ditetradecilmetilamonio, bis(seboalquilo hidrogenado)metilamonio y similares.

Activadores particularmente preferidos de este tipo son tris(pentafluorofenil)-4-(hidroxifenil)boratos de alquilamonio. Un activador particularmente preferidos es el tris(pentafluorofenil)(4-hidroxifenil)borato de bis(seboalquilo hidrogenado)metilamonio.

Con respecto a este tipo de activador, un compuesto preferido es el producto de reacción de un tris(pentafluorofenil)-4-(hidroxifenil)borato de alquilamonio y un compuesto organometálico, por ejemplo trietilaluminio.

Los sistemas catalíticos soportados de la presente invención son los más adecuados para la operación en procedimientos que emplean típicamente catalizadores de polimerización soportados.

Los catalizadores soportados de la presente invención pueden ser adecuados para la polimerización de monómeros olefínicos seleccionados de (a) etileno, (b) propileno, (c) mezclas de etileno y propileno y (d) mezclas de (a), (b) o (c) con una o más de otras alfa-olefinas.

Así, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la polimerización de monómeros olefínicos seleccionados de (a) etileno, (b) propileno, (c) mezclas de etileno y propileno y (d) mezclas de (a), (b) o (c) con una o más de otras alfa-olefinas, dicho procedimiento realizado en presencia de un sistema catalítico soportado según se describe anteriormente en la presente memoria.

Sin embargo, los sistemas catalíticos soportados de la presente invención son los más adecuados para el uso en procedimientos en suspensión o en fase gaseosa.

Un procedimiento en suspensión usa típicamente un diluyente hidrocarbonado inerte y temperaturas de aproximadamente 0°C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante se hace substancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Diluyentes adecuados incluyen tolueno o alcanos tales como hexano, propano o isobutano. Temperaturas preferidas son de aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 200°C, pero preferiblemente de aproximadamente 60°C a 100°C. Los reactores cíclicos se usan ampliamente en procedimientos de polimerización en suspensión.

Procedimientos en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, especialmente para la homopolimerización y la copolimerización de etileno y α -olefinas, por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, son bien conocidos en la técnica.

Condiciones de operación típicas para la fase gaseosa son de 20°C a 100°C y lo más preferiblemente de 40°C a 85°C con presiones de subatmosféricas hasta 100 bar.

Procedimientos en fase gaseosa particularmente preferidos son aquellos que funcionan en un lecho fluidizado. Ejemplos de tales procedimientos se describen en EP 89691 y EP 699213, siendo el último un procedimiento particularmente preferido para el uso con los catalizadores soportados de la presente invención.

Procedimientos de polimerización particularmente preferidos son aquellos que comprenden la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono.

Así, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la polimerización de etileno y la copolimerización de etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, dicho procedimiento realizado bajo condiciones de polimerización en presencia de un sistema catalítico soportado como el descrito anteriormente en la presente memoria.

Las α -olefinas preferidas son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

Los catalizadores soportados preparados de acuerdo con la presente invención también pueden ser adecuados para la preparación de otros polímeros, por ejemplo polipropileno, poliestireno, etc.

Se ha encontrado sorprendentemente que los sistemas catalíticos soportados descritos aquí pueden usarse para preparar copolímeros que tienen una amplia distribución de pesos moleculares así como resistencias en estado fundido mejoradas.

Pueden prepararse copolímeros que exhiben una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de > 2 y preferiblemente > 3 .

Los copolímeros también exhiben valores de la resistencia en estado fundido (16 Mpa) en el intervalo de 3-12 cN y preferiblemente en el intervalo de 3-9 cN.

Los copolímeros se preparan preferiblemente mediante el uso de un sistema catalítico de metalloceno soportado como el descrito anteriormente en la presente memoria.

Así, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno y alfa-olefinas, que tienen

(a) una resistencia en estado fundido en el intervalo de 3-12 cN y

(b) una M_w/M_n de > 2 .

comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto etileno y una o más alfa-olefinas en presencia de un sistema catalítico de metalloceno soportado como el descrito anteriormente en la presente memoria.

El sistema catalítico soportado preferido para este aspecto de la presente invención es aquel en el que el compuesto de metal de transición es un complejo de monociclopentadienilmetalloceno como el descrito anteriormente en la presente memoria.

El procedimiento preferido para la preparación de tales copolímeros es un procedimiento en fase gaseosa.

ES 2 285 220 T3

La presente invención también abarca un material de soporte de catalizador deshidratado caracterizado porque el material de soporte se ha tratado con al menos dos compuestos de organoaluminio diferentes antes de la adición de componentes catalíticos adicionales.

5 El procedimiento de la presente invención se ilustrará ahora mediante referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

10 *Abreviaturas usadas*

FAB trispentafluorofenilborano

TEA trietilaluminio

15 TiBA triisobutilaluminio

Activador iónico A $[N(H)Me(C_{18}H_{37})_2][B(C_6F_5)_3(p-OHC_6H_4)]$

20 Complejo A (t-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-dimetilsilanotitanio- η^4 -1,3-pentadieno.

Todas las etapas de preparación de catalizador se realizaron en una cámara de manipulación con guantes cargada con atmósfera inerte usando técnicas de Schlenk y canulación estándar.

25 Ejemplo 1

A 5 g de sílice Ineos ES70 (previamente calcinada a 500°C durante 5 horas bajo nitrógeno, volumen de poros 1,55 ml/g) se añadieron 2,04 ml de una solución en hexano de trietilaluminio (TEA), 0,98 mol/l (0,4 mmol de Al/g de sílice), seguido por la adición de 1,58 ml de una solución en hexano de TiBA, 0,95 mol/l (0,3 mmol de Al/g de sílice). La mezcla se dejó reaccionar durante 2 horas y a continuación se secó bajo vacío.

30 A 0,77 g de trispentafluorofenilborano (1,5 mmol) se añadieron 5 ml de tolueno. Se añadieron a continuación 1,53 ml de una solución de trietilaluminio en hexano, 1 mol/l, y la solución se agitó durante 30 minutos.

35 El trispentafluorofenilalano anterior se añadió a la sílice tratada con TEA-TiBA (en el volumen de poros) y a continuación se calentó a 85°C durante 2 horas, seguido por secado a la misma temperatura.

40 1,4 ml de solución de Complejo A en heptano (9,17% en peso) se añadieron a continuación lentamente (15 min) y se agitaron manualmente hasta que no eran visibles grumos. Después de 1 hora de mantenimiento el catalizador se secó a continuación bajo vacío.

$[Ti] = 66 \mu\text{mol/g}$ de catalizador final; $[Al] = 0,908 \text{ nmol/g}$ de catalizador final.

45 *Datos de polimerización*

Un autoclave de acero inoxidable termostático con doble camisa de 2,5 l se purgó con nitrógeno a 70°C durante al menos una hora. Pellas de PE previamente secadas bajo vacío a 80°C durante 12 horas se introdujeron y el reactor se purgó a continuación tres veces con nitrógeno (de 7 bar a presión atmosférica). ~0,13 g de sílice tratada con TEA (1,5 mmol de TEA/g) se añadieron bajo presión y se dejó que eliminaran las impurezas durante al menos 15 minutos bajo agitación. La fase gaseosa se compuso a continuación (adición de etileno, 1-hexeno e hidrógeno) y se inyectó una mezcla de catalizador soportado (~0,1 g) y sílice/TEA (~0,1 g). Se mantuvieron durante el proceso una presión constante de etileno y una relación de presión constante de etileno/comonómero. El proceso se terminó poniendo en comunicación con la atmósfera el reactor y a continuación purgando el reactor tres veces con nitrógeno. El polvo de PE producido durante el proceso se separó a continuación del lecho de semillas de PE mediante tamizado simple.

Condiciones típicas son como sigue:

60 200 g de pellas de PE como lecho

T = 70°C

PC2 = 6,5 Bar.

65 PC6/PC2 = 0,0048

SiO₂/TEA impregnados usados como eliminador

ES 2 285 220 T3

H₂ añadido durante la composición de la fase gaseosa: 150 ml

Cantidad de catalizador: 200 mg

5 Tiempo de polimerización = 60 min

Al final de la reacción de polimerización, se obtenía polímero producido separado del lecho de polímero mediante tamizado simple, que tenía las siguientes propiedades:

10	Actividad:	24 g/ghb
	MI (2,16 kg)	0,81 g/10 min
	Densidad	0,926 g/ml
15	Mn	19300 g/mol
	Mw	114125 g/mol
	Mw/Mn	5,9
	Resistencia en estado fundido (16 Mpa)	7,6 (cN)

20

Ejemplo 2

25 A 10 g de sílice Grace 948 (previamente calcinada a 250°C durante 5 horas bajo nitrógeno) se añadieron 7,8 ml de una solución en hexano de trietilaluminio (TEA), 1,027 mol/l, (0,8 mmol de Al/g de sílice), seguido por la adición de 8,4 ml de una solución en hexano de triisobutilaluminio (TiBA), 0,952 mol/l (0,8 mmol de Al/g de sílice). La mezcla se dejó reaccionar durante 2 horas y a continuación la sílice se decantó, se lavó tres veces y se secó bajo vacío.

30 [A1] = 1,35 mmol/g (medida ICP).

35 1,48 ml de una solución de activador iónico A (11,1% en peso en tolueno) se hicieron reaccionar con 0,25 ml de TEA en tolueno (0,25 mol/l) (relación molar AUB = 0,5). 4 g de la sílice pasivada anterior se impregnaron lentamente (15 min) con la solución de activador iónico y se agitaron manualmente hasta que no eran visibles grumos, seguido por 30 min de mantenimiento.

40 70 ml de solución de Complejo A en heptano (9,17% en peso) se añadieron a continuación lentamente (15 min) y se agitaron manualmente hasta que no eran visibles grumos, seguido por 30 min de mantenimiento. Se añadieron a continuación 10 ml de hexano y la suspensión se agitó durante 15 minutos. El catalizador se lavó tres veces con 20 ml de esencia y a continuación se secó bajo vacío.

45 [Ti] = 31 µmol/g; [A1] = 1,28 mmol/g.

Datos de polimerización

Se usó el mismo procedimiento que se describe anteriormente para el Ejemplo 1.

50

Condiciones de proceso

116 g de pellas de PE como lecho

55 T = 70°C

PC2 = 6,5 Bar.

% en volumen de C6/PC2 = 0,74

60

SiO₂/TEA impregnados usados como eliminador

H₂ añadido durante la composición de la fase gaseosa: 50 ml

65 Cantidad de catalizador: 103 mg

Tiempo de polimerización = 90 min

ES 2 285 220 T3

Al final de la reacción de polimerización, el polímero producido (77 g) se separó del lecho de polímero mediante tamizado simple

5	Actividad:	88 g/ghb
	MI (2,16 kg)	1,02 g/10 min
	MI (21,6 kg)	25,02
	MFR	25
	Densidad	0,917 g/ml
10	Mn	37000 g/mol
	Mw	114000 g/mol
	Mw/Mn	3,1
	Resistencia en estado fundido (16 Mpa)	3,6 (cN)

Las características del producto se determinaron usando los siguientes procedimientos analíticos:

Caudal del fundido (2-16 kg)

20 El caudal del fundido (MFR) de los polímeros se midió bajo condiciones que están de acuerdo con los procedimientos ISO 1133 (1991) y BS 2782:PARTE 720A:197. Se registra el peso de polímero extruido a través de una boquilla de 2,095 mm de diámetro, a una temperatura de 190°C, durante un período de tiempo de 600 segundos y bajo una carga estándar de 2,16 kg.

25 *Caracterización de la Estructura Molecular*

Se han desarrollado diversas técnicas (por ejemplo ¹³NMR, GPC/LALLS, GPC/viscosidad intrínseca, GPC/viscosimetría en línea y energía de activación de flujo reológica, etc.) para indicar la presencia de ramificación de cadena larga en polímeros.

30 *Distribución de Pesos Moleculares (M_w/M_n)*

La distribución de pesos moleculares y los promedios asociados se determinaron mediante cromatografía de penetración en gel usando un Waters GPCV 2000. El software Millennium versión 3.05.01 suministrado por Waters se usó para el tratamiento de datos. El disolvente usado era 1,2,4-triclorobenceno a 150°C, estabilizado con BHT al 0,05%. El caudal nominal era 1 ml/min. Soluciones de una concentración de alrededor de 0,1% p/p se prepararon a 150°C durante 2 horas sobre un plato caliente y el volumen de inyección nominal se fijó a 217,5 ml. Se usaron 2 columnas Shodex AT806M/S y 1 Waters HT2 con un conteo de platos (en la semialtura) típicamente de 28.000. El sistema se calibró usando 12 patrones de poliestireno suministrados por Polymer Laboratories.

45 *La distribución de pesos moleculares aparente* y los promedios asociados, no corregidos para la ramificación de cadena larga, se determinaron usando solo el detector de refractómetro diferencial. El peso molecular de los patrones de Ps se convirtió en pesos moleculares de polietileno usando dos parámetros de Mark Houwink $K_{ps} = 1,75 \times 10^{-4}$ dl/g, $\alpha_{ps} = 0,67$, $K_{pe} = 4,1 \times 10^{-4}$ dl/g, $\alpha_{pe} = 0,706$ [Polymer Handbook, J. Bandrup y E.H. Immergut, 3ª Edición].

Esta calibración se ha verificado frente al polietileno certificado por NIST SRM1475, siendo los valores obtenidos 54.100 g/mol para M_w y 17.300 g/mol para M_n .

50 *Resistencia de la Masa Fundida*

La resistencia de la masa fundida del polímero se mide a 190°C, usando un reómetro de extensión Göttfert Rheotens junto con un reómetro capilar Rosand RH7. Esto se alcanza extruyendo el polímero a una presión constante (P) a través de una boquilla de 1,5 mm de diámetro y 30 mm de longitud, con un ángulo de entrada de 90°. Una vez que se selecciona una presión de extrusión dada, el pistón del reómetro capilar se trasladará a través de su cilindro de 15 mm de diámetro a una velocidad que es suficiente para mantener esa presión constante. La velocidad de cizallamiento nominal de la pared ($\dot{\gamma}$) para una presión de extrusión dada puede computarse a continuación para el polímero a la presión seleccionada usando el sistema de relaciones de presión constantes del reómetro.

60 El producto extruido se estira con un par de ruedas dentadas a una velocidad de aceleración (V). La aceleración varía de 0,12 a 1,2 cm/s² dependiendo de las propiedades de flujo del polímero bajo prueba. La fuerza de estiramiento (F) experimentada por el producto extruido se mide con un transductor y se registra en un registrador de diagramas junto con la velocidad de estiramiento. La fuerza máxima en la rotura se define como la resistencia en estado fundido (MS) a una presión de extrusión (P) constante o a su correspondiente velocidad de extrusión ($\dot{\gamma}$). Se seleccionan típicamente tres o cuatro presiones de extrusión (6, 8, 12, 16 MPa) para cada polímero dependiendo de sus propiedades de flujo. Para cada presión de extrusión, se realiza un mínimo de tres medidas de MS y se obtiene a continuación un valor de MS promedio.

ES 2 285 220 T3

La función derivada de la resistencia de la masa fundida dependiente de la presión de extrusión, $\delta(MS)/\delta(P)$, para cada polímero se computa a partir de la pendiente (mediante un ajuste lineal de mínimos cuadrados) de la gráfica de la MS promedio frente a la presión. La resistencia de la masa fundida media a una presión de extrusión de 16 MPa, MS (16 MPa), puede computarse a partir de la gráfica.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de composición catalítica soportado que comprende

- (a) un material de soporte deshidratado,
- (b) un compuesto de metal de transición, y
- (c) un activador,

caracterizado porque dicho material de soporte se ha pretratado con al menos dos compuestos de organoaluminio diferentes antes de ponerlo en contacto con cualquiera o ambos del compuesto de metal de transición o el activador.

2. Un sistema catalítico soportado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el soporte es un material sólido en partículas.

3. Un sistema catalítico soportado de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el soporte es sílice.

4. Un sistema catalítico soportado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos de organoaluminio son compuestos de trialquilaluminio.

5. Un sistema catalítico soportado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos de organoaluminio se ponen en contacto secuencialmente con el material de soporte.

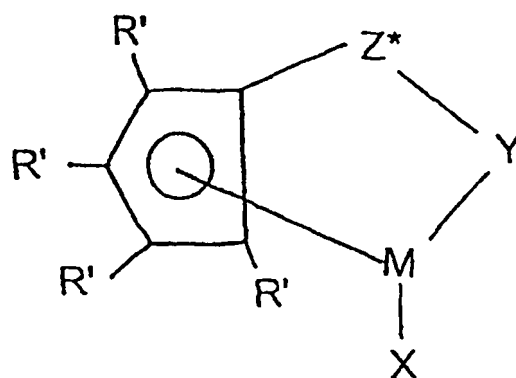
6. Un sistema catalítico soportado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de metal de transición es un metaloceno.

7. Un sistema catalítico soportado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el metaloceno tiene la fórmula:



en la que C_p es un grupo ciclopentadienilo simple o ciclopentadienilo sustituido opcionalmente unido covalentemente a M a través de un sustituyente, M es un metal del Grupo VIA unido de un modo de unión η^5 al grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, cada presencia de X es hidruro o un resto seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc., que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y opcionalmente un X junto con C_p forma un metalociclo con M y n depende de la valencia del metal.

8. Un sistema catalítico soportado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el metaloceno está representado por la fórmula general:



en la que:

R' en cada presencia se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y, opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) forman juntos un derivado divalente de los mismos conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

X es un grupo dieno unido por enlace η^4 neutro que tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno, que forma un complejo π con M ;

Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*,

M es titanio o circonio en el estado de oxidación formal + 2;

Z* es SiR*², CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, o

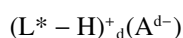
GeR*₂, en donde:

R* en cada presencia es independientemente hidrógeno o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos,

teniendo dicho R* hasta 10 átomos distintos de hidrógeno, y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno) o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema anular.

9. Un sistema catalítico soportado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el activador es un aluminóxano o un borato.

10. Un sistema catalítico soportado de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, en el que el activador tiene la fórmula:



en la que

L* es una base de Lewis neutra

(L*-H)⁺_d es un ácido de Bronsted

A^{d-} es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de d⁻ y

d es un número entero de 1 a 3.

11. Un sistema catalítico soportado de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el anión comprende un boro metálico.

12. Un sistema catalítico soportado de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el activador comprende un catión y un anión en donde el anión tiene al menos un substituyente que comprende un resto que tiene un hidrógeno activo.

13. Un sistema catalítico soportado que comprende

(a) un material de soporte deshidratado,

(b) un compuesto de metal de transición y

(c) un activador que comprende (i) un compuesto de organoaluminio y (ii) un compuesto de organoboro,

caracterizado porque dicho material de soporte se ha pretratado con al menos dos compuestos de organoaluminio diferentes antes de ponerlo en contacto con cualquiera o ambos del compuesto de metal de transición o el activador.

14. Un sistema catalítico soportado de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el activador comprende un compuesto de trialkilaluminio y un compuesto de triarilboro.

15. Un procedimiento para la polimerización de monómeros olefinicos seleccionados de (a) etileno, (b) propileno, (c) mezclas de etileno y propileno y (d) mezclas de (a), (b) o (c) con una o más de otras alfa-olefinas, dicho procedimiento realizado bajo condiciones de polimerización en presencia de un sistema catalítico soportado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

16. Un procedimiento para la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, dicho procedimiento realizado bajo condiciones de polimerización en presencia de un sistema catalítico de polimerización soportado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-14.

17. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 15 ó 16, en el que la α -olefina es 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno.

18. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, realizado en solución, suspensión o fase gaseosa.

19. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, realizado en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado.

ES 2 285 220 T3

20. Un procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno y alfa-olefinas, que tienen

(a) una resistencia de la masa fundida (16 Mpa) en el intervalo 3-12 cN y

(b) una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de > 2

comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto etileno y una o más alfa-olefinas en presencia de un sistema catalítico de metalloceno soportado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

21. Un material de soporte de catalizador deshidratado **caracterizado** porque dicho material de soporte se ha pretratado con al menos dos compuestos de organoaluminio diferentes antes de la adición de componentes catalíticos adicionales.