

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 948**

51 Int. Cl.:
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03013935 .6**
96 Fecha de presentación: **20.06.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1489110**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2004**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una composición de un catalizador para la polimerización de olefinas**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.04.2012

73 Titular/es:
BOREALIS POLYMERS OY
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:
Rekonen, Petri y
Leskinen, Pauli

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 377 948 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de una composición de un catalizador para la polimerización de olefinas

5 La presente invención, se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de un catalizador para la polimerización de olefinas, fluido, y almacenable, y al uso de la citada composición, para la polimerización de olefinas.

10 Antecedentes y trasfondo de la invención

Los sistemas catalizadores, los cuales son soluciones de uno o más componentes catalizadores (como por ejemplo, un compuesto de metal de transición y, opcionalmente, un cocatalizador), se conocen ya, en el sector, como sistemas de catalizadores, homogéneos. Los sistemas homogéneos, se utilizan como líquidos, en el proceso de polimerización. Tales tipos de sistemas, tienen, de una forma general, un actividad catalítica satisfactoria, pero, sus problema, reside en el hecho de que, el polímero de esta forma producido, tiene una reducida morfología (es decir que, el polímero de esta forma producido, es en forma de una pelusa o lanilla, la cual tiene un reducida densidad aparente). Como consecuencia de ello, la operación de los reactores de fase de suspensión y de fase de gas, utilizando un sistema de catalizador, homogéneo, provoca problemas en la práctica, como, por ejemplo, una obstrucción por suciedad, del reactor, el cual podría ocurrir.

20 En las publicaciones de patente internacionales WO 03 / 000 757 y WO 03 / 000 754 y la solicitud de patente europea EP 0 1660 238.5, del mismo solicitante, se han solucionado los problemas anteriormente mencionados, arriba, procediendo a introducir un nuevo procedimiento para la producción de componentes catalizadores de Ziegler – Natta (ZN) o de componentes catalizadores de sitio individual (SSC –[del inglés, Single-Site-catalizador]-), en el cual, el catalizador, se forma en una fase dispersada, que contiene la preponderancia o predominio de los compuestos reactivos, como una emulsión producida del tipo aceite en aceite y, subsiguientemente, procediendo a solidificar esta fase dispersada, por ejemplo, mediante calentamiento, para proporcionar el respectivo componente catalizador

30 El tamaño de partículas de las partículas del catalizador descritas en las aplicaciones anteriormente mencionadas, arriba, puede controlarse mediante el sitio de las gotitas de la fase dispersada, y pueden obtenerse partículas esféricas, con una distribución uniforme del tamaño de partícula.

35 Así, por lo tanto, estos componentes catalizadores, tienen una excelente morfología y una buena distribución del tamaño de partícula y, las partículas de polímero producidas mediante la utilización de estos catalizadores, tienen, también, unas buenas propiedades de morfología.

40 No obstante, los procedimientos para preparar los catalizadores descritos en las solicitudes anteriormente mencionadas, arriba, usualmente, requieren una etapa de lavado, seguido del lavado de los componentes catalizadores lavados. Después de la sedimentación y de la retirada del de los sólidos mediante aspiración, los sólidos lavados, se secan, por ejemplo, mediante la evaporación o rociado con nitrógeno, a elevadas temperaturas. Esta etapa de secado, puede revelar una significante desventaja, ya que, el rendimiento producido de la producción de catalizador, podría quedar reducido, mientras que, el catalizador, tiende a adherirse, en el secador del catalizador y, así, de este modo, podría perderse una parte significativa del catalizador. Adicionalmente, además, el rendimiento productivo de la producción de catalizador, podría también quedar reducido, ya que, podrían quedar porciones del catalizador, en el interior del reactor, después de la preparación. No hace falta mencionar el hecho de que, la etapa de secado, en tal tipo de procedimiento, es una etapa muy crítica, durante la cual se deteriorará la morfología del catalizador, es decir, la buena morfología de las partículas del catalizador obtenidas en el procedimiento de preparación, se destruirán, siempre, en cierta medida, durante la etapa de secado, lo cual, a su vez, tienen unos efectos no deseables, en el procedimiento de polimerización. Adicionalmente, además, la actividad del catalizador, puede reducirse mucho y, así, por lo tanto, además, la etapa de secado, necesita por supuesto un determinado tiempo, y provoca, con ello, unos costes adicionales. Todavía una desventaja, se refiere a las pérdidas de actividad de los catalizadores secados, durante el almacenaje de los catalizadores en cuestión.

55 Así, por lo tanto, se necesita el poder disponer de un procedimiento mejorado para preparar un componente catalizador, con objeto de incrementar el rendimiento productivo, para mantener o incluso mejorar la morfología del catalizador, y para por lo menos mantener o incluso incrementar la actividad catalítica, durante la totalidad del procedimiento de preparación. Adicionalmente, además, es necesario el poder disponer del procedimiento mejorado, con objeto de reducir el esfuerzo preparativo y el tiempo necesario, por un lado, y, por otro lado, para reducir los costes de producción para el catalizador y, finalmente, para reducir las pérdidas de actividad del catalizador, durante el almacenaje, y para reducir las dificultades, durante el transporte.

65 Los inventores, han encontrado, de una forma sorprendente, el hecho de que, cuando se prepara un componente catalizador para la polimerización de olefinas, mediante la utilización de un medio de aislamiento en forma de fluido, tal como un fluido parecido al aceite, puede evitarse la etapa de secado, para las partículas del catalizador, después del procedimiento de lavado, mediante lo cual, puede obtenerse un componente catalizador de polimerización de

olefinas, homogéneo, en forma de una suspensión en forma de fluido, la cual como tal, se encuentra lista para su uso.

El uso de aceites o de ceras, como por ejemplo, un soporte de catalizador, en un proceso de preparación de catalizadores, es ya conocido, en el arte anterior de la técnica especializada. No obstante, los citados aceites o ceras, deben ser muy viscosos, y se utilizan para convertir, en mucho más fácil, la introducción o alimentación del catalizador, en el proceso de polimerización. El catalizador, en sí mismo, se produce en concordancia con procedimiento usual, es decir que, los procesos, comprenden, siempre, la etapa de secado, la cual, ahora, en este caso, en concordancia con la presente invención, puede evitarse.

Otros usos de aceites, son los que se describen, por ejemplo, la patente estadounidense US 5.641.721, la cual da a conocer un procedimiento, en el cual se utiliza un aceite viscoso o una cera, en un procedimiento, en donde, se procede a pre-polimerizar una composición procatalizadora, soportada, con un monómero, en una sustancia viscosa, para producir una composición catalizadora cerosa, pre-polimerizada, soportada. En concordancia con un importante objeto de citada solicitud, la viscosidad del medio (aceite o cera), debe ser tan alta que pueda evitarse el efecto negativo de sedimentación. Adicionalmente, además, en la patente europea EP 0 083 074, se utiliza un aceite, para formar dispersiones o emulsiones de composiciones catalizadoras líquidas.

No obstante, ninguna de las citadas referencias, trata del uso de un medio en forma de fluido, para el aislamiento de catalizadores de Ziegler – Natta o catalizadores de sitio individual, preparados mediante un procedimiento de emulsión, sin utilizar ningún soporte externo, en el tratamiento subsiguiente, para partículas de catalizador preparadas, después de la etapa de lavado, y para mejorar las propiedades del catalizador, y sus procesos de preparación. Ninguna de las referencias citadas anteriormente, arriba, da a conocer un procedimiento, en donde, el medio de aislamiento, en forma de fluido, sea parte del procedimiento de preparación del catalizador, en cuyo procedimiento, no sea necesario el aislar el catalizador, como catalizador en forma de materia en polvo, seca, o producto catalizador. Esto significa el hecho de que puede evitarse, la crítica etapa de secado, la cual tiene muchos efectos negativos en las propiedades del catalizador. Adicionalmente, además, como contraste al arte correspondiente a la técnica anterior, la sedimentación de las partículas de catalizador preparadas, no provoca ningún daño, en la presente invención, y ésta podría incluso ser deseable.

Los detalles de la presente invención, se discutirán ahora, abajo, a continuación, de una forma más precisa.

Descripción de la invención

La invención, se basa en el hecho de que, para un sistema catalizador homogéneo que contenga un compuesto organometálico de un metal de transición, el cual pueda convertirse, de una forma controlada, en partículas de catalizador uniformes, sólidas, procediendo a formar, en primer lugar, un sistema de emulsión de dos fases, líquido / líquido, la cual comprenda, como la fase dispersada, la citada solución de sistema de catalizador homogéneo, y como la fase continua, un disolvente no miscible con ésta y, a continuación, procediendo a solidificar las citadas gotitas dispersadas, para formar las partículas sólidas, que comprenden el citado catalizador, en donde, pueda evitarse la etapa de secado de los componentes del catalizador, mediante la utilización de un medio de aislamiento, en forma de fluido, como por ejemplo, un aceite, o una mezcla de hidrocarburos, para recoger las partículas del catalizador. El aislamiento del catalizador, mediante la puesta en suspensión de las partículas de catalizador, no secadas, en el citado medio de aislamiento, en forma de fluido, conduce a una morfología mejorada y a un compasión de producto consistente, así como a un tiempo de preparación más corto, y a costos de preparación más bajos, debido al hecho de que, la etapa de secado, se elimina totalmente. Adicionalmente, además, el presente procedimiento, permite la simplificación del procedimiento de lavado, es decir que, se requieren menos etapas de lavado, con menos medio de lavado. Es también posible, el hecho de que, el lavado de las partículas del catalizador, puedan realizarse, por lo menos parcialmente, con el mismo medio en forma de fluido que se utiliza como medio de aislamiento.

Se ha encontrado, también, se una forma inesperada, el hecho de que, el uso de un medio de aislamiento en forma de fluido, simplifica el aislamiento del catalizador, lo cual conduce a rendimientos productivos incrementados, y a unas propiedades mejoradas del catalizador.

Usualmente, las partículas del catalizador, se secan de una forma que es conocida en arte especializado de la técnica, con objeto de eliminar cualquier disolvente que se encuentre presente en las partículas, antes de su uso, en la etapa de polimerización. Este procedimiento de secado, puede realizarse mediante evaporación o mediante rociado con nitrógeno, a elevadas temperaturas, en un recipiente de secado separado. Cuando se utiliza la citada etapa de secado del arte anterior de la técnica especializada, el rendimiento productivo, a menudo, se reduce, ya que, una cantidad notable del catalizador, se deja en el interior del reactor, después de la preparación y, así, de este modo, el catalizador, tiende también a adherirse, en secador del catalizador. Así, por lo tanto, se pierde una considerable cantidad de catalizador, lo cual puede evitarse completamente, mediante el procedimiento inventivo aquí presentado.

Adicionalmente, además, un beneficio práctico de la invención, reside en el hecho de que, mediante la utilización de un medio de aislamiento en forma de fluido, y debido a mezcla de aceite / catalizador obtenida, el catalizador, puede transportarse fácilmente, como la clase de transporte de aceites. Debería mencionarse, adicionalmente, además, el hecho de que, la sedimentación de las partículas del catalizador, en el medio de aislamiento en forma de fluido, por ejemplo, durante el almacenaje y / o transporte, no conduce a ningún deterioro de las propiedades y morfología del catalizador.

Así, por lo tanto, la presente invención, proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de un catalizador para la polimerización de olefinas, del tipo Ziegler – Natta o de sitio individual, en forma de fluido, almacenable, sin utilizar ningún soporte externo, comprendiendo, el citado catalizador, un compuesto organometálico de un metal de transición del grupo 3 a 10, de la Tabla Periódica de Los Elementos (IUPAC), o de un actínido o lantánido, comprendiendo, el citado procedimiento

(a) la formación de un sistema de emulsión del tipo líquido / líquido, el cual contiene una solución homogénea de por lo menos un componente catalizador, dispersándose, la citadas solución, en un disolvente no miscible con ésta, y formando la fase dispersada del sistema de emulsión del tipo líquido / líquido,

(b) la solidificación de las citadas gotitas dispersadas, para formar partículas de catalizador, sólidas, que tienen un rango de tamaño predeterminado,

(c) la eliminación del disolvente no miscible, de la mezcla de reacción, con objeto de obtener las citadas partículas de catalizador;

(d) la adición del medio de aislamiento, en forma de fluido, a las partículas de catalizador, sólidas, siendo inerte, el citado medio de aislamiento, con respecto a las partículas de catalizador, y bajo las condiciones de la polimerización de olefinas, y siendo éste, un líquido orgánico, seleccionado de entre aceite, petrolatum (vaselina), o un mezcla de aceites hidrocarburos, que tienen una viscosidad por debajo de los 500 cSt (40°C), y la agitación de la mezcla, con objeto de obtener una composición de catalizador para la polimerización de olefinas, en forma de fluido, que sea susceptible de poderse almacenar.

El término “componente catalizador”, tal y como se utiliza aquí, en este documento”, incluye, adicionalmente al citado compuesto de metal de transición, también, a cualquier (cualesquiera) catalizador(es) adicional(es) (como, por ejemplo, compuestos de metales de transición, adicionales), y / o activadores y / o secuestrantes de venenos y / o cualquier (cualesquiera) producto(s) de reacción de (un) compuesto(s) de transición, y (un) catalizador(es). Así, de este modo, el catalizador, puede formarse, in situ, a partir de componentes catalizadores, en la citada solución, de una forma que sea conocida en el arte especializado de técnica.

La presente invención, es apropiada para la preparación de composiciones de catalizadores de Ziegler – Natta (ZN) ó de catalizadores de sitio individual (SSC), para la polimerización de α -olefinas que tengan de 2 a 10 átomos de carbono, especialmente, para la polimerización de propileno o de etileno, opcionalmente, con co-monómeros.

Un procedimiento preferido para la producción de un componente catalizador ZN para la polimerización de olefinas, en forma de partículas, que tengan un rango de tamaño predeterminado, comprende la preparación de una solución de un complejo de un metal Gp 2, y un donante de electrones, procediendo a hacer reaccionar un compuesto del citado metal, con el citado donante de electrones o un precursor de éste, en un medio orgánico de reacción, líquido; hacer reaccionar el citado complejo, en solución, con un compuesto de un metal de transición, para producir una emulsión de la fase dispersada, del cual contiene más de un 50 % molar del metal Gp 2, en el citado complejo; el mantenimiento de la partículas de la citada fase dispersada, dentro del rango de tamaño de partícula, correspondiente a un valor que va desde 5 a 200 μm , mediante agitación, en presencia de un estabilizador de la emulsión, y la solidificación de las citadas partículas; y la recuperación, opcionalmente, mediante el lavado de dichas partículas, para obtener el citado componente catalizador. Las citadas partículas del catalizador de ZN, a continuación, pueden ponerse en suspensión, en el citado medio de aislamiento. En un procedimiento preferido, se procede a añadir un agente de minimización de la turbulencia (TMA – [del inglés, turbulence minimising agent]-), en la mezcla de reacción, antes de que solidifiquen las gotitas, lo cual conduce a una formación del grano, mucho más uniforme, debido a la minimización de las turbulencias, en la mezcla de reacción.

De una forma mayormente probable, la energía del mezclado, se distribuye, de una forma mejor, en la emulsión, cuando se utiliza el TMA (agente de minimización de la turbulencia). Adicionalmente, además, una interacción del TMA, con la superficie del grano, que conduce a una limitación del tamaño del grano es, probablemente, un mecanismo del citado TMA.

Mezcla de reacción, significa, aquí, en este documento, a la mezcla que va desde la solución del medio de reacción líquido, orgánico, inicial, y que continúa con la solución de complejo, hasta la emulsión, antes de la solidificación de las partículas de la fase dispersada de la emulsión. De una forma preferible, se procede a añadir TMA, a la mezcla de reacción, cuando se forma la emulsión. Los experimentos de los inventores, han mostrado el hecho de que, el TMA, debe añadirse, a la mezcla de reacción, en cualquier caso, antes de que se inicie la solidificación de las gotitas, con objeto de asegurar hehecho de que se obtenga una distribución del tamaño de partículas, bastante uniforme.

El citado agente TMA (agente de minimización de la turbulencia), tiene que ser inerte, bajo las condiciones de reacción, y tiene que ser soluble, en la mezcla de reacción, bajo las condiciones de reacción, lo cual significa el hecho de que, de que una forma preferible, los polímeros sin grupos polares, son los que se prefieren.

5 Correspondientemente en concordancia, el citado TMA, o mezclas de éste, es (son) el (las) que se prefiere(n), como los polímeros que tienen cadenas estructurales de carbono, alifáticas, lineales, las cuales pueden ser ramificadas con cadenas laterales, cortas, únicamente con objeto de servir para las condiciones de un flujo uniforme, cuando se procede a la agitación. El citado TMA, se selecciona, de una forma particularmente preferible, de entre los polímeros de α -olefinas, que tienen un alto peso molecular MW de aproximadamente $1 - 40 \times 10^6$, ó
10 mezclas de éstos. Se prefieren, de una forma especial, los polímeros de monómeros de α -olefina, con 6 a 10 átomos de carbono, siendo, el mayormente, preferible, el polideceno.

En mayor detalle, el agente minimizante de la turbulencia, se selecciona, de una forma preferible, de entre el grupo consistente en poliolefinas (C_6-C_{20}), ó mezclas de éstas y, de una forma más preferible, éste se selecciona de entre el poliocteno, el polinoneno, el polideceno, el poliundeceno, o el polidodeceno, o mezclas de éstos, que tengan un peso molecular, y una estructura general de la cadena, que se corresponda con la forma que se ha definido anteriormente, arriba.

De una forma usual, el citado agente minimizante de la turbulencia, puede añadirse, en cualquier etapa del proceso, antes de que se inicie la formación de la partícula, a saber, usualmente, antes de la solidificación de la emulsión, o como muy tarde, en último lugar, antes de la solidificación de la emulsión, y éste se añade a la emulsión, en una cantidad correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 hasta 1.000 ppm, de una forma preferible, en una cantidad que va desde 5 hasta 100 ppm, y de una forma más preferible, en una cantidad que va desde 5 hasta 50 ppm, en base al peso total de la mezcla de reacción.

Para las citadas partículas de catalizador de ZN, el compuesto de un metal de transición, de una forma preferible, es un compuesto de un metal del grupo 4. El metal del grupo 4, de una forma preferible, es titanio, y su compuesto, para hacerlo reaccionar con el complejo de un Gp 442, de una forma preferible, es un haluro. En una forma adicional de presentación de la invención, un compuesto de metal de transición, utilizado en el procedimiento, puede también contener ligandos orgánicos, típicamente utilizados en el sector, conocidos como catalizadores de sitio individual. Es todavía otra forma de presentación adicional de la presente invención, un compuesto de un metal de transición, puede también seleccionarse de entre los metales del grupo 5, los metales del grupo 6, Cu, Fe, Co, Ni y / ó Pd. El complejo de metal del grupo 2, de una forma preferible, es un complejo de magnesio. El procedimiento de la presente invención, se prefiere, de una forma particular, para un procedimiento para la preparación de un catalizador del tipo Ziegler Natta.

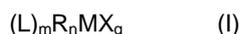
Una forma preferida de presentación de la presente invención, hace uso de un procedimiento para la producción de catalizadores del tipo Ziegler – Natta, en forma de partículas, que tienen un rango predeterminado del tamaño de partícula, el cual comprende:
40 la preparación de un complejo de magnesio, procediendo a hacer reaccionar un compuesto de alcoxi-magnesio, y un donante de electrones, o precursor de éste, en un medio de reacción líquido, aromático C_6-C_{10} ;
hacer reaccionar el citado complejo de magnesio, con un compuesto de por lo menos un metal Gp 4, cuatrivalente, a una temperatura mayor de $10^\circ C$ y menor de $60^\circ C$, pa ra producir una densa emulsión de una fase dispersada en aceite, insoluble en $TiCl_4$ /tolueno, que tiene un factor de relación molar Gp4/Mg correspondiente a un valor
45 comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,1 hasta 10, en una fase dispersada en aceite, que tiene que tiene un factor de relación molar Gp4/Mg correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10 hasta 100;
manteniendo las gotitas de la citada fase dispersada, dentro de un rango de tamaño correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 5 hasta 200 μm , mediante agitación, en presencia de
50 estabilizador de la emulsión, y añadiendo un agente de minimización de la turbulencia (TMA), al mismo tiempo que, simultáneamente, se calienta la emulsión, para solidificar las citadas gotitas;
y recuperar, opcionalmente, lavar, y
poner en suspensión, las partículas solidificadas, con el medio de aislamiento en forma de fluido, con objeto de obtener el citado componente catalizador de polimerización de olefinas, en forma de fluido.

De una forma más general, el componente del tipo Ziegler Natta, en forma de partículas que tienen un rango de tamaño predeterminado, se preparara como una solución de un complejo de magnesio, y un donante de electrones, en un medio de reacción líquido, aromático, C_6 a C_{10} , ó una mezcla hidrocarburos aromáticos C_6 a C_{10} , e hidrocarburos alifáticos C_5 a C_9 , procediendo a hacer reaccionar éste, con un compuesto de por lo menos un metal del Grupo 4, cuatrivalente, para producir una emulsión, y solidificar las partículas formadas de la fase dispersada, mediante calentamiento.

En otra forma de presentación, la presente invención, se también apropiadas para la preparación de componente catalizador de polimerización de olefinas, en forma de fluido, que comprende partículas de SSC (catalizador de sitio individual).

El citado componente catalizador del SSC, incluye cualquier compuesto de metalloceno, o no de metalloceno, de un metal de transición, el cual porta por lo menos un ligando (de coordinación) orgánico, y exhibe la actividad catalítica, solo, o conjuntamente con un cocatalizador. Los compuestos de metales de transición, se conocen bien, en el arte especializado de la técnica y, la presente invención, cubre, por ejemplo, a compuestos de metales del grupo 3 a 10, como por ejemplo, del grupo 3 a 7, ó del grupo 3 a 6, tal como los del grupo 4 a 6, de la Tabla Periódica de los Elementos (IUPAC, Nomenclatura de la química inorgánica, 1989), así como los lantánidos y los actínidos.

Correspondientemente en concordancia, el citado compuesto orgánico de metal de transición, puede tener la siguiente fórmula I:



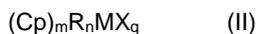
en donde, M, es un metal de transición, de la forma que se ha definido anteriormente, arriba, y cada X es, de una forma independiente, un ligando aniónico, monovalente, tal como un ligando σ , cada L es, de una forma independiente, un ligando orgánico, el cual se coordina a M, R es un grupo de puente que une dos ligandos L, m es 1, 2 ó 3, n es 0, 1 ó 2, de una forma preferible, 0 ó 1, q es 1, 2 ó 3, y m+q, es igual a la valencia del metal.

En una definición más preferida, cada L es, de una forma independiente, (a) un ciclopentadieno sustituido o insustituido, o un derivativo mono-, bi- ó multifusionado, de un ciclopentadieno, el cual, de una forma opcional, porta sustituyentes adicionales y / o uno o más hetero-anillos procedentes del grupo 13 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos (IUPAC); ó (b) un ligando η^1 a η^4 ó η^6 , acíclico, compuesto de átomos procedentes de los grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos, y en el cual, el ligando de cadena abierta, puede encontrarse fusionado con uno o dos, de una forma preferible, dos anillos aromáticos o no aromáticos y / o porta sustituyentes adicionales; ó (c) un ligando cíclico σ , η^1 a η^4 ó η^6 , mono-, bi-, ó multidentado, compuesto de sistemas de anillo mono-, bi- ó multicíclicos, seleccionados de entre el grupo consistente en sistemas de anillo aromáticos, o no aromáticos, o parcialmente saturados, y que contiene átomos de anillos de carbono y, de una forma opcional, uno o más heteroátomos, seleccionados de entre el grupo 15 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos.

Mediante "ligando σ ", se pretende dar a entender un grupo unido al metal, en uno o más lugares, vía un enlace sigma.

En concordancia con una forma de presentación de las partículas de SSC, preferidas, aquí, en este documento, el citado compuesto de metal de transición, (I), es un grupo de compuestos conocido como metalícenos. Los citados metalícenos, portan por lo menos un ligando orgánicos, generalmente, 1, 2 ó 3, como por ejemplo, 1 ó 2, el cual se encuentra η -unido, al metal, por ejemplo, un ligando η^{2-6} , tal como un ligando η^5 . De una forma preferible, un metalloceno, es un metal de transición del grupo 4 a 6, de una forma apropiada, titanoceno, zirconoceno, o hafnoceno, el cual contiene, por lo menos un ligando η^5 , el cual es, por ejemplo, un ciclopentadienilo opcionalmente sustituido, un idéeno opcionalmente sustituido, un tetrahidroindenilo, opcionalmente sustituido, o un fluorenilo, opcionalmente sustituido.

El compuesto de metalloceno, puede tener la fórmula II



en donde, cada Cp es, de una forma independiente, un ligando homo- ó heterociclopentadienilo, insustituido o sustituido y / o fusionado, como por ejemplo, ciclopentadienilo sustituido o insustituido, indenilo sustituido o insustituido, o fluorenilo sustituido o insustituido; seleccionándose, el (los) un(o) (o más) sustituyente(s) opcional(es), de una forma preferible, de entre el grupo consistente en halógeno, hidrocarbilo (como por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀, ó arilalquilo C₇-C₂₀), el cual contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en la porción del anillo, heteroarilo C₆-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, -SiR³₃, -OSiR³₃, -SRⁿ, -PRⁿ₂ ó -NRⁿ₂, cada Rⁿ es, de una forma independiente la una con respecto a la otra, un hidrógeno ó hidrocarbilo, como por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, ó arilo C₆-C₂₀; ó, por ejemplo, en el caso de -NRⁿ₂, los dos sustituyentes Rⁿ, pueden formar un anillo, como por ejemplo, un anillo de cinco o de seis miembros, conjuntamente con el átomo de nitrógeno, al cual se encuentran éstos unidos; Cp, de una forma preferible, es ciclopentadienilo, indenilo, tetraindenilo ó fluorenilo, opcionalmente sustituido, tal y como se ha definido anteriormente, arriba, y puede portar, adicionalmente, un anillo fusionado de 3 a 7 átomos, como por ejemplo, de 4, 5 ó de 6 átomos, anillo éste, el cual puede ser aromático o parcialmente saturado;

R, es un puente de 1 – 7 átomos, como por ejemplo, de 1 – 4 átomos de C y 0 – 4 átomos de carbono, en donde, el (los) heteroátomo(s), puede(n) ser átomos de Si, Ge, y / u O, en donde, cada uno de los átomos del puente, pueden portar sustituyentes, de una forma independiente, tales como los consistentes en sustituyentes alquilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, tri(alquil C₁-C₂₀)siloxi, ó arilo C₁-C₂₀; o un puente de 1 – 3 heteroátomos, tal como uno o dos heteroátomos, tal como (un) átomo(s) de silicio, germanio y / u oxígeno, como por ejemplo, -SiR¹₂, en donde, R¹ es, de una forma independiente, un residuo alquilo C₁-C₂₀, arilo C₁-C₂₀, ó tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, tal como trimetilsililo.

M, es un metal de transición del grupo 4 a 6, tal como un grupo 4, como por ejemplo, Ti, Zr ó Hf;

5 cada X es, de una forma independiente, un ligando σ , tal como H, alquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alqueniilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₂-C₁₂, arilo C₆-C₂₀, ariloxi C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, arilalqueniilo C₁-C₂₀, -SR³, -PR³, -SiR³, -OSiR³ ó -NR²; cada Rⁿ es, de una forma independiente, hidrógeno ó hidrocarbilo, como por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alqueniilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, ó arilo C₆-C₂₀; ó, por ejemplo, en el caso de -NR², los dos sustituyentes Rⁿ, pueden formar un anillo, como por ejemplo, un anillo de cinco o de seis miembros, conjuntamente con el átomo de nitrógeno, al cual se encuentran éstos unidos;

10 cada una de las porciones de anillo anteriormente mencionadas, arriba, solas, o como parte de una porción, como un sustituyente para Cp, X, Rⁿ, ó R¹, pueden adicionalmente encontrarse sustituidas, por ejemplo, con alquilo C₁-C₂₀, el cual puede contener átomos de Si y / u O; y

15 n es 0 ó 1; m es 1, 2 ó 3, como por ejemplo, 1 ó 2; q es 1, 2 ó 3, como por ejemplo, 2 ó 3; m+q, es igual a la valencia de M.

20 En un subgrupo del compuesto de la fórmula (II), cada Cp, de una forma independiente, porta uno o más sustituyentes seleccionados de entre alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ (en donde, el anillo de arilo, solo, o como parte de un porción adicional, puede encontrarse adicionalmente sustituido, tal y como se indica anteriormente, arriba), -ORSiR³, en donde, Rⁿ, es tal y como se ha indicado anteriormente, arriba, de una forma preferible, alquilo C₁-C₂₀; X, es H, halógeno, alquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, arilalqueniilo C₇-C₂₀, ó -NR², tal y como se ha definido anteriormente, arriba, como por ejemplo -(alquilo C₁-C₂₀)₂; R, es un metileno, etileno, ó un puente de sililo, en donde, el sililo, puede encontrarse sustituido de la forma que se ha definido anteriormente, arriba, como por ejemplo, un puente dimetilsililo, metilfenilsililo, ó trimetilsililmetilsililo; n es 0 ó 1; m es 2 y q es dos. De una forma preferible, Rⁿ, es distinta de hidrógeno.

25 Un subgrupo específico, incluye a los bien conocidos metalocenos de Zr, Hf y Ti, con uno o dos ligandos η^5 , como por ejemplo, dos ligandos η^5 , los cuales pueden ser ligandos de ciclopentadieniilo, puenteados o no puenteados, opcionalmente sustituidos con, por ejemplo, siloxi, alquilo y / o arilo, de la forma que se definido anteriormente, arriba, como por ejemplo, en las posiciones 2, 3, 4 y / o 7. Como ejemplos específicos, pueden mencionarse a título de ejemplo, los diahalogenuros de bis(alquilciclopentadienil)Zr, (ó Ti ó Hf), tal como el bis(n-butilciclopentadienil)ZrCl₂ y el bis(n-butilciclopentadienil)HfCl₂, véase a por ejemplo, la solicitud de patente europea EP - A - 129 368. Los ejemplos de compuestos, en donde, el átomo de metal porta un ligando -NR², se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos de solicitud de patente internacional WO- A - 9 856 831 y WO - A - 0 034 341. Otros metalocenos adicionales, son los que se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP - A - 2 601 130. Como ejemplos adicionales de metalocenos susceptibles de poderse utilizar, pueden citarse los que pueden también encontrarse, por ejemplo, en los documentos de solicitud de patente internacional WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, y WO-A-00/34341, y en los documentos de solicitud de patente europea EP-A-423101 y EP-A-537130, así como en el trabajo de V.C. Gibson et al., publicado en Angew. Chem. Int. Ed., engl., volumen 38, 1999, páginas 428-447.

40 De una forma alternativa, en un subgrupo adicional de los compuestos de metaloceno, el metal, porta un grupo Cp, tal y como se ha definido anteriormente, arriba, y, adicionalmente, un ligando η^1 ó η^2 , en donde, los citados ligandos, pueden encontrarse puenteados, o no, el uno con el otro. Este subgrupo, incluye los denominados "compuestos de escorpionato" (con una geometría restringida), en la cual, el metal, se encuentra complejado con un ligando η^5 , puenteadado a un ligando η^1 ó η^2 , de una forma preferible, un ligando η^1 (como por ejemplo, enlazado a σ), por ejemplo, un complejo de metal de un grupo Cp, tal y como se ha definido anteriormente, arriba, un grupo ciclopentadieniilo, el cual porta, vía un miembro de puente, un grupo acíclico o alicíclico, el cual contiene por lo menos un heteroátomo, como por ejemplo, -NR², de la forma que se ha definido anteriormente, arriba,. Tales tipos de componentes, se describen, por ejemplo, en el documento de solicitud de patente internacional WO - A - 9613529.

55 Cualquier residuo alquilo, alqueniilo ó alquinilo, al que se ha hecho referencia anteriormente, arriba, solo, o como parte de una porción, puede ser lineal o ramificado, y éste contiene, de una forma preferible, hasta 9 átomos de carbono, como por ejemplo, hasta 6 átomos de carbono. Arilo es, de una forma preferible, fenilo o naftaleno. Halógeno, significa F, Cl, Br ó I, de una forma preferible, Cl.

Los citados metalocenos (II) y su preparación, son bien conocidos, en el arte especializado de la técnica.

60 En concordancia con una forma de presentación de las partículas de SSC (catalizador de sitio individual) que se prefieren aquí, se conoce otro subgrupo de compuestos de metales de organotransición de la fórmula I, susceptibles de poderse utilizar en la presente invención, conociéndose, este subgrupo de compuestos, como no metalocenos, en donde, el metal de transición (de una forma preferible, un metal de transición del grupo 4 ó 6, de una forma apropiada, Ti, Zr ó Hf), tiene un ligando de coordinación distinto del ligando de ciclopentadieniilo.

65 El término "no metaloceno", significa, aquí, en este documento, compuestos los cuales portan ligandos de no metaloceno, o derivados condenados o fusionados de éstos, sino uno o más ligandos de no ciclopentadieniilo

consistentes en ligandos, bi-ligandos, o ligandos multidentados η ó σ . Tales tipos de ligandos, pueden elegirse, por ejemplo, de entre (a) ligandos acíclicos, η^1 a η^4 , ó η^6 , compuestos por átomos del tipo del grupo 13 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos (IUPAC), como por ejemplo, un ligando acíclico pentadienilo, en donde, la cadena, consiste en átomos de carbono y, opcionalmente, uno o más heteroátomos de los grupos 13 a 16 (IUPAC), y en el cual, el ligando de cadena abierta, puede encontrarse fusionado con uno o dos, de una forma preferible, dos anillos aromáticos o no aromáticos y / o porta sustituyentes adicionales (véanse, a título de ejemplo, los documentos de patente internacional WO 01 70395, WO 97 10248 y WO 99 41290), ó (b) ligandos cíclicos mono-, bi- ó multidentados, σ , η^1 a η^4 , ó η^6 , compuestos por sistemas de anillo o mono-, bi- ó multicíclicos, como por ejemplo, sistemas de anillo, no aromáticos o parcialmente insaturados, que contienen átomos de carbono en el anillo y, opcionalmente, uno o más heteroátomos, seleccionados de entre el tipo del grupo 15 ó 16 de la Tabla Periódica de los Elementos (IUPAC)(véase, por ejemplo, el documento de patente internacional WO 99 10353). Los sistemas de anillo bi- ó multidentados, incluyen, también, sistemas de anillo, en donde, cada anillo, se encuentra unido, vía un grupo de puente, como por ejemplo, vía un átomo de los grupos 15 ó 16 de la Tabla Periódica de los Elementos, como por ejemplo, N, O ó S, al átomo de metal de transición. Como ejemplos de tales tipos de compuestos, cabe citar los complejos de metales de transición con ligandos cíclicos o acíclicos, alifáticos o aromáticos, como por ejemplo, tales como los que se describen en la anterior solicitud de patente del solicitante, correspondiente a la solicitud de patente internacional WO – A – 9910353, ó en la revisión de V.C. Gibson et al., publicada en Angew. Chem. Int. Ed., engl., volumen 38, 1999, páginas 428-447, ó con ligandos a base de oxígeno, tales como los consistentes en complejos de metales del grupo 5, que portan ligandos de alcóxidos bidentados, cíclicos o acíclicos, alifáticos o aromáticos, (véase, por ejemplo, la revisión de Gibson et al., citada anteriormente, arriba). Otros ejemplos específicos adicionales de ligandos no η^5 , son las amidas, la amida-difosfano, tal como triazabicycloalquenilo, alilo, beta-dicetamato y arilóxido.

Debería tomarse debida nota en cuanto al hecho de que, la diversidad de los compuestos de metales de transición contenidos en las citadas partículas de catalizador, no afecta a la capacidad de aplicación de los procedimientos de la invención, cuyas medidas esenciales de la forma de las partículas, permanecen no afectadas, mediante el contenido particular de las partículas a las cuales se les va a dar forma, y que se van a suspender en el medio de aislamiento en forma de fluido.

En la preparación del catalizador, el medio de reacción utilizado como disolvente, puede emplearse para formar la solución del (de los) componente(s) del catalizador. Tal tipo de disolvente, se elige de tal forma que, éste, disuelva el (los) citado(s) componente(s). El disolvente, puede ser, de una forma preferible, un disolvente orgánico, tal como el que se utiliza en el sector, el cual comprende un hidrocarburo, opcionalmente sustituido, tal como un hidrocarburo alifático, alicíclico ó aromático, lineal o ramificado, tal como un alcano o alqueno, lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático, y / o un halógeno que contiene un hidrocarburo o mezcla de éstos. Los ejemplos de hidrocarburos aromáticos, son el tolueno, el benceno, el etilbenceno, el propilbenceno, el butilbenceno, y el xileno. El tolueno, es un disolvente preferido. La solución, puede comprender uno o más disolventes.

En otra forma de presentación, el disolvente, consiste, parcialmente o completamente, en un monómero líquido, como por ejemplo, un monómero de olefina, diseñado para ser polimerizado en una etapa de inmovilización de "prepolimerización".

En todavía otra forma de presentación, el citado disolvente que forma la fase continua, es un disolvente inerte, e incluye disolventes orgánicos halogenados, de una forma particular, disolventes orgánicos fluorados, de una forma preferible, disolventes orgánicos semi-perfluorados altamente fluorados o perfluorados y derivados funcionalizados de éstos, lo cual significa el hecho de que, los citados disolventes, pueden contener otros grupos funcionales y / o halógenos adicionales, tal como cloro.

Los ejemplos de los disolventes anteriormente mencionados, arriba, son los hidrocarburos altamente fluorados o perfluorados tales como (a) hidrocarburos, tales como los alcanos, alquenos y cicloalcanos, (b) éteres, como por ejemplo, los éteres perfluorados y (c), las aminas, de una forma particular, las aminas terciarias, y los derivados funcionalizados de éstas. Se prefieren los hidrocarburos perfluorados de, por ejemplo, C_3 - C_{30} , tal como C_4 - C_{10} . Los ejemplos específicos de perfluoroalcanos y perfluorocicloalcanos apropiados, incluyen al perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano y perfluoro(metilciclohexano). Los hidrocarburos semi-fluorados, se refieren, de una forma particular, a los n-alcanos semifluorados, tal como el perfluoroalquil-alcano.

Los "hidrocarburos semi-fluorados", incluyen, también, a hidrocarburos tales, en donde se alternan bloques de $-C-F$ y de $-C-H$. "Altamente fluorado", significa el hecho de que, la mayoría de las unidades $-C-H$, se encuentran reemplazadas con unidades $-C-F$. "Pefluorado", significa el hecho de que, todas las unidades $-C-H$, se encuentran reemplazadas con unidades $-C-F$. En este respecto, se hace referencia a los artículos de A. Enders y G. Maas en "Chemie in unserer Zeit", 34. Año 2000, N°6, y de Pierandrea Lo Nostro en "Advances in Colloid and Interface Science", 56 (1995) 245-287, Elsevier Science.

Los disolventes fluorados, se prefieren de una forma particular, debido al hecho de que, éstos, son no polares, hidrofóbicos, y tienen una miscibilidad muy limitada, con disolventes orgánicos usuales, en ciertos rangos de temperatura.

Adicionalmente, además, estos disolventes fluorados, son muy inertes, desde el punto de vista químico, y son disolventes muy pobres, para los compuestos polares, tales como los compuestos y precursores catalíticamente activos, o productos de reacción de éstos.

5 En todas las formas de presentación de un procedimiento para la preparación de las citadas partículas de catalizador, las partículas resultantes procedentes de la fase dispersada de la emulsión, son de un tamaño, de una forma (esférica) y de una uniformidad, las cuales convierten al componente catalizador final, en extremadamente efectivo, en la polimerización de poliolefinas. No obstante, muchas de estas buenas propiedades, pueden fácilmente
10 destruirse, durante la etapa de secado. Pero, no obstante, ahora, en concordancia con la presente invención, esta etapa crítica, puede evitarse totalmente y, así, de este modo, mantener o incluso todavía mejorar, las excelentes propiedades de los catalizadores de ZN o SSC, preparados mediante el procedimiento de emulsión que se ha descrito, de forma detallada, anteriormente, arriba.

15 Después de la formación de las partículas y del procedimiento opcional de lavado, el exceso de disolvente insoluble, puede eliminarse, mediante la decantación, de una forma preferible, por ejemplo, mediante la utilización de una tubería profunda, o mediante cualquier otro procedimiento apropiado que se conozca en el arte especializado de la técnica. No obstante, debería tomarse debida nota, y acentuar el hecho de que, en concordancia con el
20 procedimiento de la presente invención, el disolvente o medio de lavado que permanece en la suspensión del catalizador, no se eliminará de la suspensión, mediante calentamiento o secado. Una gran ventaja lograda por este procedimiento, reside en el hecho de que, todas estas etapas, pueden llevarse a cabo en el mismo dispositivo de procesado, es decir que, no hace falta el disponer de un gran número de dispositivos o aparatos, lo cual hace disminuir el tiempo del proceso, los costes y, también, el rendimiento productivo.

25 El medio de lavado, se elimina, de una forma preferible, en una extensión tan grande como sea posible, lo cual se posibilita fácilmente, mediante la utilización de, por ejemplo, una tubería profunda, de la forma que se ha descrito anteriormente, arriba. el medio remanente o permanente, protege a las partículas de catalizador frente a la no deseada aglomeración y / o formación de finos. El disolvente y / o el medio de lavado, se eliminan en una extensión correspondiente a un porcentaje de más de un 50%. De una forma preferible, aproximadamente un porcentaje del
30 30 – 50% del volumen que se encuentra inicialmente presente en la respectiva etapa del procedimiento, se dejará en la suspensión del catalizador, significando ello el hecho de que se elimina aproximadamente un porcentaje de hasta un 70% el medio. El medio de aislamiento en forma de fluido que debe ser añadido a la mezcla, en la siguiente etapa, debe ser miscible con el disolvente inmiscible y / o medio de lavado todavía presente, con objeto de evitar la formación de un sistema de dos fases, lo cual provocaría problemas en la homogeneidad.

35 El medio de lavado utilizado en la etapa de lavado, es un hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido, que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, o un hidrocarburo aromático, opcionalmente sustituido, que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Una alternativa adicional para el medio de lavado, es el medio de aislamiento en sí mismo, el cual puede utilizarse solo, o como medio de lavado, en uno o más lavados.

40 Las partículas sólidas del catalizador, se lavan por lo menos una vez, de una forma preferible, por lo menos dos veces, de una forma mayormente preferible, por lo menos tres veces, con un hidrocarburo, el cual, de una forma preferible, se selecciona de entre los hidrocarburos aromáticos y alifáticos, de una forma preferible, tolueno, de una forma particular, con tolueno caliente (por ejemplo, a una temperatura de 90°C), el cual podría incluir una pequeña
45 cantidad, de una forma preferible, un pequeño porcentaje de volumen, tal como, aproximadamente, un 3–7%, en volumen, de una forma preferible, aproximadamente un 4-6%, en volumen, de una forma preferible, aproximadamente un 5%, en volumen, de $TiCl_4$, en éste. De una forma preferible, se realiza un lavado adicional, con heptano, de una forma preferible, con heptano caliente (como por ejemplo, a una temperatura de 90°C) y, todavía, un lavado adicional con pentano. Una secuencia favorable de lavado es, por ejemplo, un lavado con
50 tolueno, a una temperatura de aproximadamente 90°C, 2-4 lavados, con heptano, a una temperatura de aproximadamente 90°C, o dos lavados con heptano, y uno o dos lavados con pentano, a la temperatura ambiente. Tal y como se ha revelado anteriormente, arriba, pueden llevarse a cabo uno o más lavados, mediante la utilización del medio de aislamiento en forma de fluido.

55 En concordancia con la presente invención, el medio de aislamiento fluido (en forma de fluido), se transfiere al interior del dispositivo de reacción, después de la eliminación del disolvente inmiscible y / o del medio de lavado, del dispositivo de reacción, en una cantidad, la cual sea suficiente para formar una suspensión del catalizador – medio de aislamiento, que conduzca a una composición de partículas de catalizador, susceptible de poderse almacenar.

60 En concordancia con la presente invención, el medio de aislamiento fluido (es decir, en forma de fluido), tiene que ser inerte, bajo las condiciones de reacción, de tal forma que no influya en las partículas preparadas del catalizador, o que no reaccione con éstas y / o que no afecte a la reacción de polimerización, en sí misma. Adicionalmente, además, éste debe ser miscible con el disolvente y / o el medio de lavado, bajo las condiciones de reacción.

65 El mezclado del catalizador con el medio de aislamiento, debería realizarse con respecto al tiempo y tasas suficientes, con objeto de obtener una distribución deseable de las partículas sólidas de catalizador, en el medio de

aislamiento en forma de fluido. El tiempo de mezclado y la tasa de mezclado, dependen, naturalmente, del dispositivo de mezclado y de la cantidad de catalizador que debe ponerse en suspensión, con el medio de aislamiento.

- 5 Correspondientemente en concordancia, el procedimiento de la invención, es una suave manera para preparar y aislar las partículas de catalizador, lo cual conduce a una morfología y actividad mejoradas del catalizador.

10 El medio de aislamiento en forma fluida (es decir, en forma de fluido), debe ser un líquido orgánico, de una forma preferible, un aceite, petróleo o una mezcla de aceites disolventes a base de hidrocarburo. Así, de este modo, por ejemplo, los aceites de silicona, no pueden utilizarse, en la presente invención.

15 El citado aceite, se selecciona de entre el grupo consistente en aceites de hidrocarburos, de una forma preferible, en aceites blancos, los cuales son mezclas de hidrocarburos parafínicos y nafténicos. Tales tipos de aceites, son blancos o esencialmente incoloros, inodoros y sin sabor (insípidos), y tienen un alto grado de estabilidad química y térmica. La viscosidad de tales tipos de aceites utilizados en la presente invención, es la correspondiente a un valor ≤ 500 cSt (40°C), siendo ésta, de una forma preferible, la correspondiente a un valor de 300 cSt (40°C), o inferior, y de una forma más preferible, la correspondiente a un valor de 200 cSt (40°C), o inferior. Muchos aceites blancos, mayormente utilizados en la presente invención, tienen una viscosidad inferior a 150 cSt (40°C), o incluso inferior a 100 cSt (40°C) (medido en concordancia con los estándares de la norma ASTM D 445). Tales tipos de aceites parafínicos, no suponen ningún riesgo para la salud, y no se consideran como siendo arriesgados, propiedades éstas, las cuales los convierten en fáciles de manejar y transportar.

20 El medio fluido de aislamiento (es decir, en forma de fluido), puede añadirse en la etapa (d), a la temperatura ambiente.

25 Después de añadir el medio fluido de aislamiento y de agitar la mezcla, el aceite, se distribuye alrededor de la totalidad de las partículas de catalizador.

30 Después del mezclado de la suspensión del catalizador – medio de aislamiento, el producto, puede recogerse, sacándolo del recipiente de reacción, y transferirse al interior de un recipiente contenedor de almacenaje. Si bien durante el transporte y el almacenaje, puede acontecer una sedimentación de las partículas del catalizador, el medio de aislamiento, está todavía protegiendo al catalizador, durante el almacenaje, contra los daños en la morfología y las pérdidas de actividad durante el almacenaje. Mediante la utilización del medio de aislamiento, se producen menos aglomerados y finos, en el producto catalizador final. Así, por lo tanto, una ventaja del nuevo procedimiento, con respecto al arte correspondiente la técnica anterior, es la consistente en un aislamiento del catalizador, mucho más simplificado y cuidadosa, procedente del recipiente de reacción.

35 Los recipientes contenedores de almacenaje y / o de transporte, pueden ser cualquier tipo de contenedores, que sea conocido, el cual no reaccione con la suspensión del catalizador, y que tenga una buena estabilidad de almacenaje o estabilidad de transporte. Para los propósitos de ahorro de costes de seguridad del transporte, es preferible el hecho de que, la mezcla aceite / disolvente, en recipiente contenedor de transporte, contenga un porcentaje de aceite mayor del 50%.

40 El componente catalizador finalmente obtenido, el medio de aislamiento, es deseable que sea en forma de partículas, las cuales tengan un rango de tamaño medio, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 5 hasta 200 μm , de una forma preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10 hasta 100 μm , y de una forma mayormente preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van desde 20 hasta 50 μm .

45 Tal y como se ha explicado anteriormente, arriba, en mayor detalle, la presente invención, proporciona un procedimiento para el aislamiento de un catalizador (ZN y SCS, para PP y PE) en emulsión, del medio de lavado, mediante la utilización de un medio de aislamiento, en lugar de una etapa de secado, en el proceso de preparación. Como consecuencia de ello, se incrementa el rendimiento productivo de catalizador, en el proceso de preparación, al mismo tiempo que se deja menos catalizador en reactor, después de la preparación, y el catalizador, ya no puede tender más, hacia una adherencia, en el secador del catalizador. Así, de este modo, en concordancia con la presente invención, pueden evitarse las pérdidas de catalizador.

50 Adicionalmente, además, puede lograrse un tiempo de preparación del catalizador, significativamente más corto, a saber, en algunos casos, en un porcentaje de tiempo del 50%, en comparación con los procedimientos usualmente utilizados, debido a un aislamiento del catalizador, mucho más simplificado. Dicha reducción del tiempo de producción, así como el hecho consistente en que, todas las etapas del proceso de preparación del catalizador, puedan llevarse a cabo en el mismo dispositivo, conduce a una reducción de los costes de preparación. Así, por lo tanto, este nuevo procedimiento, es también importante, en vistas a razones económicas.

60 La suspensión del catalizador de este modo preparada, puede utilizarse, en esta forma, en la reacción de polimerización, como tal, o se encuentra lista para la preparación de la cera catalizadora. Adicionalmente, además,

65

una adición continua de la suspensión del catalizador, en el dispositivo de reacción, puede mejorar una polimerización constante y homogénea de los respectivos monómeros, es decir que, puede evitarse un modelo patrón de dientes de sierra, de la actividad del catalizador, en el reactor de polimerización.

5 En concordancia con la presente invención, se contempla, aquí, un procedimiento de polimerización para la preparación de olefinas, de una forma particular, de α -olefinas C_2 a C_{10} , de una forma preferible, propileno o etileno, opcionalmente, con α -olefinas, como monómeros.

10 La invención, se explica ahora en mayor detalle, de la forma que sigue a continuación. Algunas formas preferidas de presentación de la invención, se describen por vía de ilustración, en los ejemplos que se facilitan abajo, a continuación.

15 En dichos ejemplos, los Ejemplos 1 y 2, hacen uso de un procedimiento en concordancia con la presente invención. Los Ejemplos 3 y 4, son Ejemplos Comparativos, en los que se utiliza el procedimiento en concordancia con el documento de patente internacional WO 03 / 000 754, y Solicitud de Patente Europea EP nº 01660238.5.

Ejemplos

20 Los compuestos, según se emplean en los Ejemplos, son como sigue:

Viscoplex: Nombre comercial para un polímero acrílico al 40 – 44%, en aceite de base, utilizado como estabilizador de la emulsión.

25 Neced 547: Polideceno, producido por la firma Fortum, utilizado como agente minimizante de la turbulencia.

Aceite blanco (Primol 353): Nombre comercial para un producto de aceite, de base parafínica, de la firma Statoil, con una viscosidad de 70,0 cSt (40 °C, ASTM D 445).

Ejemplo 1

30 Se procedió a preparar un catalizador del tipo ZN, en concordancia con el procedimiento descrito en el documento de patente internacional WO03/000754, ejemplo 6, si bien, no obstante, las cantidades, se encontraban aumentadas, a escala, a unas cantidades mayores. El complejo de Mg, se preparó en concordancia con el ejemplo 1 del documento de patente internacional WO03/000754.

35 Después de la sedimentación y aspiración de sólidos, éstos se sometieron a un lavado con (1) 45 kg de tolueno y (2), cuatro veces con 25 kg de heptano. Después de cada lavado, la mezcla, se dejó que se sedimentara, durante un transcurso de tiempo d 30 minutos. El reactor, se presurizó, a una presión de 2 bar y, el exceso de medio de lavado, se retiró cuidadosamente hacia fuera, mediante la tubería profunda, de tal forma que, el catalizador, se mantuviera en el interior del reactor. La suspensión de catalizador-aceite obtenida, se mezcló, durante un transcurso de tiempo de 10 minutos, antes de que el producto se extrajera, y se transfiriera a un recipiente contenedor o tanque de almacenaje.

45 Los detalles y los resultados obtenidos, se dan a conocer en la Tabla 1.

Ejemplo 2

50 Se procedió a repetir el procedimiento del Ejemplo 1, con un cambio en el tiempo de reacción del catalizador (una hora o más).

Ejemplos comparativos 3 y 4

55 Se procedió a repetir el procedimiento del Ejemplo 1, con algunos cambios en la concentración del material crudo (materia primera), los tiempos de reacción, y el procedimiento de lavado y en un procedimiento de aislamiento, tal y como se indica en la Tabla 1 que se facilita abajo, a continuación.

60 Puede verse, a raíz de estos ejemplos, el hecho de que, el procedimiento en concordancia con la presente invención, incrementa, de una forma significativa, el rendimiento productivo total del componente catalizador, así como reduce, de una forma significativa, el tiempo de producción y, correspondientemente en concordancia, los costes de producción.

65

Tabla 1

Lote de catalizador		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Primeras materias	Unidad				
Heptano	Vol.%	15,0	15,0	16,3	15,8
Necadd 547	ppm	16,5	16,5	10,0	8,6
Viscoplex 1-254	Vol.%	2,1	2,1	2,3	2,2
Reacción					
Sedimentación	min.	20	20	-	-
Lavado					
Tolueno	Kg	45	45	40	40
Heptano	Kg	30	30	25	25
Heptano	Kg	30	30	25	25
Heptano	Kg	30	30	-	-
Heptano	Kg	30	30	-	-
Pentano	Kg	-	-	5	5
Aislamiento					
Tiempo de secado	min.	-	-	200	195
Procedimiento de secado		-	-	Flujo de N ₂	Vacío
Procedimiento de aislamiento		Aceite	Aceite	Seco	Seco
Tiempo de producción	h.	11	12	16,5	15,5
catalizador					
Rendimiento prod. del catalizador	Kg	2,77	2,94	1,9	0,8
Act.	Kg/gcat*	22,84	24,87	???	21,1
Modo PS ¹	µm	41,670	37,96	31,50	26,14
Extensión ²		1,74	1,46	10,33	6,13

¹Modo PS: Radio del tamaño de partícula que proporciona el pico máximo, en la curva de distribución del tamaño de partículas. Medido con un contador del tipo Coulter LS 200, a la temperatura ambiente, con n-heptano, como medio. ²Extensión: (PD_{90%})-(PD_{10%}) / PD_{50%} (PD_{mn%} = diámetro de partícula, a un tamaño acumulativo del nn%).

5

10

15

20

25

REIVINDICACIONES

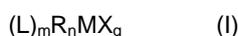
- 5 1.- Un procedimiento para la preparación de una composición de un catalizador para la polimerización de olefinas, del tipo Ziegler – Natta o de sitio individual, en forma de fluido, almacenable, sin utilizar ningún soporte externo, comprendiendo, el citado catalizador, un compuesto organometálico de un metal de transición del grupo 3 a 10, de la Tabla Periódica de Los Elementos (IUPAC), o de un actínido o lantánido, comprendiendo, el citado procedimiento
- 10 (a) la formación de un sistema de emulsión del tipo líquido / líquido, el cual contiene una solución homogénea de por lo menos un componente catalizador, dispersándose, la citadas solución, en un disolvente no miscible con ésta, y formando la fase dispersada del sistema de emulsión del tipo líquido / líquido,
- (b) la solidificación de las citadas gotitas dispersadas, para formar partículas de catalizador, sólidas, que tienen un rango de tamaño predeterminado,
- (c) la eliminación del disolvente no miscible, de la mezcla de reacción, con objeto de obtener las citadas partículas de catalizador;
- 15 (d) la adición del medio de aislamiento, en forma de fluido, a las partículas de catalizador, sólidas, siendo inerte, el citado medio de aislamiento, con respecto a las partículas de catalizador, y bajo las condiciones de la polimerización de olefinas, y siendo éste, un líquido orgánico, seleccionado de entre aceite, vaselina, o un mezcla de aceites hidrocarburos, que tienen una viscosidad por debajo de los 500 cSt (40°C), y la agitación de la mezcla, con objeto de obtener una composición de catalizador para la polimerización de olefinas, en forma de fluido almacenable.
- 20 2.- El procedimiento, según la reivindicación 1, comprendiendo el citado procedimiento, adicionalmente, un agente de minimización de turbulencia (TMA), el cual se añade a la mezcla de reacción, antes de solidificar las citadas gotitas de la fase dispersada, siendo inerte e insoluble, el citado TMA, en la mezcla de reacción, bajo las condiciones de reacción.
- 25 3.- El procedimiento, según la reivindicación 1, comprendiendo el citado procedimiento, adicionalmente, la transferencia de la mezcla resultante en la etapa (s), a un contenedor de almacenaje.
- 30 4.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde, las partículas sólidas del catalizador, se tratan con un medio de lavado, antes de añadir el medio fluido de aislamiento, en la etapa (d).
- 35 5.- El procedimiento, según la reivindicación 4, en donde, el medio de lavado, es un hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido, que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, o un hidrocarburo aromático, opcionalmente sustituido, que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.
- 6.- El procedimiento, según la reivindicación 4 ó 5, en donde, el medio fluido de aislamiento, se utiliza como medio de lavado, en una o más etapas.
- 40 7.- El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, el citado aceite, se selecciona de entre el grupo consistente en aceites de hidrocarburos, de una forma preferible, aceites blancos.
- 8.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el medio fluido de aislamiento, es miscible con el medio de lavado.
- 45 9.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, la viscosidad del medio fluido de aislamiento, es inferior a 300 cSt, a 40°C, y de una forma preferible, ésta es menor de 200 cSt, a 40°C, y de una forma mayormente preferible, ésta es menor de 150 cSt, a 40°C.
- 50 10.- El procedimiento, según la reivindicación 9, en donde, la viscosidad del medio fluido de aislamiento, de una forma preferible, es inferior a 100 cSt, a 40°C, y de una forma mayormente preferible, ésta es de un valor comprendido entre 60 y 80 cSt, a 40°C.
- 55 11.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el citado disolvente, para la solución homogénea de un sistema catalizador, se selecciona de entre el grupo consisten en un alcano o alqueno cíclico, lineal o ramificado, un hidrocarburo aromático y / o un hidrocarburo que contiene halógeno, o una mezcla de éstos.
- 60 12.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el citado disolvente inmiscible, el cual forma la fase continua, es un disolvente inerte o una mezcla de éstos.
- 13.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el citado disolvente inmiscible, el cual forma la fase continua, comprende un disolvente orgánico fluorado, un derivado funcionarizado de éste, o una mezcla de éstos.
- 65 14.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el citado disolvente inmiscible, comprende un hidrocarburo fluorado, un derivado funcionarizado de éste, o una mezcla de éstos.

15.- El procedimiento, según la reivindicación 14, en donde, el citado disolvente inmiscible, comprende un hidrocarburo semifluorado, altamente fluorado, o perfluorado, un derivado funcionalizado de éste, o una mezcla de éstos.

5 16.- El procedimiento, según la reivindicación 15, en donde, el citado disolvente inmiscible, comprende un hidrocarburo perfluorado o una derivado funcionalizado de éste, de una forma preferible, perfluoroalcanos C₃-C₃₀, perfluoroalquenos C₃-C₃₀, o perfluorocicloalcanos C₃-C₃₀, de una forma más preferible, perfluoroalcanos C₄-C₁₀, perfluoroalquenos C₄-C₁₀, ó perfluorocicloalcanos C₄-C₁₀, de una forma particularmente preferida, perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano ó perfluoro(metilciclohexano), ó mezclas de éstos.

17.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el compuesto de metal de transición, es del grupo 4 ó 6 de la Tabla Periódica de los Elementos (IUPAC).

15 18.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el compuesto de metal de transición, es un compuesto de la fórmula (I)



20 en donde, M, es un metal de transición, de la forma que se ha definido en la reivindicación 17, y cada X es, de una forma independiente, un ligando σ , un ligando orgánico, el cual se coordina a M, R es un grupo de puente que une dos ligandos L, m es 1, 2 ó 3, n es 0, 1 ó 2, q es 1, 2 ó 3, y m+q, es igual a la valencia del metal.

25 19.- El procedimiento, según la reivindicación 18, en donde, el compuesto organometálico de un metal de transición, es un metaloceno.

20.- El procedimiento, según la reivindicación 18, en donde, el compuesto organometálico de un metal de transición, es un no metaloceno.

30 21.- El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, las etapas a) y b), comprenden, adicionalmente
 i) la preparación de una solución de un complejo de un metal Gp 2, y un donante de electrones, procediendo a hacer reaccionar un compuesto del citado metal, con el citado donante de electrones o un precursor de éste, en un medio orgánico de reacción, líquido;
 ii) hacer reaccionar el citado complejo, en solución, con un compuesto de un metal de transición, para producir una emulsión de la fase dispersada, del cual contiene más de un 50 % molar del metal Gp 2, en el citado complejo;
 35 iii) el mantenimiento de la partículas de la citada fase dispersada, dentro del rango de tamaño de partícula, correspondiente a un valor que va desde 5 a 200 μ m, mediante agitación, en presencia de un estabilizador de la emulsión, y la solidificación de las citadas partículas.

40 22.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el medio fluido de aislamiento, se añade en la etapa (d), a la temperatura ambiente.

45 23.- El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el disolvente inmiscible y / o el medio de lavado, se separan de las partículas del catalizador, mediante decantación, de una forma preferible, mediante la utilización de tubería profunda.

24.- El procedimiento, según la reivindicación 23, en donde, el disolvente inmiscible y / o el medio de lavado, se eliminan, en una extensión de más de aproximadamente un 50%, de una forma preferible, hasta un 70% del volumen que se encontraba inicialmente presente, en la respectiva etapa del procedimiento.

50 25.- Uso de una composición fluida de un catalizador de polimerización de olefinas, almacenable, obtenible en concordancia con el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, en un procedimiento para la polimerización de olefinas, de una forma particular, σ -olefinas C₂ a C₁₀, de una forma preferible, propileno ó etileno, opcionalmente, con otras σ -olefinas, como co-monomeros de éstas.