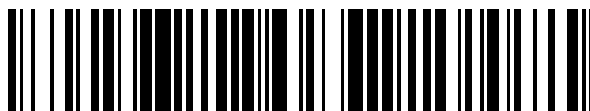


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 698**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 4/659** (2006.01)

**C08F 4/02** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08168708 .9**

96 Fecha de presentación: **10.11.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2186832**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **Proceso para la preparación de un sistema catalizador metalocénico sólido, sin soporte, y su uso en la polimerización de olefinas**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**13.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**13.12.2012**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)  
WAGRAMESTRASSE 17-19  
1220 VIENNA, AT**

72 Inventor/es:

**ELO, PERTTI;  
SEVERN, JOHN;  
DENIFL, PETER;  
RAUTIO, SOILE;  
MUSTONEN, MARJA y  
HONGELL, ANU-LEENA**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

ES 2 392 698 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de un sistema catalizador metalocénico sólido, sin soporte, y su uso en la polimerización de olefinas

5

**[0001]** La presente invención se refiere a un proceso mejorado para la preparación de un sistema catalizador metalocénico sólido, sin soporte, al uso del sistema catalizador en la polimerización de olefinas y al sistema catalizador *per se*.

10

En particular, la invención describe el uso de un co-catalizador de aluminóxano y un compuesto orgánico o inorgánico, que se puede disociar o disociar parcialmente en especies catiónicas y aniónicas (especies M-X), o un compuesto de organosilicio, para formar una composición de aluminóxano clatrato y un complejo metalocénico, los cuales forman posteriormente el sistema catalizador usando tecnología de emulsión/solidificación.

15

**Antecedentes de la técnica**

20

**[0002]** Se conocen muchos catalizadores y procesos para la preparación de polímeros de olefinas. Se ha observado, por ejemplo, que las composiciones de catalizadores Ziegler-Natta (ZN) y los compuestos de óxido de cromo son útiles en la preparación de poliolefinas. Además, el uso de catalizadores metalocénicos en la polimerización de olefinas se ha conocido durante muchos años y se ha observado que el mismo proporciona propiedades de los polímeros no disponibles fácilmente mediante el uso de catalizadores ZN. Los compuestos/procatalizadores metalocénicos se activan convencionalmente usando un co-catalizador, tal como un aluminóxano, del cual se sabe a partir de la bibliografía que forma las especies de catalizadores metalocénicos activos.

25

Los primeros catalizadores de un único centro activo a desarrollar eran homogéneos, es decir, se usaban en solución en la reacción de polimerización. Debido a los muchos inconvenientes de los sistemas de solución homogéneos, se han usado varios planteamientos diferentes con el fin de intentar superar los problemas de los sistemas catalizadores en solución. En la actualidad, los sistemas catalizadores ampliamente usados comprenden catalizadores heterogéneos, en donde los componentes de los catalizadores se sustentan sobre un portador externo. Dichos sistemas catalizadores se describen, por ejemplo, en *Chem. Rev.* 2005; 105(11); 4073-4147, de Severn et al., o en el *Handbook Tailor-Made Polymers: Via Immobilization of Alpha-Olefin Polymerization Catalysts*, de Severn et al.

30

Los portadores usados tienen una estructura porosa con el fin de facilitar la impregnación del catalizador en el soporte. Los materiales de los portadores son típicamente soportes poliméricos o inorgánicos, de la forma más típica materiales basados en sílice, alúmina o dicloruro de magnesio.

35

**[0003]** No obstante, el uso de un soporte externo conlleva costes adicionales, la calidad del soporte se debe controlar de forma cuidadosa y los polímeros realizados con el uso de catalizadores con soporte pueden contener residuos de portadores que provocan algunos problemas.

40

Por ejemplo, en aplicaciones de películas, esto es una característica importante puesto que, para polímeros realizados mediante el uso de dichos catalizadores con soporte, los residuos de los portadores pueden ser visibles en la película.

45

**[0004]** En los últimos años, se desarrollaron sistemas catalizadores metalocénicos sólidos, que proporcionan las ventajas de los catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos, usando una tecnología de emulsión/solidificación para su preparación, sin usar un portador externo, como, por ejemplo, se da a conocer en los documentos WO 03/051934 ó WO 2006/069733, cuyos contenidos se incorporan a la presente a título de referencia.

50

La preparación de este tipo de sistemas catalizadores mediante el uso de una tecnología de emulsión/solidificación se basa en un sistema de emulsión líquido/líquido que comprende por lo menos dos fases, a partir de las cuales se separan las partículas del catalizador que forman la fase dispersa de la emulsión. Debido a la ausencia de material inerte, se pueden alcanzar cargas de metal activo relativas superiores, lo cual conduce a una mayor actividad en comparación con catalizadores convencionales con soporte de sílice.

55

**[0005]** Desafortunadamente, dichos sistemas catalizadores, preparados mediante la tecnología de emulsión/solidificación y que comprenden un procatalizador metalocénico en combinación con un co-catalizador de aluminóxano, también presentan desventajas.

60

Por ejemplo, dichos sistemas catalizadores tienen una tendencia a disolverse en cierta medida en disolventes comunes como pentano, heptano y tolueno, los cuales se usan en varias etapas del proceso de polimerización como medio de reacción. Esta solubilidad puede conducir a una lixiviación del catalizador, lo cual se asocia adicionalmente a problemas de ensuciamiento en el reactor.

Para solucionar las desventajas antes mencionadas de solubilidad de los sistemas catalizadores, en el estado de la técnica se sugieren una pre-polimerización del catalizador altamente controlada, como parte de la preparación del catalizador y/o una adición de un veneno del catalizador para desactivar partículas disueltas del mismo.

5 Desafortunadamente, las condiciones de prepolimerización se deben optimizar para cada catalizador individual de forma adicional para garantizar una morfología deseable del polímero. Adicionalmente, la prepolimerización es cara a escala comercial, debido en parte a la necesidad de monómeros, disolventes y equipos del reactor adicionales.

10 **[0006]** El documento WO 97/14700 describe la preparación de composiciones de aluminóxano clatrato líquidas, estables, obtenidas mediante la reacción en disolventes aromáticos de aluminóxanos, especialmente metilaluminóxano, con un compuesto orgánico o inorgánico, especialmente sales que se pueden disociar o disociar parcialmente en especies catiónicas y aniónicas (especies M-X) y de composiciones de sales de aluminóxano-MX sólidas en partículas.

15 Además, se describe en general que se pueden preparar sistemas catalizadores de polimerización (metalocénicos o Ziegler-Natta) usando o bien las composiciones de sales de aluminóxano clatrato líquidas o bien las composiciones de sales de aluminóxano-MX sólidas, en partículas. Los sistemas catalizadores se pueden sustentar opcionalmente sobre portadores sólidos.

20 Por ejemplo, se menciona que la composición de aluminóxano-MX se puede hacer reaccionar inicialmente con un complejo metalocénico y a continuación con el soporte portador sólido o la composición de aluminóxano-MS se puede hacer reaccionar en primer lugar con el material de soporte y a continuación con un complejo metalocénico. Dichos sistemas catalizadores son eficaces para producir polímeros de olefinas y especialmente polímeros de etileno, polímeros de propileno y copolímeros de etileno/alfa-olefina.

25 No obstante, los sistemas con soporte presentan problemas tal como ya se ha mencionado anteriormente. Resulta difícil obtener una distribución uniforme de los componentes del catalizador en el material portador poroso; y se puede producir una lixiviación de los componentes del catalizador con respecto al soporte. Dichos inconvenientes conducen a un comportamiento de polimerización insatisfactorio del catalizador, y, como resultado, la morfología del producto polimérico así obtenido también es deficiente. Además, la distribución no uniforme de los componentes del catalizador en el material de soporte puede tener una influencia negativa sobre la fragmentación del material de soporte durante la etapa de polimerización. El soporte también puede tener un efecto negativo sobre la actividad del catalizador, sobre su comportamiento de polimerización y sobre las propiedades del polímero final.

35 La tecnología de emulsión/solidificación para preparar dichos sistemas catalizadores ni se describe ni se da a conocer en el documento WO 97/14700.

40 **[0007]** Adicionalmente, el documento WO 98/47929 describe la preparación de composiciones de aluminóxano clatrato líquidas, estables, obtenidas mediante la reacción, en disolventes aromáticos, de aluminóxanos, especialmente metilaluminóxano, con un hidrocarbiloxisilano de la fórmula  $(RO)_{4-n}R_nSi$ , en donde R es, independientemente, un hidrocarbilo que tiene hasta aproximadamente 18 átomos de carbono y n está entre 0 y 3. Dichos clatratos estables se pueden usar para la preparación de sistemas catalizadores de polimerización como ya se ha descrito para el documento WO 97/14700.

45 Los sistemas catalizadores presentan las mismas desventajas que las descritas para sistemas catalizadores según el documento WO 97/14700.

**[0008]** Nuevamente, la tecnología de emulsión/solidificación para preparar dichos sistemas catalizadores ni se describe ni se da a conocer en el documento WO 97/14700.

50 **[0009]** El documento WO 2004/022571 describe un proceso para preparar un catalizador de un único centro activo, sin soporte, que comprende la etapa de a) hacer reaccionar un aluminóxano y una base de Lewis en un disolvente halogenado opcionalmente para formar una suspensión en partículas, b) hacer reaccionar dicha suspensión con un complejo metalocénico en un disolvente de hidrocarburo halogenado opcionalmente y, opcionalmente, c) aislar el catalizador de polimerización de olefina. De acuerdo con los ejemplos del documento WO 2004/022571, la morfología de las partículas obtenidas es únicamente aceptable si se usan dichos sistemas catalizadores sin soporte.

La tecnología de emulsión/solidificación para preparar dichos sistemas catalizadores ni se describe ni se da a conocer en el documento WO 2004/022571.

60 **[0010]** Por consiguiente, se ha llevado a cabo mucho trabajo de desarrollo en el campo de los catalizadores heterogéneos.

No obstante, debido a la complejidad de los catalizadores, existe una necesidad continua de métodos alternativos o mejorados para preparar sistemas catalizadores metalocénicos sólidos, sin soporte, usando la tecnología de

emulsión/solidificación, que superen los problemas de los sistemas catalizadores de acuerdo con el estado de la técnica y den como resultado sistemas catalizadores que sean insolubles o por lo menos prácticamente insolubles en hidrocarburos, que permitan la producción de polímeros con una buena morfología de las partículas poliméricas y sin ensuciamiento del reactor.

5

**[0011]** Fue por lo tanto un objetivo de la invención proporcionar un proceso mejorado para preparar sistemas catalizadores metalocénicos sólidos, sin soporte, mediante el uso de la tecnología de emulsión/solidificación, que da como resultado sistemas catalizadores que son insolubles o por lo menos prácticamente insolubles en hidrocarburos y que permiten la producción de polímeros con buena morfología de las partículas poliméricas y sin ensuciamiento del reactor.

10

**[0012]** Este objetivo se logró usando un aluminóxano clatrado, en lugar de aluminóxano convencional, para preparar sistemas catalizadores metalocénicos sólidos, sin soporte, mediante el uso de la tecnología de emulsión/solidificación.

15

**[0013]** Así, en un primer aspecto, la presente invención va dirigida por lo tanto a un proceso mejorado para la preparación de un sistema catalizador heterogéneo de polimerización de olefinas, sin soporte, que comprende un compuesto organometálico de un metal de transición del Grupo 3 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido en forma de partículas sólidas, que comprende las etapas de

20

a) preparar una solución de componentes de catalizador, que incluyen un aluminóxano, un compuesto que es eficaz para formar clatratos con aluminóxano y un compuesto organometálico de un metal de transición del Grupo 3 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido, en un disolvente de hidrocarburo, produciendo un sistema de dos fases con una capa de disolvente de hidrocarburo superior, la cual está separada,

25

b) preparar un sistema de emulsión líquido/líquido que comprende una fase continua en la cual dicha solución de los componentes de catalizador forma una fase dispersa en forma de gotitas,

30

c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotitas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho sistema catalizador.

**[0014]** Considerada según otro aspecto, la invención proporciona un sistema catalizador obtenible mediante, por ejemplo, obtenido mediante, un proceso según se describe anteriormente en la presente.

35

Considerada todavía según otro aspecto, la invención proporciona el uso de un sistema catalizador según se describe anteriormente en la presente, en la polimerización de olefinas.

Considerada aún según un aspecto adicional, la invención proporciona un proceso para la preparación de poliolefinas, que comprende polimerizar por lo menos una olefina en presencia de un sistema catalizador de polimerización de olefinas según se describe anteriormente en la presente invención.

40

**[0015]** En la primera etapa del proceso según la invención, se forma una solución de componentes de catalizador.

Según la invención, los componentes de catalizador incluyen un aluminóxano, un compuesto que es eficaz para formar clatratos con aluminóxano y un compuesto organometálico de un metal de transición del Grupo 3 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido.

45

**[0016]** El aluminóxano utilizado en la etapa a) puede ser cualquier aluminóxano convencional tal como es sabido en la técnica.

50

Los aluminóxanos están disponibles comercialmente o se pueden preparar de acuerdo con bibliografía de la técnica anterior, por ejemplo, mediante la hidrólisis de alquilos de aluminio o bien por adición directa de agua o bien por tratamiento con hidratos salinos. Existe una variedad de métodos para preparar aluminóxano y aluminóxanos modificados, describiéndose ejemplos no limitativos de los mismos en las patentes U.S. n.º 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656 y en las publicaciones europeas EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586 y EP-A-0 594-218, y el documento WO 94/10180, incorporándose totalmente todos ellos a la presente a título de referencia.

55

A los aluminóxanos se les denomina también alumoxanos.

60

Para la etapa a) se usan preferentemente, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alquilalumoxanos, particularmente metilalumoxano o metilalumoxano modificado, isobutilalumoxano, por ejemplo, TIBAO (tetraisobutilalumoxano) o HIBAO (hexaisobutilalumoxano). Se usa más preferentemente metilalumoxano (MAO).

De la forma más preferente se usa MAO disponible comercialmente como solución entre al 5 y al 30 % en peso en tolueno.

5 **[0017]** El segundo compuesto usado en la etapa a) es un compuesto que es eficaz para formar un clatrato con el aluminóxano. Este compuesto que es eficaz para formar un clatrato con el aluminóxano puede ser un compuesto M-X o un compuesto de organosilicio.

10 **[0018]** Los compuestos M-X que son eficaces en la formación de clatratos con el aluminóxano son compuestos orgánicos, inorgánicos u organometálicos que se pueden disociar potencialmente o disociar parcialmente en componentes catiónicos ( $M^+$ ) y aniónicos ( $X^-$ ). Dichos compuestos se dan a conocer por ejemplo en el documento WO 97/14700.

15 M puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, como Na, K, Li, Mg o Ca.

X puede ser un haluro, como F, Cl o Br, o un pseudohaluro.

20 El término pseudohaluro se refiere a fracciones que no son haluros pero que en general se considera que son un buen grupo saliente en una reacción de sustitución. Los pseudohaluros pueden incluir, por ejemplo, azidas, cianuro, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, grupos silicio, grupos azufre, grupos nitrógeno, grupos oxígeno, grupos boro y grupos fósforo. Son ejemplos no limitativos los haluros alcalinos y alcalinotérreos o pseudohaluros tales como KCl, KF, LiCl,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgF_2$ , NaF,  $KOSiR_3$  ó  $NaBO_4$ . Siendo R un residuo  $C_1$ - $C_6$ -alquilo.

25 La reacción de dichos compuestos con un aluminóxano en un disolvente de hidrocarburo conduce a la formación de composiciones de clatrato.

30 **[0019]** Otros ejemplos de compuestos M-X incluyen hidruros metálicos tales como KH, LiH y alquil, aril y alquil-aril amonio, fosfonio, sulfonio y otras sales organometálicas de haluros y pseudohaluros tales como  $R_4NCl$ ,  $MePh_3PBr$ ,  $NaBPh_4$ ,  $KB(C_6F_5)_4$ ,  $LiR_4Al$ , que efectuarán una formación de clatratos mediante sus reacciones con aluminóxano en solventes de hidrocarburo. Siendo R un residuo  $C_1$ - $C_8$ -alquilo.

Los compuestos M-X usados preferentemente son KCl, KF, NaF, LiCl,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgF_2$ , KH, LiH,  $KOSiR_3$ ,  $NaBPh_4$ ,  $Me_4NCl$ ,  $(Octil)_3NCIMe$ ,  $MePh_3PBr$  y  $KB(C_6CF_5)_4$ .

35 Los compuestos M-X usados más preferentemente son KCl, KF, NaF,  $Me_4NCl$ ,  $(Octil)_3NCIMe$ , KH,  $MePh_3PBr$ ,  $NaBPh_4$  y  $KOSiMe_3$ .

40 **[0020]** La relación molar de aluminio, proporcionado por el aluminóxano, y M (fracción catiónica), proporcionada por el compuesto M-X está en el intervalo de entre 1:1 y 50:1, preferentemente entre 5:1 y 30:1 y más preferentemente entre 8:1 y 25:1.

45 **[0021]** Los compuestos de organosilicio que son eficaces en la formación de clatratos con el aluminóxano se pueden seleccionar del grupo de hidrocarbiloxilanos de la fórmula  $(RO)_{4-n}R_nSi$  donde R es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta aproximadamente 18 átomos de carbono (por ejemplo, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo lineal o ramificado) y n está entre 0 y 3; e hidrocarbilo polisiloxanos que tienen entre 2 y 6 átomos de silicio en la molécula y que están separados entre sí por un átomo de oxígeno de tal manera que se produce un esqueleto estructural lineal, ramificado o cíclico de átomos alternos de Si y oxígeno, con el resto de los cuatro enlaces de valencia de cada uno de los átomos de silicio satisfechos individualmente por un grupo hidrocarbilo monovalente, R, tal como se acaba de definir. Los grupos hidrocarbilo preferidos, R, son metilo, etilo y fenilo. Ejemplos de dichos compuestos de organosilicio incluyen tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrafenoxisilano, metoxitrimetilsilano, etoxitrimetilsilano, hexametildisiloxano, hexaetildisiloxano, hexafenildisiloxano, tetrametildifenildisiloxano, dimetiltetrafenildisiloxano, hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotrisiloxano, octafenilciclotrisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, dodecametilpentasiloxano y tetradecametilhexasiloxano.

55 **[0022]** Los compuestos de organosilicio preferidos son octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, octametilciclotrisiloxano, metoxitrimetilsilano y tetraetoxisilano.

60 **[0023]** La relación molar de aluminio, proporcionado por el aluminóxano, y el compuesto de organosilicio se encuentran en el intervalo de entre 1:1 y 50:1, preferentemente entre 5:1 y 30:1, y más preferentemente entre 8:1 y 25:1.

**[0024]** Se usan preferentemente como compuestos de formación de clatratos los compuestos de organosilicio antes descritos.

**[0025]** El tercer compuesto usado en la etapa a) es un compuesto organometálico de un metal de transición del Grupo 3 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido.

La expresión “un compuesto organometálico de un metal de transición” de acuerdo con la presente invención incluye cualquier compuesto metalocénico o no metalocénico de un metal de transición que sea portador de por lo menos un ligando (de coordinación) orgánico y que presente la actividad catalítica de manera individual o conjuntamente con un cocatalizador. Los compuestos de metales de transición son bien conocidos en la técnica, y la presente invención abarca compuestos de metales del Grupo 3 a 10, por ejemplo, del Grupo 3 a 7, o 3 a 6, tal como del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC 2007), así como lantánidos o actínidos.

**[0026]** Por consiguiente, dicho compuesto de metal de organotransición puede presentar la siguiente fórmula I:



en donde T es un metal de transición según se ha definido anteriormente y cada A es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando sigma, cada L es independientemente un ligando orgánico que se coordina a T, R es un grupo puente que une dos ligandos L, m es 1, 2 ó 3, n es 0, 1 ó 2, preferentemente 0 ó 1, q es 1, 2 ó 3, y m+q es igual a la valencia del metal.

**[0027]** En una definición más preferida, cada L es independientemente (a) un ciclopentadienilo sustituido o no sustituido o un derivado mono-bi-o multifusionado de un ciclopentadienilo que opcionalmente son portadores de otros sustituyentes y/o uno o más átomos heteroanulares de un Grupo 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC); o (b) un ligando  $\eta^1$  a  $\eta^4$  ó  $\eta^6$  acíclico compuesto por átomos de los Grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica, y en el cual el ligando de cadena abierta se puede fusionar con uno o dos, preferentemente dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o puede ser portador de otros sustituyentes; o (c) un ligando mono-, bi- o multidentado,  $\eta^1$ - a  $\eta^4$ - o  $\eta^6$ - sigma cíclico, compuesto por sistemas anulares mono-, bi- o multicíclicos, no sustituidos o sustituidos, seleccionados de entre sistemas anulares aromáticos o no aromáticos o parcialmente saturados, y que contienen átomos de anillo de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados de los Grupos 15 y 16 de la Tabla Periódica.

**[0028]** Con “ligando sigma” se pretende significar un grupo enlazado en metal por uno o más sitios a través de un enlace sigma.

**[0029]** Según una realización preferida, dicho compuesto de metal de organotransición (I) es un grupo de compuestos conocidos como metalocenos. Dichos metalocenos son portadores de por lo menos un ligando orgánico, generalmente 1, 2 ó 3, por ejemplo 1 ó 2, que está unido por un enlace  $\eta$  al metal, por ejemplo, un ligando  $\eta^{2-6}$ , tal como un ligando  $\eta^5$ . Preferentemente, un metaloceno es un metal de transición del Grupo 4 a 6, adecuadamente, titanoceno, zirconoceno o hafnoceno, que contiene por lo menos un ligando  $\eta^5$ , que es, por ejemplo, un ciclopentadienilo opcionalmente sustituido, un indenilo opcionalmente sustituido, un tetrahidroindenilo opcionalmente sustituido o un fluorenilo opcionalmente sustituido.

**[0030]** El compuesto metalocénico puede tener una fórmula II:



en donde:

cada Cp independientemente es un ligando de homo- o heterociclopentadienilo no sustituido o sustituido y/o fusionado, por ejemplo, ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o un ligando de fluorenilo sustituido o no sustituido; seleccionándose preferentemente el sustituyente o sustituyentes opcionales de entre halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquenilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinilo, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo o C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-arilalquilo), C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en la fracción anular, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-heteroarilo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-haloalquilo, -SiR''<sub>3</sub>, -OSiR'', -SR'', -PR''<sub>2</sub> ó -NR''<sub>2</sub>, cada R'' es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquenilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinilo, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo o C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo; o, por ejemplo, en el caso de -NR''<sub>2</sub>, los dos sustituyentes R'' pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

**[0031]** R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo, un puente de 1-4 átomos de C y 0-4 heteroátomos, en donde el(los) heteroátomo(s) puede(n) ser, por ejemplo, átomo(s) de Si, Ge y/u O, con lo cual cada uno de los átomos del puente puede ser portador independientemente de sustituyentes, tales como sustituyentes de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquil)sililo, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquil)siloxi o C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo); o un puente de 1-3, por ejemplo uno o dos, heteroátomos, tales como átomo(s) de silicio, germanio y/u oxígeno, por ejemplo -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>, en donde cada R<sup>1</sup> es independientemente C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo o residuo de tri(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquil)sililo, tal como un residuo de trimetilsililo.

**[0032]** T es un metal de transición del Grupo 4 a 6, tal como el Grupo 4, por ejemplo, Ti, Zr o Hf.

5 **[0033]** Cada A es independientemente un ligando sigma, tal como H, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alcoxi, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinilo, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-ariloxi, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-arilalquilo, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-arilalqueno, -SR<sup>n</sup>, -PR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -SiR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -OSiR<sup>n</sup><sub>3</sub> ó -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>; cada R<sup>n</sup> es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinilo, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo o C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo; o, por ejemplo, en el caso de -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, los dos sustituyentes R<sup>n</sup> pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos.

10 **[0034]** Cada una de las fracciones anulares antes mencionadas, de manera individual o como parte de una fracción como sustituyente para Cp, X, R<sup>n</sup> ó R<sup>1</sup> se puede sustituir adicionalmente, por ejemplo, con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo que puede contener átomos de Si y/u O;

n es 0, 1 ó 2, por ejemplo, 0 ó 1,

15 m es 1, 2 ó 3, por ejemplo, 1 ó 2,

q es 1, 2 ó 3, por ejemplo, 2 ó 3, en donde m+q es igual a la valencia de T.

20 **[0035]** Dichos metalocenos de la fórmula (II) y su preparación son bien conocidos en la técnica.

**[0036]** Cp es preferentemente ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido según se ha definido anteriormente y puede ser portador además de un anillo fusionado de 3 a 7 átomos, por ejemplo, 4, 5 ó 6, pudiendo ser dicho anillo aromático o parcialmente saturado.

25 **[0037]** En un subgrupo adecuado de los compuestos de fórmula (II), cada Cp independientemente es portador de uno o más sustituyentes seleccionados de entre C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-arilalquilo (en donde el anillo arilo de forma individual o como parte de una fracción adicional se puede sustituir además según se ha indicado anteriormente), -OSiR<sup>n</sup><sub>3</sub>, en donde R<sup>n</sup> es tal como se ha indicado anteriormente, preferentemente C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo; X es H, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alcoxi, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-arilalqueno o -NR<sup>n</sup><sub>2</sub> tal como se ha definido anteriormente, por ejemplo -N(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquil)<sub>2</sub>; R es un metileno, etileno o un puente de sililo, con lo cual el sililo puede estar sustituido tal como se ha definido anteriormente, por ejemplo, un puente de dimetilsililo=, metilfenilsililo= o trimetilsilil-metilsililo-; n es 0 ó 1; m es 2 y q es dos.

35 **[0038]** Preferentemente, R<sup>n</sup> es diferente de hidrógeno.

40 **[0039]** Un subgrupo específico incluye los metalocenos bien conocidos de Zr, Hf y Ti con uno o dos, por ejemplo, dos, ligandos n que pueden ser ligandos de ciclopentadienilo puenteados o no puenteados sustituidos opcionalmente con, por ejemplo, siloxi, alquilo y/o arilo tal como se ha definido anteriormente, o con dos ligandos de indenilo no puenteados o puenteados sustituidos opcionalmente en cualquiera de las fracciones anulares con, por ejemplo, siloxi, alquilo y/o arilo tal como se ha definido anteriormente, por ejemplo, en las posiciones 2, 3, 4 y/o 7. Como ejemplos específicos se pueden mencionar, por ejemplo, dihalogenuros de bis(alquilciclopentadienil)Zr (o Ti o Hf), tales como bis(n-butilciclopentadienil)ZrCl<sub>2</sub> y bis(n-butilciclopentadienil)HfCl<sub>2</sub>, véase, por ejemplo, el documento EP-A-129 368. Ejemplos de compuestos en donde el átomo de metal es portador de un ligando de -NR<sup>n</sup><sub>2</sub> se dan a conocer, entre otros, en los documentos WO-A-98/56831 y WO-A-00/34341. El contenido de los documentos anteriores se incorpora a la presente a título de referencia. Se describen otros metalocenos, por ejemplo, en el documento EPA-260 130. También se pueden encontrar otros ejemplos de metalocenos utilizables, por ejemplo, a partir de los documentos WO-A-97/28170, WO-A-98/46616, WO-A-98/49208, WO-A-99/12981, WO-A-99/19335, WO-A-98/56831, WO-A-00/34341, EP-A-423 101 y EP-A-537 130 así como de V.C. Gibson et al., en *Angew. Chem. Int. Ed.*, engl., Vol. 38, 1999, págs. 428 a 447 y V.C. Gibson y S.K. Spitzmesser, en *Chem. Rev.* 2003; 103(1); págs. 283 a 316, cuyas exposiciones se incorporan a la presente a título de referencia.

55 Alternativamente, en otro subgrupo de los compuestos metalocénicos, el metal es portador de un grupo Cp según se ha definido anteriormente y adicionalmente un ligando  $\eta^1$  ó  $\eta^2$ , en donde dichos ligandos pueden estar puenteados o no entre sí. Este subgrupo incluye los denominados "compuestos de tipo escorpión" (con geometría restringida) en los cuales el metal se compleja por medio de un ligando  $\eta^5$  puenteado con un ligando  $\eta^1$  ó  $\eta^2$ , preferentemente un ligando  $\eta^1$  (por ejemplo, unido mediante un enlace sigma), por ejemplo, un complejo metálico de un grupo Cp según se ha definido anteriormente, por ejemplo, un grupo ciclopentadienilo, que es portador, a través de un miembro de puente, de un grupo acíclico o cíclico que contiene por lo menos un heteroátomo, por ejemplo, -NR<sup>n</sup><sub>2</sub> según se ha definido anteriormente. Dichos compuestos se describen, por ejemplo, en el documento WO-A-96/13529, cuyo contenido se incorpora a la presente a título de referencia.

60 Cualquier residuo de alquilo, alqueno o alquino al que se ha hecho referencia anteriormente, de forma individual o como parte de una fracción, puede ser lineal o ramificado, y puede contener preferentemente hasta 9, por ejemplo,

hasta 6, átomos de carbono. Arilo es preferentemente fenilo o naftaleno. Halógeno significa F, Cl, Br o I, preferentemente Cl.

**[0040]** Otro subgrupo de los compuestos de metal de organotransición de fórmula (I) utilizables en la presente invención se conoce como no metalocenos, en donde el metal de transición (preferentemente un metal de transición del Grupo 4 a 6, adecuadamente Ti, Zr o Hf) tiene un ligando de coordinación diferente al ligando de ciclopentadienilo.

La expresión "no metaloceno" significa en la presente compuestos que no son portadores de ligandos de ciclopentadienilo o derivados fusionados de los mismos, aunque uno o más ligandos mono-, bi- o multidentado,  $\eta$ - o  $\sigma$ -, no ciclopentadienilo. Dichos ligandos se pueden escoger, por ejemplo, de entre (a) ligandos  $\eta^1$  a  $\eta^4$  ó  $\eta^6$  acíclicos, compuestos por átomos de los Grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), por ejemplo, un ligando de pentadienilo acíclico en donde la cadena consta de átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos de los Grupos 13 a 16 (IUPAC), y en los cuales el ligando de cadena abierta se puede fusionar con uno o dos, preferentemente dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o puede ser portador de otros sustituyentes (véanse, por ejemplo, los documentos WO 01/70395, WO 97/10248 y WO 99/41290), o (b) ligandos mono-, bi- o multidentados,  $\sigma$ ,  $\eta^1$  a  $\eta^4$  ó  $\eta^6$ , cíclicos, compuestos por sistemas anulares mono-, bi- o multicíclicos, no sustituidos o sustituidos, por ejemplo, sistemas anulares aromáticos o no aromáticos o parcialmente saturados, que contienen átomos de anillo de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados de los Grupos 15 y 16 de la Tabla Periódica (IUPAC) (véase, por ejemplo, el documento WO 99/10353). Los sistemas anulares bi- o multidentados incluyen también sistemas anulares puenteados en donde cada anillo está unido por medio de un grupo puente, por ejemplo, por medio de un átomo de los Grupos 15 ó 16 de la Tabla Periódica, por ejemplo, N, O o S, al átomo del metal de transición (véase, por ejemplo, el documento WO 02/060963). Como ejemplos de dichos compuestos, entre otros, complejos de metales de transición con ligandos aromáticos o alifáticos cíclicos o acíclicos, basados en nitrógeno, por ejemplo, tales como los que se describen en la solicitud, más antigua, de los solicitantes WO-A-99/10353 ó en el Estudio de V.C. Gibson et al., en *Angew. Chem. Int. Ed.*, engl., vol. 38, 1999, págs. 428 a 447 y V.C. Gibson y S.K. Spitzmesser, en *Chem. Rev.* 2003; 103(1); págs. 283 a 316, o con ligandos basados en oxígeno, tales como complejos de metales del Grupo 4 que sean portadores de ligandos de alcóxido alifáticos o aromáticos cíclicos o acíclicos, bidentados, por ejemplo, ligandos bisfenólicos puenteados, opcionalmente sustituidos (véase, entre otros, el anterior estudio de Gibson et al.). Otros ejemplos específicos de ligandos que no son  $\eta^5$  son amidas, amida-difosfano, amidinato, aminopiridinato, benzamidinato, azacicloalqueno, tal como tri-azabicycloalqueno, alilo, beta-diketimato y arilóxido. Las exposiciones de los documentos anteriores se incorporan a la presente a título de referencia. Debería observarse que la diversidad no afecta a la aplicabilidad del proceso de la invención.

**[0041]** La preparación de metalocenos y no metalocenos, los ligandos orgánicos de los mismos, utilizables en la invención, está bien documentada en la técnica anterior, y se hace referencia, por ejemplo, a los documentos antes citados. Algunos de dichos compuestos también están disponibles comercialmente. Así, dichos compuestos de metales de transición se pueden preparar de acuerdo con o de manera análoga a los métodos descritos en la bibliografía, por ejemplo, en primer lugar preparando la fracción de ligando orgánico y a continuación por metalación de dicho ligando orgánico (ligando  $\eta$ ) con un metal de transición. Alternativamente, un ión metálico de un metaloceno existente se puede intercambiar por otro ión metálico a través de una transmetalación.

**[0042]** Si se usan varios compuestos diferentes de metales de transición (sistemas multicatalizador o duales mixtos), los mismos pueden ser cualesquiera combinaciones de los anteriores compuestos organometálicos o de los anteriores compuestos organometálicos con otros compuestos catalizadores (incluyendo sistemas Ziegler-Natta y de óxido de cromo), por ejemplo, una combinación por lo menos de dos o más metalocenos, de un metaloceno y un no metaloceno, así como de un metaloceno y/o un no metaloceno con un sistema catalizador Ziegler-Natta (que comprende típicamente un compuesto de metal de transición y un compuesto de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica, tal como un compuesto de Mg).

**[0043]** La relación molar de aluminio, proporcionado por aluminóxano, y el metal de transición T está en el intervalo de entre 1:1 y 10.000:1, preferentemente entre 5:1 y 8.000:1, más preferentemente entre 10:1 y 7.000:1, por ejemplo entre 100:1 y 4.000:1.

Típicamente, en el caso de catalizadores (heterogéneos) sólidos, la relación está entre 10:1 y 1.000:1, tal como entre 100:1 y 500:1.

**[0044]** La cantidad de cocatalizador a utilizar en el catalizador de la invención es por lo tanto variable y depende de las condiciones y el compuesto de metal de transición particular seleccionado según una manera bien conocida para los expertos en la materia.

**[0045]** El medio de reacción para la etapa a) es un disolvente de hidrocarburo, que incluye alcanos  $C_4$ - $C_{12}$ , como isobutano, hexano u octano e hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, tolueno, benceno, xileno, etilbenceno, cumeno mesitileno o cimeno.



Se usan preferentemente hidrocarburos aromáticos. Más preferentemente se usa tolueno.

5 **[0046]** Para la etapa a) es posible preparar en primer lugar un clatrato de aluminóxano y hacer reaccionar este clatrato pre-formato con el compuesto de metal de organotransición de fórmula (I) ((variante A) o hacer reaccionar en primer lugar el aluminóxano con el compuesto de metal de organotransición de fórmula (I) con la posterior formación del clatrato (variante B).

**Variante A:**

10 **[0047]** Según la variante A en primer lugar se forman clatratos de aluminóxano adicionando el compuesto de formación de clatrato al aluminóxano, en una relación molar según se ha definido anteriormente, en un disolvente de hidrocarburo.

15 **[0048]** La concentración de partida de aluminóxano en el disolvente no es particularmente crítica y habitualmente está en un intervalo de entre el 5 y el 30 % en peso de solución.

**[0049]** Como disolvente, se usa un disolvente de hidrocarburo según se ha definido anteriormente, preferentemente un disolvente de hidrocarburo aromático, tal como, por ejemplo, tolueno, benceno, xilenos, etilbenceno, cumeno, mesitileno o cimeno. Más preferentemente se usa tolueno.

20 **[0050]** La temperatura de reacción se escoge para proporcionar un clatrato. Una reacción de este tipo se caracteriza por la formación de un sistema de dos fases que comprende dos capas orgánicas inmiscibles estables, las cuales permanecen intactas de tal modo que la capa de disolvente de hidrocarburo superior se puede separar de la capa inferior que contiene clatrato de aluminóxano.

25 **[0051]** Aunque lo más conveniente es el uso de temperaturas ambiente, es decir, entre 0 y 30 °C, algunos compuestos requieren temperaturas elevadas de hasta 80 °C o mayores, con el fin de formar un clatrato. Los expertos en la técnica pueden determinar fácilmente de manera experimental una temperatura adecuada para cualquiera de los compuestos de formación de clatratos.

30 **[0052]** Preferentemente, para la variante A se usa metilaluminóxano (MAO). Más preferentemente, se utilizan soluciones disponibles comercialmente de MAO en tolueno. Dichas soluciones están disponibles como soluciones de entre un 5 y un 30 % en peso en tolueno.

35 **[0053]** De forma ventajosa, el clatrato de MAO forma la capa de clatrato inferior y, hacia la fase superior rica en tolueno se extrae trimetilaluminio (material de partida sin reaccionar de la preparación de MAO), de manera que el clatrato de MAO no contiene esencialmente trimetilaluminio según se indica mediante titulación con piridina.

40 **[0054]** Para el procesado posterior, la fase inferior que contiene clatrato se separa de la capa de disolvente superior mediante técnicas de separación convencionales, por ejemplo, mediante decantación o drenaje.

45 **[0055]** Opcionalmente, la fase separada de clatrato de aluminóxano se puede lavar antes de su uso posterior. Preferentemente, el clatrato de aluminóxano se lava una vez o hasta 5 veces, preferentemente de una a tres veces, con el disolvente usado para su preparación. Preferentemente, para la preparación del clatrato y para la etapa de lavado se usa un disolvente de hidrocarburo aromático, más preferentemente tolueno.

50 **[0056]** A continuación, el clatrato pre-formato se hace reaccionar, preferentemente bajo agitación, con el compuesto de metal de organotransición de fórmula (I), según se ha descrito anteriormente, bajo una atmósfera inerte de por ejemplo N<sub>2</sub> o Argón a temperaturas entre 10 y 40 °C, preferentemente entre 15 y 35 °C y más preferentemente entre 20 y 30 °C, por ejemplo a temperatura ambiente.

**[0057]** Como solución de partida para la etapa b) se obtiene la fase que contiene clatrato de aluminóxano/metal de organotransición.

**Variante B:**

55 **[0058]** Según la variante B, el aluminóxano se hace reaccionar en primer lugar con el compuesto de metal de organotransición de fórmula (I) en un disolvente de hidrocarburo, tal como se ha dado a conocer anteriormente. La solución formada se hace reaccionar adicionalmente con el compuesto de formación de clatrato conduciendo nuevamente a la formación de un sistema de dos fases que comprende dos capas orgánicas inmiscibles estables, las cuales permanecen intactas de tal manera que la capa superior de disolvente aromático se puede separar de la capa inferior que contiene clatrato de aluminóxano/metal de organotransición.

60

**[0059]** La reacción se realiza de nuevo preferentemente bajo agitación y bajo atmósfera inerte de, por ejemplo, N<sub>2</sub> o Argón a temperaturas entre 10 y 40 °C, preferentemente entre 15 y 35 °C y más preferentemente entre 20 y 30 °C, por ejemplo a temperatura ambiente.

5 **[0060]** La fase superior se descarta y la fase inferior se lava opcionalmente antes de su uso posterior. Preferentemente, la fase que contiene clatrato se lava una vez o hasta 5 veces, preferentemente de una a tres veces, con el disolvente usado para su preparación. Preferentemente, para la preparación del clatrato y para la etapa de lavado se usa un hidrocarburo aromático, más preferentemente tolueno.

10 **[0061]** Para el procesado posterior en la etapa b) se usará la fase separada de clatrato/metal de organotransición.

**[0062]** En la etapa b) se prepara un sistema de emulsión líquido/líquido que comprende una fase continua en la cual dicha solución de los componentes del catalizador forma una fase dispersa en forma de gotitas.

15 **[0063]** Dicha solución de los componentes del catalizador comprende la fase inferior separada que contiene clatrato/compuesto de metal de organotransición, obtenida según la variante A o B.

20 **[0064]** La solución de los componentes de catalizador se dispersa en un disolvente inmiscible con la misma para formar una emulsión. En esta emulsión, dicha fase separada que contiene clatrato/compuesto de metal de organotransición de la etapa a) forma la fase dispersa en forma de gotitas y el disolvente inmiscible con dicha solución forma la fase continua.

25 Los principios para preparar un sistema de emulsión de dos fases son conocidos en el campo de la química. Por lo tanto, con el fin de formar el sistema líquido de dos fases, la fase separada de compuesto de metal de organotransición/clatrato obtenida de acuerdo con la etapa a) y el disolvente usado como fase líquida continua deben ser esencialmente inmiscibles por lo menos durante la etapa de dispersión. Esto se puede lograr según una manera conocida, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 03/051934 ó WO 2006/069733, por ejemplo, escogiendo de forma correspondiente dichos dos líquidos y/o la temperatura de la etapa de dispersión, etapa de solidificación.

30 **[0065]** El disolvente inmiscible que forma la fase continua es un disolvente inerte, más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un disolvente orgánico fluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo, todavía más preferentemente el disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi-, altamente o perfluorado y/o un derivado funcionalizado del mismo. En particular se prefiere que dicho disolvente inmiscible comprenda un perfluorohidrocarburo o un derivado funcionalizado del mismo, preferentemente C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> perfluoroalcanos, -alquenos o -cicloalcanos, más preferentemente C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> perfluoro-alcanos, -alquenos o -cicloalcanos, de forma particularmente preferente perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano) o una mezcla de los mismos.

40 **[0066]** Además, se prefiere que la emulsión que comprende dicha fase continua y dicha fase dispersa sea un sistema bifásico o multifásico tal como se conoce en la técnica.

**[0067]** Para formar la emulsión se puede usar un emulsionante. Después de la formación del sistema de emulsión, dicho catalizador se forma in situ a partir de componentes del catalizador en dicha solución.

45 **[0068]** En principio, el agente emulsionante puede ser cualquier agente adecuado que contribuya a la formación y/o estabilización de la emulsión y que no tenga ningún efecto adverso sobre la actividad catalítica del catalizador. El agente emulsionante puede ser, por ejemplo, un surfactante basado en hidrocarburos interrumpidos opcionalmente con (a) heteroátomo(s), preferentemente hidrocarburos halogenados que tengan opcionalmente un grupo funcional, preferentemente hidrocarburos semi-, altamente o perfluorados tal como es conocido en la técnica. Alternativamente, el agente emulsionante se puede preparar durante la preparación de la emulsión, por ejemplo, haciendo reaccionar un precursor de surfactante con un compuesto de la solución de catalizador. Dicho precursor de surfactante puede ser un hidrocarburo halogenado con por lo menos un grupo funcional, por ejemplo, un alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> altamente fluorado que reaccione, por ejemplo, con un componente de cocatalizador, tal como aluminoxano.

55 **[0069]** La etapa de dispersión se puede efectuar tal como se describe en el documento WO 03/051934, por ejemplo, por mezcla o mediante el denominado método de cambio de fase.

**[0070]** Finalmente, los componentes del catalizador de la fase dispersa se solidifican (etapa de solidificación c)).

60 **[0071]** La etapa de solidificación c) se puede efectuar tal como se describe en el documento WO 03/051934.

**[0072]** En principio se puede usar cualquier método de solidificación para formar las partículas sólidas a partir de las gotitas dispersadas. Según una realización preferible, la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura. Por tanto, la emulsión se somete a un cambio de temperatura gradual de hasta 10 °C/minuto,

preferentemente entre 0,5 y 6 °C/minuto y más preferentemente entre 1 y 5 °C/minuto. Aún más preferentemente, la emulsión se somete a un cambio de temperatura mayor de 40 °C, preferentemente mayor de 50 °C en menos de 10 segundos, preferentemente menos de 6 segundos.

5 **[0073]** Las partículas sólidas formadas se pueden aislar a través de métodos de separación convencionales.

**[0074]** Las partículas recuperadas tienen preferentemente un intervalo de tamaños medio de entre 5 y 200 µm, más preferentemente entre 10 y 100 µm.

10 **[0075]** Por otra parte, la forma de las partículas solidificadas tiene preferentemente una configuración esférica, una distribución de tamaño de las partículas predeterminado y un área superficial tal como se ha mencionado anteriormente de preferentemente menos de 25 m<sup>2</sup>/g, todavía más preferentemente menos de 20 m<sup>2</sup>/g, aún más preferentemente menos de 15 m<sup>2</sup>/g, aún todavía más preferentemente menos de 10 m<sup>2</sup>/g y de la forma más preferente menos de 5 m<sup>2</sup>/g, en donde dichas partículas se obtienen por el proceso que se ha descrito anteriormente.

15 **[0076]** Para otros detalles, realizaciones y ejemplos de los métodos de solidificación se hace referencia, por ejemplo, a la solicitud de patente internacional antes citada WO 03/051934.

20 **[0077]** Las etapas de la reacción b) y c) se pueden llevar a cabo de forma discontinua o por lo menos una de las etapas (b) a (c) del anterior proceso de preparación del catalizador se lleva a cabo de una forma continua, en lugar de discontinua.

25 **[0078]** Por ejemplo, en el documento WO 2006/069733, cuyo contenido se incorpora a la presente a título de referencia, se describen detalles, realizaciones y ejemplos para el proceso semi-continuo o continuo correspondiente a las etapas b) y c).

**[0079]** Con el método de preparación antes descrito, se producen sistemas catalizadores sólidos, sin soporte, que son insolubles en hidrocarburos.

30 **[0080]** Si como compuesto de formación de clatrato se usan compuestos de organosilicio, los sistemas catalizadores producidos presentan además una productividad mejorada en comparación con los sistemas catalizadores preparados mediante la tecnología "clásica" de emulsión/solidificación sin la formación de un clatrato.

35 **[0081]** Por lo tanto, la presente invención se refiere también a un sistema catalizador sólido, sin soporte, que es insoluble o por lo menos prácticamente insoluble en hidrocarburos, que evita el ensuciamiento del reactor durante la polimerización y, en caso de sistemas catalizadores que contengan un aluminóxano clatrado de organosilicio, que presenta una productividad mejorada obtenible mediante un proceso según se ha descrito anteriormente.

40 **[0082]** Además, este sistema catalizador ventajoso no necesita ninguna etapa de pre-polimerización del catalizador con el fin de lograr las propiedades deseadas de ser insoluble en hidrocarburos. Sin embargo, si se desea se puede llevar a cabo una etapa de pre-polimerización.

45 **[0083]** De todos modos, el sistema catalizador según la presente invención presenta una solubilidad significativamente reducida en hidrocarburos en comparación con sistemas catalizadores heterogéneos, no prepolimerizados, del estado de la técnica, que comprenden aluminóxano y por lo tanto residuos de catalizador reducidos en el producto polimérico.

**[0084]** La presente invención se refiere además al uso del sistema catalizador antes definido para la polimerización de olefinas con el fin de producir poliolefinas, y a las poliolefinas producidas con un sistema catalizador de este tipo.

50 **[0085]** Las poliolefinas adecuadas comprenden homopolímeros de polietileno y polipropileno y también copolímeros de polietileno, polipropileno y polipropileno/etileno que comprenden entre un 0 y un 40 % en peso de C<sub>3</sub> a C<sub>30</sub>-alfa-olefina o unidades derivadas de C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub>-dieno, y más particularmente un copolímero o terpolímero de etileno y/o propileno con entre un 0 y un 10 % en peso de alquenos, por ejemplo 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-pent-1-eno, 1-hexeno, ciclohexeno, 1-octeno y norborneno, o dienos, por ejemplo, butadieno, hexadieno u octadieno.

55 **[0086]** En una realización preferida, las poliolefinas producidas usando el catalizador de acuerdo con la invención son polímero de etileno, que contienen como comonomeros entre un 0 y un 40 % en peso de C<sub>3</sub> a C<sub>30</sub>-alfa-olefinas, preferentemente C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>-alfa-olefinas, más preferentemente C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>-alfa-olefinas, y de la forma más preferente buteno o hexeno, o mezclas de los mismos.

60 **[0087]** La composición de poliolefina puede presentar además una distribución del peso molecular unimodal, bimodal o multimodal. Las poliolefinas bimodales o multimodales se pueden producir en procesos duales o de múltiples fases y de reactor, que son conocidos en la técnica, y se describen por ejemplo, por parte de F.P. Alt et al., en *MACROMOL. SYMP.*, 135-143 (2001) y *METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS* 366-378 (2000); y en la patente U.S. n.º 6 407 185,

la patente U.S. n.º 4 975 485, la patente U. S. n.º 4 511 704 ó en reactores individuales con el uso de una pluralidad de catalizadores.

5 **[0088]** Se puede usar cualquier método de polimerización de olefinas – por ejemplo, un proceso de polimerización de fase gaseosa, o de fase de suspensión (*slurry*), o de solución o cualesquiera combinaciones de los mismos – que sea conocido para la polimerización de olefinas con el fin de formar poliolefinas en combinación con el sistema catalizador de la invención.

10 **[0089]** La polimerización puede ser un proceso de una fase o de dos o múltiples fases, llevado a cabo en por lo menos un reactor de polimerización. En un proceso de múltiples fases se producen polímeros multimodales con respecto a la distribución del peso molecular (MWD), en donde en diferentes etapas de polimerización se producen, en cualquier orden, polímeros de peso molecular bajo y de peso molecular mayor. Se pueden usar diferentes combinaciones para producir polímeros multimodales, por ejemplo, procesos de fase gas-gas, de fase suspensión-suspensión (*slurry-slurry*), de fase suspensión-gas; siendo una de las preferidas la polimerización de fase suspensión-gas. En una polimerización de una fase se pueden producir polímeros unimodales, aunque es posible más de una fase, pero entonces, en cada fase, se producen polímeros con aproximadamente el mismo peso molecular. No obstante, es posible cualquier tipo de polimerizaciones según se ha enumerado anteriormente, siendo un proceso preferido el proceso de suspensión (*slurry*).

15 **[0090]** Además de la polimerización real, la configuración del proceso puede comprender cualesquiera pre- o post-reactores.

20 **[0091]** El sistema catalizador según la invención se puede introducir en el reactor de polimerización a través de cualesquiera medios adecuados con independencia del tipo de reactor de polimerización usado. En una realización, el sistema catalizador se alimenta al reactor en un estado sustancialmente seco, lo cual significa que la forma sólida aislada del catalizador no se ha diluido o combinado con un diluyente antes de entrar en el reactor. En otra realización, el sistema catalizador se combina con un diluyente y se alimenta al reactor; el diluyente en una realización es un alcano, tal como un C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>-alcano, tolueno, xileno, aceite mineral o de silicio, o combinaciones de los mismos, tal como se describe, por ejemplo, en la patente U.S. n.º 5.290.745.

25 **[0092]** En general, la cantidad de sistema catalizador usado dependerá de la naturaleza del sistema catalizador, los tipos y condiciones del reactor y las propiedades deseadas para el producto polimérico. Se pueden usar cantidades de catalizador convencionales, tal como se describe en las publicaciones a los que se ha hecho referencia en la presente.

30 **[0093]** La configuración de los reactores no está limitada en particular y puede ser cualquier configuración de reactores conocida por los expertos. Por ejemplo, en las patentes U.S. n.º 4.003.712, 4.588.790, 4.302.566, 5.834.571, 5.352.749, 5.352.749 y 5.462.999, que se incorporan en su totalidad todas ellas a la presente a título de referencia, se describen tipos adecuados de reactores y medios para hacer funcionar los reactores.

35 **[0094]** Para reactores de suspensión (*slurry*), por ejemplo, reactores de bucle, la temperatura de reacción estará generalmente en el intervalo de entre 50 y 100 °C (por ejemplo, 60-100, o entre 70 y 110 °C), la presión de los reactores estará generalmente en el intervalo de entre 20 y 80 bares (por ejemplo, 30-70 bares), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de entre 0,3 y 5 horas (por ejemplo, entre 0,5 y 2 horas). El diluyente usado será generalmente un hidrocarburo alifático que tenga un punto de ebullición en el intervalo de entre -70 y +100 °C. En dichos reactores, la polimerización, si se desea, se puede efectuar bajo condiciones supercríticas.

40 **[0095]** Para reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de entre 50 y 130 °C (por ejemplo, entre 60 y 115 °C, o entre 60 y 100 °C), la presión de los reactores estará generalmente en el intervalo de entre 5 y 60 bares, preferentemente entre 10 y 40 bares y el tiempo de residencia será generalmente de 1 a 8 horas. El gas usado será comúnmente un gas no reactivo tal como nitrógeno junto con monómero.

45 **[0096]** Se puede introducir hidrógeno en un reactor para controlar el peso molecular del polímero tal como es bien sabido y rutinario en la técnica. En una realización, la relación molar de hidrógeno con respecto al monómero de olefina total en la corriente de gas circulante está en un intervalo de entre 0,001 ó 0,002 ó 0,003 y 0,014 ó 0,016 ó 0,018 ó 0,024, en donde un intervalo deseable puede comprender cualquier combinación de cualquier límite superior de relación molar con cualquier límite inferior de relación molar descritos en la presente. Dicho de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede estar en un intervalo de entre 1.000 ppm y 20.000 ppm en una realización, y entre 2.000 y 10.000 en otra realización, y entre 3.000 y 8.000 todavía en otra realización, y entre 4.000 y 7.000 aún en otra realización, en donde un intervalo deseable puede comprender cualquier límite de hidrógeno superior con cualquier límite de hidrógeno inferior descritos en la presente.

50 **[0097]** Por tanto, la invención también proporciona un proceso para producir una composición polimérica que comprende por lo menos (i) un componente de homo- o copolímero de alfa-olefina según se ha definido anteriormente, en donde se polimerizan monómeros de alfa-olefina, opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en presencia del sistema catalizador especial según la invención.

[0097] En caso de que la composición polimérica conste del componente (i) el proceso es un proceso de una sola fase.

5 [0098] La invención proporciona además un proceso para producir una composición polimérica que comprende por lo  
 10 menos dos componentes (i) y (ii) de homo- o copolímero de alfa-olefina diferentes según se ha definido anteriormente o  
 en las reivindicaciones más adelante, en donde cada componente se produce mediante polimerización de monómeros  
 de alfa-olefina, opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en presencia del sistema catalizador de  
 polimerización según la invención en un proceso de polimerización de múltiples fases usando uno o más reactores de  
 15 polimerización, que pueden ser el mismo o diferentes, por ejemplo, por lo menos bucle-bucle, gas-gas o cualquier  
 combinación de bucle y gas. Cada fase se puede efectuar en paralelo o secuencialmente usando un método de  
 polimerización igual o diferente. En caso de fases secuenciales, cada uno de los componentes, por ejemplo (i) y (ii), se  
 puede producir en cualquier orden llevando a cabo la polimerización en cada etapa, excepto la primera etapa, en  
 presencia del componente polimérico formado, y preferentemente el sistema catalizador usado, en la etapa anterior.  
 Alternativamente, en la(s) etapa(s) posterior(es) se puede adicionar el mismo sistema catalizador o uno diferente.

[0099] En una realización, el proceso para producir cualquiera de las composiciones poliméricas anteriores que  
 comprende (i) un componente de homopolímero o copolímero de alfa-olefina y, opcionalmente, (ii) un componente de  
 homopolímero o copolímero de alfa-olefina incluye las etapas de:

20 (a) polimerizar en una zona de reactor de suspensión, preferentemente un reactor de bucle, monómeros de alfa-  
 olefina, opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en presencia del sistema catalizador según la  
 invención para producir el componente polimérico (i),

25 y

(b) opcionalmente transferir el producto de la reacción de la etapa (a) a una zona de reactor de fase gaseosa  
 posterior y polimerizar monómeros de alfa-olefina, opcionalmente junto con uno o más comonómeros, en  
 presencia del producto de reacción de la etapa (a) para producir el componente polimérico (ii) con el fin de  
 obtener la composición polimérica,

30 y

(c) recuperar la composición obtenida.

35 [0100] Un proceso de múltiples fases preferido es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por  
 Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes,  
 tales como en el documento EP 0887 379, en el documento WO92/12182 ó en el documento WO 2005/002744.

40 [0101] Las composiciones poliméricas producidas según la invención se pueden usar para una gran variedad de  
 aplicaciones, como por ejemplo para películas sopladas, tubos, recubrimiento por extrusión, camisas de hilos metálicos  
 y cables, moldeo por inyección, moldeo por soplado o rotomoldeo.

#### Métodos:

#### 45 Pesos moleculares, distribución del peso molecular (Mn, Mw, MWD) – GPC

[0102] El peso molecular medio en peso Mw y la distribución de pesos moleculares (MWD = Mw/Mn en donde Mn es el  
 peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular medio en peso) se midieron con un método basado en  
 la ISO 16014-1:2003 y la ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento GPCV 2000 de Waters Alliance equipado con un  
 50 detector de índices de refracción y un viscosímetro en línea, con 3 x columnas de gel de TSK (GMHXL-HT) de  
 TosoHaas y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 200 mg/L de 2,6-Di tert butil-4-metil-fenol) como disolvente a  
 145 °C y a un caudal constante de 1 mL/minuto. Se inyectaron 216,5 µL de solución de muestra por análisis. El conjunto  
 de columnas se calibró usando una calibración relativa con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el  
 intervalo de entre 0,5 kg/mol y 11 500 kg/mol y un conjunto de patrones de polipropileno anchos bien caracterizados.  
 55 Todas las muestras se prepararon disolviendo entre 5 y 10 mg de polímero en 10 mL (a 160 °C) de TCB estabilizado  
 (igual que la fase móvil) y manteniéndolos durante 3 horas con agitación continua antes del muestreo en el instrumento  
 de GPC.

60 [0103] La **densidad aparente del polvo** polimérico se determinó de acuerdo con la ASTM D 1895.

[0104] El **contenido de comonómeros** se determinó según una manera conocida basándose en determinación por  
 espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) usando un espectrómetro de IR Nicolet Magna 550 junto  
 con software de FTIR Nicolet Omnic calibrado con <sup>13</sup>C-NMR

**Determinación de Al, K y Zr (método de ICP)**

5 **[0105]** El análisis elemental de un catalizador se realizó tomando una muestra sólida de masa, M, enfriándola sobre hielo seco. Se diluyeron muestras hasta un volumen conocido, V, mediante disolución en ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 65 %, 5 % de V) y agua recién desionizada (DI) (5 % de V). A continuación, la solución se adicionó a ácido fluorhídrico (HF, 40 %, 3 % de V), se diluyó con agua DI hasta el volumen final, V, y se dejó estabilizar durante dos horas. El análisis se ejecutó a temperatura ambiente usando un Espectrómetro de Excitación Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) *Thermo Elemental IRIS Advantage XUV* que se calibró inmediatamente antes del análisis usando un blanco (una solución de HNO<sub>3</sub> 5 %, HF 3 % en agua DI), un patrón bajo (10 ppm de Al en una solución de HNO<sub>3</sub> 5 %, HF 3 % en agua DI), un patrón alto (50 ppm de Al, 50 ppm de K, 20 ppm de Zr en una solución de HNO<sub>3</sub> 5 %, HF 3 % en agua DI) y una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 20 ppm de K, 10 ppm de Zr en una solución de HNO<sub>3</sub> 5 %, HF 3 % en agua DI). El contenido de circonio se monitorizó usando la línea de 339,198 nm, el contenido de aluminio a través de la línea de 396,152 nm y el potasio usando la línea de 766,490 nm. Los valores de los que se informa, que se requiere que estén entre 0 y 100, o es necesaria una dilución adicional, son un valor medio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan con el catalizador original usando la ecuación 1.

$$C = \frac{R \times V}{M} \quad \text{Ecuación 1}$$

20 en donde: C es la concentración en ppm, relacionada con el % de contenido por un factor de 10.000  
R es el valor del que se informa a partir del ICP-AES  
V es el volumen total de dilución en ml  
M es la masa original de muestra en g

25 **[0106]** Si fuera necesaria una dilución, entonces también es necesario tener en cuenta esto mediante la multiplicación de C por el factor de dilución

30 **[0107]** La **productividad del catalizador** se define como la cantidad de polímero en kilogramos obtenida por gramo de componente catalítico sólido usado (por ejemplo, kg de PE/g de catalizador). (Condiciones de polimerización: 60 minutos a 80 °C)

**Ejemplos:**

35 **[0108]** Todas las manipulaciones se efectuaron bajo una atmósfera inerte o bien de N<sub>2</sub> o bien de Argón usando técnicas convencionales de Schlenk o cajas de guantes.

**Ejemplo 1 (MAO claterado con octametiltrisiloxano)****Preparación del complejo**

40 **[0109]** El complejo metalocénico dicloruro de rac-etilenbis[2-(tert-butildimetilsiloxi)indenil]circonio (176 mg, preparado según Leino, R., et al., *Organometallics* 1996, 15, 2450) se pesó en una botella con *septa* y posteriormente se mezcló con metilaluminoxano (13,2 g, 30 % en peso de MAO en tolueno, 13,78 % en peso de Al, suministrado por Albemarle). La solución se agitó durante 60 minutos a temperatura ambiente, tras lo cual se adicionó octametiltrisiloxano (OMTS) (0,80 g) a la mezcla de la reacción y la solución se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A continuación la agitación se detuvo, y se formaron dos fases independientes. La fase incolora, superior, se descartó, mientras que la fase naranja/amarilla inferior se lavó con tolueno (2 veces, 5 ml).

**Formación de la emulsión**

50 **[0110]** 150 ml de perfluoro- 1,3-dimetilciclohexano (94 %, F2 Chemicals Ltd) saturado con tolueno (previamente saturado a 0 °C) se adicionaron a un reactor de vidrio con deflectores con agitador y roto-estator y se enfriaron a 0 °C. El roto-estator se ajustó a 1.000 rpm y la mezcla anteriormente obtenida de clatrato/complejo se adicionó al reactor seguida por el surfactante 3-perfluorooctil-1,2-propenóxido (0,42 ml, 96% Sigma-Aldrich). La velocidad de agitación se incrementó a 8.000 rpm para generar una emulsión.

**Solidificación**

60 **[0111]** 20 ml de la emulsión se sometieron a sifonaje rápidamente hacia un reactor de vidrio agitado (400 rpm) que contenía 150 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano puro a +90 °C). Se continuó con la agitación durante 15 minutos antes de dejar que la mezcla de la reacción enfriase a temperatura ambiente antes de detener la agitación.

**Aislamiento**

[0112] El catalizador se dejó asentarse durante 45 minutos antes de separar por sifonaje la fase líquida produciendo un polvo sólido naranja/amarillo que se secó durante otras 2 horas a 50 °C) sobre un flujo de Argón.

5 [0113] Relaciones molares: Al:Zr=260:1; Al:OMTS = 20:1

#### Ejemplos 2 (MAO claterado con KCl)

10 [0114] El Ejemplo 2 se preparó según el Ejemplo 1, aunque se adicionó KCl (0,51 g, 99,5 % Merck) en lugar de octametiltrisiloxano, dando como resultado un sólido amarillo pálido.

[0115] Relaciones molares: Al:Zr=260:1; Al:K = 10:1

#### Ejemplo 3 (MAO claterado con cloruro de metiltrioctilamonio)

15 [0116] El Ejemplo 3 se preparó según el Ejemplo 1, aunque se adicionó cloruro de metiltrioctilamonio (MTOA) (1,36 g, Fluka) en lugar de octametiltrisiloxano, dando como resultado un sólido amarillo.

[0117] Relaciones molares: Al:Zr=260:1; Al:MTOA= 20:1

20

#### Ejemplo 4 (MAO + agente de clateración)

##### Preparación del complejo

25 [0118] Se adicionó cloruro de potasio (0,51 g, 99,5 % Merck) a metilaluminoxano (13,2 g, 30 % en peso de MAO en tolueno, 13,78 % en peso de Al, suministrado por Albemarle) y la suspensión (*slurry*) resultante se agitó durante la noche. A continuación se detuvo la agitación y se formaron dos fases independientes. La fase incolora superior se descartó, mientras que la fase inferior incolora y más viscosa se lavó con tolueno (2 veces 5 ml).

30 El complejo metalocénico dicloruro de rac-etilenbis[2-(tert-butildimetilsiloxi)indenil] circonio (162 mg, preparado de acuerdo con Leino, R. et al., *Organometallics* 1996, 15, 2450) se disolvió en una cantidad mínima de tolueno (aproximadamente 1 ml) y posterior se adicionó a la anterior fase inferior de claterato viscosa, aislada, para producir una solución viscosa naranja/amarilla.

35 Se efectuaron procedimientos de formación, solidificación y aislamiento de la emulsión del experimento ampliamente en las mismas condiciones que el ejemplo 1.

[0119] Relaciones molares: Al:Zr=260:1; Al:K=10:1

#### Ejemplo comparativo 1 (MAO no claterado)

##### Preparación del complejo

45 [0120] 5 ml de metilalumoxano al 30 % en peso en tolueno (MAO, 13,78 % en peso, Al, suministrado por Albemarle) se mezclaron con 57 mg de dicloruro de rac-etilenbis[2-(tert-butildimetilsiloxi)indenil]circonio (preparado con Leino, R. et al., *Organometallics* 1996, 15, 2450) y solución de surfactante de 3-perfluorooctil-1,2-propenóxido (96 %, Sigma-Aldrich) (0,2 ml de una solución madre realizada a partir de 1 ml de surfactante 3-perfluorooctil-1,2-propenóxido y 4 ml de perfluoro-1,3-dimetil-ciclohexano).

#### Formación de la emulsión

50 [0121] 50 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano secado (94 %, F2 Chemicals Ltd) se colocaron en un reactor de emulsión de 100 ml. El contenido se sometió posteriormente a burbujeo con nitrógeno durante 15 minutos, y se enfrió a 0 °C durante 20 minutos. A continuación se generó una emulsión adicionando la solución de complejo activado antes mencionado y agitando con 554 rpm durante 15 minutos.

##### Solidificación

60 [0122] Aproximadamente el 75 % de la emulsión anterior se sometió a sifonaje hacia un recipiente aparte que contenía 150 ml de perfluoro-1,3-dimetilciclohexano agitado (435 rpm) y calentado (98 °C) usando un tubo de Teflon. La temperatura de contenido se decrementó entre 76 °C y 80 °C mientras se adicionaba la emulsión. Inmediatamente se formó un precipitado.

##### Aislamiento

[0123] La mezcla se dejó enfriar a 32 °C bajo agitación durante 35 minutos. A continuación la agitación se interrumpió y la suspensión (*slurry*) del catalizador se dejó asentar. El líquido se sacó por sifonaje y el catalizador pálido-amarillo restante se secó en flujo de argón a 50 °C durante dos horas.

[0124] En la **Figura 1** se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del catalizador según el Ejemplo 2. Estas imágenes muestran la buena morfología de catalizador correspondiente al catalizador según la invención (Ejemplo 2).

#### 10 Procedimiento de polimerización de etileno-co-1-hexeno

[0125] Se llevaron a cabo polimerizaciones en un reactor autoclave de acero inoxidable de 5 L Buchi equipado con un agitador de paletas y un aporte continuo de etileno. Etileno (>99,95 %), nitrógeno (>99,999 %) y propano (> 97 %), 1-hexeno (> 99 %) se tratan adicionalmente con conjuntos de purificadores extrayendo selectivamente O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> y acetileno.

Una cantidad apropiada de los catalizadores preparados de acuerdo con el Ejemplo 1, 2 y el Ejemplo Comparativo 1 se cargó en un recipiente de alimentación en una caja de guantes tras lo cual el recipiente de alimentación se transfirió al reactor. La autoclave se purga con nitrógeno y se carga con propano (1,1 kg), etileno (150 g) y 1-hexeno (55 ml) a temperatura ambiente. A continuación, la temperatura del reactor se eleva a 60 °C, punto en el cual el catalizador se inyecta bajo N<sub>2</sub> a presión. La temperatura del reactor se reinicializa inmediatamente a 80 °C (tiempo desde 60-80 °C, aproximadamente 5-8 minutos) y se alimenta etileno bajo demanda para mantener una presión total de 38 bares en el reactor. El experimento de polimerización finaliza a 60 minutos después de que se haya alcanzado el punto establecido de 80 °C, a través de una ventilación rápida del contenido del reactor. A continuación, se recoge la muestra polimérica y la misma se deja secar en una campana extractora bien ventilada, durante la noche.

[0126] A partir de la Tabla 1 pueden observarse otros parámetros del proceso de polimerización y de las muestras del copolímero de polietileno:

Polimerización del catalizador	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1
Cantidad de catalizador (mg)	31,5	128	40,3
Productividad (kgPol/g cat)	10,5	0,19	7,6
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	402	n.m.	n.m
Contenido de hexeno por FTIR (% en peso)	3,7	n.m.	4,5
MFR <sub>21kg</sub>	0,81	n.m.	n.m.
Mn (g/mol)	70.600	n.m.	65.800
Mw (g/mol)	209.000	n.m.	233.000
MWD (ninguna)	3	n.m.	3,5
Mz (g/mol)	430.000	n.m.	499.000
Ensuciamiento del Reactor	Ninguno	ninguno	Ensuciamiento fuerte
Morfología de las Partículas Poliméricas	Buena	Buena	Especie de polimerización homogénea muy deficiente
n.m... no medido			

[0127] En la **Figura 2** se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del polímero producido con el catalizador de acuerdo con el Ejemplo 2. Estas imágenes ilustran claramente la buena morfología de las partículas poliméricas del polímero obtenido.

#### 35 Pruebas de solubilidad

[0128] Se estudió la solubilidad del catalizador de acuerdo con el Ejemplo 2 con respecto a pentano, pesando aproximadamente 40 mg del catalizador en una botella con *septa* seguido por 5 ml de pentano. A continuación, la suspensión del catalizador se agitó vigorosamente con un agitador magnético y no se observó ningún cambio de color en el pentano. Se continuó con la mezcla aunque, incluso después de 16 horas, la capa de pentano permanecía incolora, lo cual es una indicación clara de la insolubilidad del catalizador en pentano.



## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un sistema catalizador heterogéneo de polimerización de olefinas, sin soporte, que comprende un compuesto organometálico de un metal de transición del Grupo 3 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido en forma de partículas sólidas, que comprende las etapas de
- a) preparar una solución de componentes de catalizador, que incluyen un aluminoxano, un compuesto que es eficaz para formar clatratos con aluminoxano y un compuesto organometálico de un metal de transición del Grupo 3 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido, en un disolvente de hidrocarburo, produciendo un sistema de dos fases con una capa de disolvente superior, la cual está separada,
- b) preparar un sistema de emulsión líquido/líquido que comprende una fase continua en la cual dicha solución de los componentes de catalizador forma una fase dispersa en forma de gotitas,
- c) solidificar dicha fase dispersa para convertir dichas gotitas en partículas sólidas y opcionalmente recuperar dichas partículas para obtener dicho sistema catalizador.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que dicho aluminoxano en la etapa a) es metilaluminoxano.
3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho compuesto que es eficaz para formar clatratos con aluminoxano es un compuesto M-X o un compuesto de organo-silicio.
4. Proceso según la reivindicación 3, en el que el compuesto M-X que es eficaz para formar clatratos con aluminoxanos en la etapa a) es un compuesto orgánico, inorgánico u organometálico que potencialmente se puede disociar o disociar parcialmente en componentes catiónicos y aniónicos y se seleccionan del grupo de haluros o pseudohaluros alcalinos y alcalinotérreos, hidruros metálicos y sales de alquil, aril y alquil-aril amonio, fosfonio y sulfonio de haluros y pseudohaluros que efectuarán la formación de clatratos mediante sus reacciones con aluminoxano en disolventes de hidrocarburos.
5. Proceso según la reivindicación 4, en el que dicho compuesto M-X se selecciona del grupo de KCl, KF, NaF, KH, LiH, KOSiR<sub>3</sub>, NaBPh<sub>4</sub>, Me<sub>4</sub>NCl, (Octil)<sub>3</sub>NCIme, MePh<sub>3</sub> y KB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>.
6. Proceso según la reivindicación 3, en el que los compuestos de organosilicio que son eficaces en la formación de clatratos estables, líquidos, con el aluminoxano se seleccionan del grupo de hidrocarbiloxilanos de la fórmula (RO)<sub>4-n</sub>R<sub>n</sub>Si donde R es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta aproximadamente 18 átomos de carbono y n está entre 0 y 3; e hidrocarbilo polisiloxanos que tienen entre 2 y 6 átomos de silicio en la molécula y que están separados entre sí por un átomo de oxígeno de tal manera que se produce un esqueleto estructural lineal, ramificado o cíclico de átomos alternos de Si y oxígeno, con el resto de los cuatro enlaces de valencia de cada uno de los átomos de silicio satisfechos individualmente por un grupo hidrocarbilo monovalente, R, tal como se ha definido para los hidrocarbiloxilanos.
7. Proceso según cualquier reivindicación anterior 1 a 6, en el que el compuesto organometálico de un metal de transición es un compuesto metalocénico de fórmula (II)



en donde

cada Cp independientemente es un ligando de homo- o heterociclopentadienilo no sustituido o sustituido y/o fusionado; seleccionándose preferentemente el sustituyente o sustituyentes opcionales de entre halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquino, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo o C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-arilalquilo, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en la fracción anular, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-heteroarilo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-haloalquilo, -SiR''<sub>3</sub>, -OSiR'', -SR'', -PR''<sub>2</sub> ó -NR''<sub>2</sub>, cada R'' es independientemente un hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquino, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo o C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo; o, en el caso de -NR''<sub>2</sub>, los dos sustituyentes R'' pueden formar un anillo junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos,

R es un puente de 1-7 átomos y 0-4 heteroátomos, en donde el(los) heteroátomo(s) puede(n) ser átomo(s) de Si, Ge y/u O, con lo cual cada uno de los átomos del puente puede ser portador independientemente de sustituyentes seleccionados de entre sustituyentes de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquil)sililo, tri(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquil)siloxi o C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo; o un puente de 1-3 heteroátomos seleccionados de entre átomo(s) de silicio, germanio y/u oxígeno,

T es un metal de transición seleccionado de entre Ti, Zr o Hf,

cada A es independientemente H, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alcoxi, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquenoilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinoilo, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-ariloxi, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-arilalquilo, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-arilalquenoilo, -SR<sup>n</sup>, -PR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -SiR<sup>n</sup><sub>3</sub>, -OSiR<sup>n</sup><sub>3</sub> ó -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>;

5 cada R<sup>n</sup> es independientemente hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquenoilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinoilo, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquilo o C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo; o, en el caso de -NR<sup>n</sup><sub>2</sub>, los dos sustituyentes R<sup>n</sup> pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos,

10 n es 0 ó 1,

m es 1 ó 2,

q es 2 ó 3, en donde m+q es igual a la valencia de T.

15 8. Proceso según cualquier reivindicación anterior 1 a 7, en el que el disolvente de hidrocarburo usado en la etapa a) se selecciona del grupo de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> alcanos, tolueno, benceno, xilenos, etilbenceno, cumeno, mesitileno o cimeno.

9. Proceso según la reivindicación 8, en el que el disolvente usado en la etapa a) es tolueno.

20 10. Proceso según cualquier reivindicación anterior 1 a 9, en el que en la etapa a) según una primera variante A:

25 en primer lugar se prepara un clatrato con aluminóxano haciendo reaccionar un compuesto de formación de clatratos con aluminóxano en el disolvente de hidrocarburo, lo cual produce un sistema de dos fases que comprende dos capas orgánicas inmiscibles estables, que permanecen intactas de tal manera que, si se desea, la capa de disolvente superior se puede separar de la capa inferior que contiene clatrato de aluminóxano,

y a continuación se hace reaccionar este clatrato pre-formado, o bien en forma del sistema de dos fases o bien en forma de la capa inferior separada que contiene clatrato de aluminóxano, con el compuesto organometálico,

30 o de acuerdo con una segunda variante B:

35 en primer lugar el aluminóxano se hace reaccionar con el compuesto organometálico en el disolvente de hidrocarburo con la posterior formación de clatrato adicionando el compuesto de formación de clatratos, lo cual produce un sistema de dos fases que comprende dos capas orgánicas inmiscibles estables, las cuales permanecen intactas de tal manera que, si se desea, la capa superior de disolvente se puede separar de la capa inferior que contiene organometálico/clatrato de aluminóxano.

40 11. Proceso según cualquiera de la reivindicaciones anteriores 1 a 10, en el que, en la etapa a), la relación molar de aluminio, proporcionado por el aluminóxano utilizado, y M, proporcionado por el compuesto M-X, respectivamente el compuesto de organosilicio, está en el intervalo de entre 1:1 y 50:1.

45 12. Proceso según cualquiera de la reivindicaciones anteriores 1 a 11, en el que en la etapa a) la relación molar de aluminio, proporcionado por el aluminóxano utilizado, y el metal de transición, proporcionado por el compuesto organometálico utilizado, está en el intervalo de entre 100:1 y 500:1.

50 13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12, en el que en la etapa b) la solución que contiene componentes de catalizador, incluyendo aluminóxano, compuesto de formación de clatratos y compuesto organometálico, se mezcla con un disolvente inmiscible que forma la fase continua del sistema de emulsión líquido/líquido y en el cual dicha solución de los componentes del catalizador forma una fase dispersa en forma de gotitas.

14. Proceso según la reivindicación 13, en el que, en la etapa b), dicho disolvente inmiscible que forma la fase continua comprende un hidrocarburo fluorado, un derivado funcionalizado del mismo o mezclas de los mismos.

55 15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 14, en el que, en la etapa b), durante la formación de dicha emulsión hay presente un agente emulsionante.

60 16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 15, en el que, en la etapa c), la solidificación se efectúa mediante un tratamiento de cambio de temperatura.

17. Sistema catalizador de polimerización de olefinas heterogéneo, sin soporte, obtenible mediante el proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 16.

18. Uso del catalizador según la reivindicación 17, en la polimerización de olefinas.

19. Proceso para la preparación de poliolefinas, que comprende polimerizar por lo menos un monómero de olefinas en presencia de un sistema catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 17.

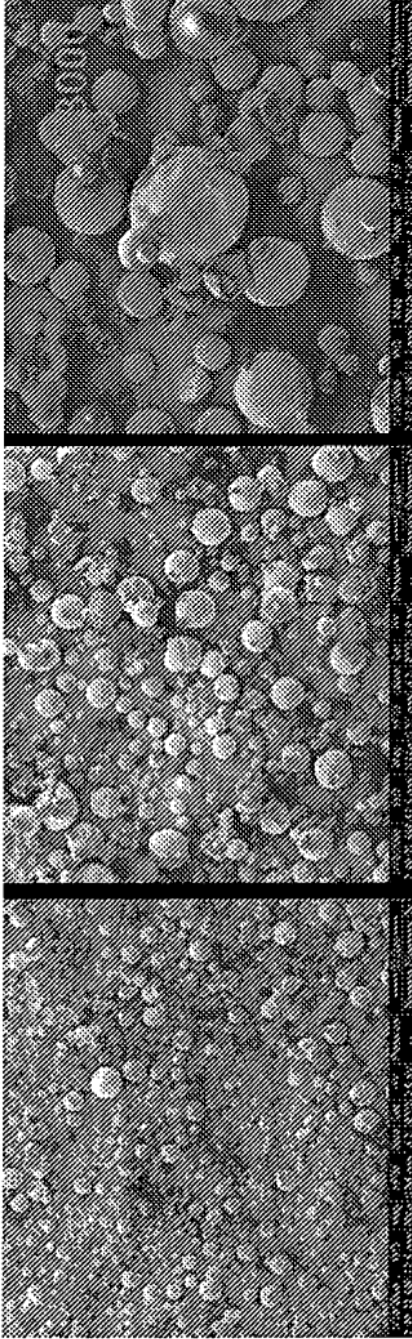


Figura 1: imágenes SEM de los catalizadores según el Ejemplo 2

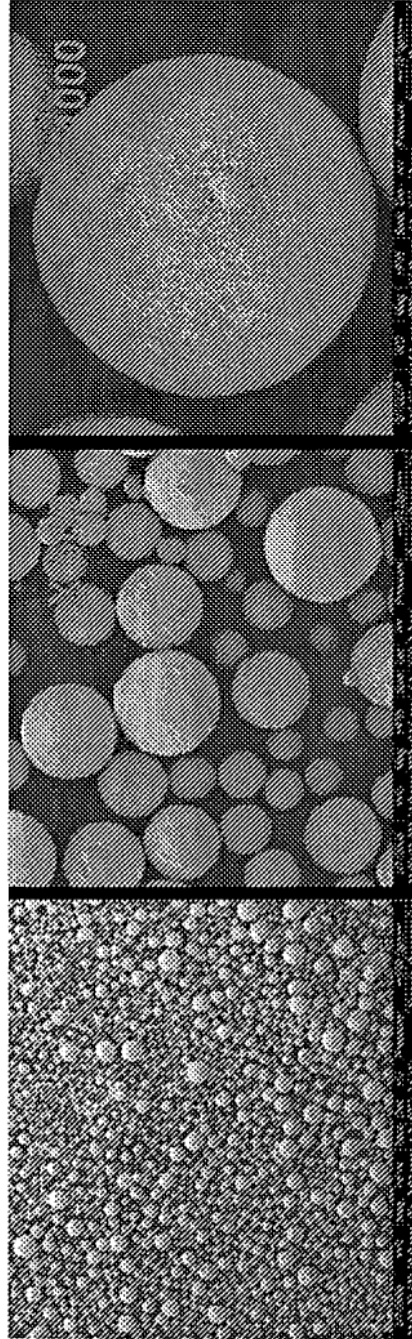


Figura 2: imágenes SEM de las partículas poliméricas obtenidas con el catalizador del Ejemplo 2