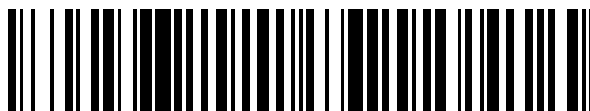


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 366**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2002** **E 02804914 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013** **EP 1456255**

54 Título: **Producción de catalizadores de polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

19.12.2001 EP 01660238

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

14.11.2013

73 Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:

DENIFL, PETER;
VAN PRAET, ERIK;
BARTKE, MICHAEL;
OKSMAN, MARITA;
MUSTONEN, MARJA;
GAROFF, THOMAS y
PESONEN, KARI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 429 366 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

Producción de catalizadores de polimerización de olefinas

Esta invención se refiere a un proceso para la producción de catalizadores para la polimerización de olefinas, y a su uso para polimerizar olefinas.

5 **Técnica anterior**

Se conocen los sistemas de catalizadores, que son disoluciones de uno o más componentes de catalizador (por ejemplo, un compuesto de metal de transición y opcionalmente un cocatalizador), en el campo como sistemas de catalizador homogéneos. Los sistemas homogéneos se usan como líquidos en el proceso de polimerización. Dichos sistemas tienen en general una actividad catalítica satisfactoria, pero su problema ha sido que el polímero producido de este modo presenta una morfología pobre (por ejemplo, el polímero terminal está en forma de pelusa que tiene una baja densidad aparente). Como consecuencia de ello, la operación de los reactores en suspensión y en fase gas que usan sistemas de catalizador homogéneos provoca problemas en la práctica de forma que, entre otros, puede tener lugar la aparición de incrustaciones sobre el reactor.

Se han intentado solucionar los problemas anteriores de varias formas: Se ha polimerizado el sistema homogéneo con un monómero de olefina antes de la actual etapa de polimerización. Dicha prepolimerización, sin embargo, no ha solucionado el problema de la formación de la pelusa polimérica. El documento EP 426 646 de Fina ha sugerido de manera adicional el uso de condiciones específicas de prepolimerización, es decir, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción de un intervalo específico y estrecho, para mejorar la morfología del polímero obtenido de este modo.

En el documento WO 98 37103 se introduce el sistema de catalizador homogéneo en forma de gotas de un determinado tamaño en el interior del reactor de polimerización para controlar el tamaño medio de partículas de una poliolefina producida por medio de polimerización en fase gas. Dichas gotas se forman justo antes de la introducción por medio del uso de un atomizador (es decir, una boquilla de pulverización).

Además, para solucionar los problemas de los sistemas homogéneos en un proceso que no se desarrolla en disolución, se han colocado los componentes de catalizador sobre un soporte, por ejemplo su disolución impregnada, sobre un material de soporte poroso orgánico o inorgánico, por ejemplo sílice. Estos sistemas sobre soporte, conocidos como sistemas de catalizador heterogéneos, se pueden prepolimerizar adicionalmente con el fin de inmovilizar más y estabilizar los componentes de catalizador.

No obstante, los sistemas sobre soporte y opcionalmente prepolimerizados también presentan problemas. Es difícil obtener una distribución uniforme de los componentes de catalizador en el material portador poroso; y puede tener lugar el lixiviado de los componentes de catalizador desde el soporte. Dichos inconvenientes conducen a un comportamiento de polimerización insatisfactorio del catalizador, y como resultado de ello la morfología del producto polimérico obtenido de este modo también es pobre. Además, la distribución no uniforme de los componentes de 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, su comportamiento de polimerización y las propiedades del polímero final.

Por consiguiente, se han propuesto varias medidas para mejorar las propiedades de morfología de los sistemas de catalizador homogéneos. No obstante, debido a la complejidad de los sistemas de catalizador, todavía es necesario desarrollar sistemas de catalizador adicionales y sus métodos de preparación que solucionen los problemas de la práctica de la técnica anterior.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método adicional para preparar un catalizador sólido para la polimerización de olefinas.

Otro objeto de la invención es proporcionar un método alternativo para producir partículas sólidas esféricas sin colocar los componentes de catalizador sobre un soporte poroso.

Otro objeto es proporcionar un proceso de polimerización que usa el catalizador preparado de acuerdo con el método de la invención, así como un catalizador que se puede obtener por medio del método de la invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra la distribución de tamaño de partículas de las partículas de catalizador de acuerdo con la invención preparadas en el Ejemplo 1.

La Figura 2 muestra la forma esférica casi perfecta de las partículas de catalizador de acuerdo con la invención preparadas en el Ejemplo 1.

La Figura 3 muestra la distribución de tamaño de partículas de las partículas de catalizador de acuerdo con la invención preparadas en el Ejemplo 5.

5 Descripción de la invención

La invención se basa en el descubrimiento de que se puede convertir un sistema de catalizador homogéneo que contiene un compuesto organometálico de un metal de transición, de manera controlada, en partículas de catalizador sólidas y uniformes en primer lugar formando un sistema de emulsión líquido/líquido, que comprende como fase dispersada, dicha disolución del sistema de catalizador homogéneo, y como segunda fase continua un disolvente inmiscible con la misma, y posteriormente solidificar dichas gotas dispersadas para formar partículas sólidas que comprenden dicho catalizador.

La invención preparada permite por primera vez obtener partículas de catalizador sólidas esféricas de dicho catalizador de metal de organotransición sin usar, por ejemplo, partículas de portador poroso externo, tal como sílice, que normalmente eran necesarias en la técnica anterior.

De este modo, se puede obtener una distribución uniforme de la composición química, tanto intra-particular como inter-particular. De manera ventajosa, las partículas de catalizador de la invención tienen un comportamiento catalítico uniforme en el proceso de polimerización. Por ejemplo, el catalizador puede proporcionar un comienzo uniforme de la polimerización en un proceso de polimerización.

De manera más específica, la presente invención proporciona un método para producir un catalizador de polimerización de olefinas, que comprende un compuesto organometálico de un metal de transición del grupo 3 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC) o de un actínido o lantánido, que tiene la fórmula (I):



en la que M es un metal de transición como se ha definido anteriormente y cada X es de manera independiente un ligando aniónico monovalente; cada L es de manera independiente un ciclopentadieno sustituido o no sustituido o un derivado mono-, bi- o multicondensado de un ciclopentadieno que opcionalmente porta tres sustituyentes y/o uno o más átomos de hetero anillo del Grupo 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), y que se coordina con M; R es un grupo de formación 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,

en forma de partículas esféricas y sólidas que comprende las etapas de:

- preparar una disolución homogénea del compuesto de fórmula (I) y un activador que contiene Al o B, en el que dicho catalizador se forma *in situ* a partir de los componentes del catalizador en dicha disolución;
- dispersar dicha disolución en un disolvente inmiscible con la misma para formar un sistema de emulsión líquido/líquido en el que dicho uno o más componentes de catalizador están presentes en las gotas de la fase dispersada;
- solidificar dicha fase dispersada para convertir dichas gotas en partículas sólidas, en el que la solidificación se lleva a cabo dentro de las gotas, y
- opcionalmente, recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador

en el que la totalidad o parte de las gotas se convierten en partículas sólidas esféricas.

Por la expresión "preparar una disolución de uno o más componentes de catalizador" se entiende de forma natural que se pueden combinar los compuestos de formación de catalizador en una disolución que se dispersa con el disolvente inmiscible o, de manera alternativa, se pueden preparar al menos dos disoluciones de catalizador por separado para cada uno o parte de los compuestos de formación de catalizador, que posteriormente se dispersan sucesivamente en el disolvente inmiscible.

En una realización preferida de la invención se combina una disolución de uno o más componentes de catalizador, que comprende dicho compuesto de metal de transición y opcionalmente un cocatalizador(es), con un disolvente inerte inmiscible con la misma para formar una emulsión en la que ese disolvente forma la fase líquida continua y la disolución que comprende el(los) componente(s) de catalizador se dispersa en forma de gotas (fase discontinua). Posteriormente, se solidifican las gotas para formar partículas sólidas de catalizador, y se separan las partículas sólidas del líquido y opcionalmente se lavan y/o se secan.

Los términos "inmovilización" y "solidificación" se usan en el presente documento de forma intercambiable para la misma finalidad, es decir, para formar partículas sólidas de catalizador que fluyen libremente en ausencia de un

vehículo poroso externo en forma de partículas, tal como sílice. De este modo, dicha etapa se puede llevar a cabo de varias formas: (i) llevando a cabo una reacción de prepolimerización dentro de las citadas gotas, (ii) reticulando, por ejemplo, reticulando total o parcialmente un componente de catalizador dentro de las citadas gotas por medio de la adición de un agente de reticulación, (iii) llevando a cabo una reacción química dentro de las gotas de modo que el producto de reacción precipita ("solidifica") y/o (iv) provocando un estímulo externo en el sistema de emulsión tal como un cambio de temperatura para provocar la solidificación. De este modo, en dicha etapa el componente(s) de catalizador permanece(n) "fijo(s)" dentro de las partículas sólidas formadas. También es posible que uno o más componentes de catalizador puedan tomar parte en la reacción de solidificación/inmovilización.

Por consiguiente, se obtienen las partículas sólidas de composición uniforme que tienen un intervalo de tamaño de partículas predeterminado.

Además, el tamaño de partículas de las partículas de catalizador de la invención se puede controlar por medio del tamaño de las gotas de la disolución, y se pueden obtener partículas esféricas con una distribución uniforme de tamaño de partículas.

La invención también es industrialmente ventajosa, ya que permite la preparación de las partículas sólidas objeto de transporte en forma de procedimiento de un recipiente.

Fase Dispersada

Los principios para la preparación de sistemas de emulsión de dos fases son conocidos en el campo técnico. De este modo, con el fin de formar el sistema líquido de dos fases, la disolución del componente(s) de catalizador y el disolvente usado como fase líquida continua tienen que ser básicamente inmiscibles al menos durante la etapa de dispersión. Esto se puede conseguir de manera conocida, por ejemplo, escogiendo consecuentemente dichos dos líquidos y/o la temperatura de la etapa de dispersión/etapa de solidificación.

Se puede emplear un disolvente para formar la disolución del componente(s) de catalizador. Dicho disolvente se escoge de manera que disuelva dicho componente(s) de catalizador. Preferentemente, el disolvente puede ser un disolvente orgánico tal como el usado en el campo, que comprende un hidrocarburo opcionalmente sustituido tal como un hidrocarburo lineal o ramificado, alifático, alicíclico o aromático, tal como un alcano lineal o cíclico o un alqueno, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contiene halógeno.

Ejemplos de hidrocarburos aromáticos son tolueno, benceno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno y xileno. El tolueno es un disolvente preferido. La disolución puede comprender uno o más disolventes. Dicho disolvente inerte se puede usar para facilitar la formación de la emulsión, y normalmente no forma parte de las partículas solidificadas, sino por ejemplo, se retira después de la etapa de solidificación junto con la fase continua.

De manera alternativa, un disolvente puede tomar parte en la solidificación, por ejemplo, se puede usar un hidrocarburo inerte que tenga un punto de fusión elevado (ceras), tal como por encima de 40 °C, de manera apropiada por encima de 70 °C, por ejemplo por encima de 80 °C o 90 °C, como disolvente de la fase dispersada para inmovilizar los compuestos de catalizador dentro de las gotas formadas.

En otra realización, el disolvente consiste total o parcialmente en un monómero líquido, por ejemplo, un monómero de olefina líquido diseñado para polimerizar en una etapa de inmovilización de "prepolimerización".

Fase Continua

El disolvente usado para formar la fase líquida continua es un disolvente individual o una mezcla de disolventes diferentes y es inmisible con la disolución del componente(s) de catalizador al menos en las condiciones (por ejemplo, temperaturas) usadas durante la etapa de dispersión. Preferentemente, dicho disolvente es inerte con respecto a dichos compuestos.

La expresión "inerte con respecto a dichos compuestos" significa en la presente memoria que el disolvente de la fase continua es químicamente inerte, es decir, no experimenta reacción química con ningún componente de formación del catalizador o componente de formación de precursor de catalizador. De este modo, se forman las partículas sólidas del catalizador o cualquiera de sus precursores en las gotas a partir de los compuestos que se originan a partir de la fase dispersada, es decir, se proporcionan a la emulsión en una disolución dispersada en el interior de la fase continua.

Es preferible que el componente(s) de catalizador usado para formar el catalizador sólido o el componente de catalizador, tal y como viene definido por "compuestos de catalizador" a continuación, no sea soluble en el disolvente de la fase líquida continua. Preferentemente, dicho componente(s) de catalizador es básicamente insoluble en dicho disolvente de formación de fase continua.

Los inventores han descubierto de forma básica que la solidificación tiene lugar esencialmente después de que se formen las gotas, es decir, la solidificación se lleva a cabo dentro de las gotas, por ejemplo, provocando una reacción de solidificación entre los compuestos presentes en las gotas. Además, incluso si se añade parte del

agente de solidificación al sistema por separado, reacciona en el interior de la fase de la gota ya que no se produce el paso de ningún componente de formación de catalizador de las gotas a la fase continua para reaccionar en ella.

El término "emulsión" usado en la presente memoria cubre tanto sistemas bi- como multifásicos.

5 Este descubrimiento también aplica a los casos en los que se retira el disolvente de las gotas (por ejemplo, debido a un cambio de temperatura) para provocar la solidificación de los ingredientes activos, de manera que dichos ingredientes de solidificación permanezcan básicamente en forma de "gota".

10 En una realización particularmente preferida, de la invención, dicho disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte e incluye disolventes orgánicos halogenados, en particular disolventes orgánicos fluorados, preferentemente disolventes orgánicos semi-, per- o altamente fluorados y sus derivados funcionalizados, lo que significa que dichos disolventes pueden contener otros grupos funcionales y/o halógenos adicionales tales como cloro.

15 Ejemplos de los disolventes anteriormente mencionados son (a) hidrocarburos semi-, per- o altamente fluorados, tales como alcanos, alquenos y cicloalcanos, (b) éteres, por ejemplo, éteres perfluorados y (c) aminas, en particular aminas terciarias, y sus derivados funcionalizados. Se prefieren perfluorohidrocarburos de por ejemplo, C3-C30, tal como C4-C10. Ejemplos específicos de perfluoroalcanos apropiados y -cicloalcanos incluyen perfluorohexano, -heptano, -octano y -(metilciclohexano). Hidrocarburos semi fluorados se refieren particularmente a n-alcanos semifluorados, tales como perfluoroalquil-alcano.

20 Hidrocarburos "semi-fluorados" también incluyen hidrocarburos en los cuales se alternan bloques de -C-F y -C-H. "Altamente fluorado" significa que la mayoría de las unidades -C-H están sustituidas por unidades -C-F. "Perfluorado" significa que todas las unidades -C-H están sustituidas por unidades -C-F. En este sentido, se refiere a los artículos de A. Enders y G. Maas en "Chemie in unserer Zeit", 34. Jahrg. 2000, Nr. 6, y de Pierandrea Lo Nostro en "Advances in Colloid and Interface Science, 56 (1995), 245-287, Elsevier Science.

Los disolventes fluorados son particularmente preferidos ya que son polares, hidrófobos y tienen una miscibilidad muy limitada con disolventes orgánicos comunes en determinados intervalos de temperatura.

25 Además, estos disolventes fluorados son químicamente muy inertes y son disolventes muy pobres para los compuestos polares tales como compuestos catalíticamente activos y precursores o sus productos de reacción. Este descubrimiento de los inventores es muy importante en la formación de las partículas de catalizador, ya que se pueden mantener los compuestos reactivos dentro de la fase de gota de manera que no tengan lugar reacciones importantes en la fase continua, que empeorarían la morfología de las partículas solidificadas de catalizador.

30 Debido a las propiedades pobres de los disolventes anteriores, permanece la "forma de gota" de los componentes de catalizador incluso si se retira inicialmente el disolvente usado en la disolución de catalizador durante la solidificación, por ejemplo, por medio de calentamiento del sistema.

35 También se describe en la presente memoria el uso de dichos disolventes orgánicos fluorados o sus mezclas para la preparación de al menos un sistema de emulsión de dos fases para producir catalizadores sólidos de polimerización de olefinas, en el que dicho sistema de emulsión de al menos dos fases comprende fases continuas y dispersadas y en el que dicho disolvente orgánico fluorado o sus mezclas forman la fase continua de la emulsión.

Etapas de Dispersión

40 Se puede formar la emulsión por cualquier medio conocido en la técnica: por medio de mezcla, tal como por medio de agitación de dicha disolución vigorosamente en dicho disolvente que forma la fase continua o por medio de molinos de mezcla, o por medio de ondas de ultra sonido. La mezcla se puede llevar a cabo a temperaturas bajas o elevadas, por ejemplo, de entre 0 y 100 °C, dependiendo, entre otros, de los disolventes usados, y se escoge consecuentemente.

45 Otra posibilidad es el uso del denominado método de cambio de fase para preparar la emulsión en primer lugar formando un sistema homogéneo que posteriormente se transfiere por medio de modificación de la temperatura del sistema a al menos un sistema bifásico de manera que se formen las gotas. Si fuese necesario, se puede añadir parte de los compuestos formadores de catalizador una vez que se ha formado el sistema de emulsión.

50 La formación de la emulsión por medio de dicho cambio de "una fase" puede ser un método preferido, especialmente cuando, por ejemplo, se usan disolventes fluorados como fase continua, debido a que la miscibilidad de los disolventes fluorados, en particular de los disolventes perfluorados, con disolventes orgánicos comunes (por ejemplo, alcano, tal como pentano, hexano, cloroformo, tolueno) depende de la temperatura, de forma que se puede formar un sistema de una fase (fase homogénea) del disolvente de flúor y un disolvente orgánico común bajo una determinada temperatura crítica.

La proporción del primer (por ejemplo, el disolvente fluorado) y segundo disolvente (la disolución de catalizador se escoge de manera que la primera disolución forme la fase discontinua (gotas) en el sistema de al menos dos fases.

Se mantiene el estado de dos fases durante la etapa de formación de la emulsión y la etapa de solidificación, como por ejemplo, por medio de agitación apropiada.

De manera adicional, se pueden usar agentes de emulsionado/estabilizadores de emulsión, preferentemente de manera conocida en la técnica, para facilitar la formación y/o la estabilidad de la emulsión. Para dicha finalidad, se pueden usar tensioactivos, por ejemplo, tal como tensioactivos basados en hidrocarburos (incluyendo hidrocarburos poliméricos con un peso molecular, por ejemplo, hasta 10 000, opcionalmente interrumpidos por un heteroátomo(s)), preferentemente hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos semi-, o altamente fluorados que opcionalmente tienen un grupo funcional, o preferentemente hidrocarburos semi-, per- o altamente fluorados que tienen un terminal funcionalizado.

De manera alternativa, también se puede formar un coadyuvante de emulsionado y/o estabilizador de emulsión haciendo reaccionar un precursor de tensioactivo que porta al menos un grupo funcional con un compuesto reactivo con dicho grupo funcional y presente en la disolución de catalizador o en el disolvente que forma la fase continua. El producto de reacción obtenido actúa como coadyuvante de emulsionado actual y/o estabilizador en el sistema de emulsión formado. Esta realización no está ligada a la presente invención, sino que en principio se puede usar para formar cualquier sistema de emulsión, y también para preparar catalizadores diferentes de los presentes catalizadores, por ejemplo, catalizadores de tipo Ziegler Natta.

Ejemplos de precursores que se pueden usar para la formación de dicho producto de reacción incluyen, por ejemplo, tensioactivos conocidos que portan al menos un grupo funcional seleccionado por ejemplo entre -OH, -SH, -NH₂, -COOH, -COONH₂ y/o cualquier derivado reactivo de esos grupos, por ejemplo, hidrocarburos semi-, per- o altamente fluorados que portan uno o más de dichos grupos funcionales. Preferentemente, el precursor de tensioactivo tiene una funcionalidad terminal como se ha definido anteriormente.

El compuesto que reacciona con dicho precursor de tensioactivo está preferentemente presente en la disolución de catalizador y pueden ser un aditivo adicional o uno o más de los compuestos de formación de catalizador, preferentemente diferente del compuesto de metal de transición catalíticamente activo (por ejemplo, diferente del metaloceno o no metaloceno). Preferentemente, dicho compuesto es por ejemplo un coactivador, tal como un compuesto del grupo 13, de manera apropiada un compuesto de organoaluminio, tal como un compuesto de alquil aluminio que comprende opcionalmente halógeno o, preferentemente, en el caso de metalocenos, un compuesto de aluminóxano (por ejemplo, como se conoce en la técnica).

La adición del precursor de tensioactivo se puede llevar a cabo, por ejemplo, antes de la etapa de dispersión de la disolución de catalizador. No obstante, el precursor de tensioactivo también se puede añadir al sistema formado de emulsión, de manera que, preferentemente, se añada el compuesto de metal de transición, por ejemplo un metaloceno, a la fase dispersada después de la formación del producto de reacción del precursor de tensioactivo y dicho compuesto, por ejemplo un cocatalizador, del sistema de emulsión. Después de dicha reacción, si fuese necesario, se puede aumentar la cantidad de dicho compuesto, por ejemplo un cocatalizador, en la disolución de catalizador con una adición posterior del compuesto, bien por separado o por ejemplo junto con el compuesto de metal de transición.

Preferentemente, se hace reaccionar el precursor de tensioactivo con un compuesto de la disolución de catalizador antes de la adición del compuesto de metal de transición. En una realización preferida, se hace reaccionar un alcohol C₁₋₃₀, altamente fluorado (de manera apropiada C₄₋₂₀ ó C₅₋₁₀) (por ejemplo heptanol altamente fluorado, octano o nonanol) con un cocatalizador, en la presente invención preferentemente aluminóxano, presente en la disolución de catalizador para formar el tensioactivo "actual". Posteriormente, se añade una cantidad adicional de cocatalizador y compuesto de metal de transición, por ejemplo un metaloceno, a dicha disolución y se dispersa la disolución obtenida en el disolvente que forma la fase continua. Se puede preparar la disolución de tensioactivo "actual" antes de la etapa de dispersión o en el sistema dispersado. Si se prepara dicha disolución antes de la etapa de dispersión, entonces la disolución de tensioactivo "actual" preparada y la disolución de metal de transición se pueden dispersar de forma sucesiva (por ejemplo, la disolución de tensioactivo primero) en el disolvente inmiscible, o se pueden combinar juntos antes de la etapa de dispersión.

Se puede seleccionar el tamaño de gota y la distribución de tamaño de la fase discontinua formada o se puede controlar de manera conocida en la técnica, por medio de la elección del dispositivo para la formación de la emulsión y por medio de la energía puesta en juego en el emulsionado.

En el proceso de preparación de la invención, la disolución ya puede contener todos los compuestos (a añadir) antes de su etapa de dispersión. De manera alternativa, por ejemplo, dependiendo de la reactividad de los compuestos, se puede formar en primer lugar la fase dispersada a partir de uno o más de los compuestos, y, posteriormente, se puede(n) añadir el(los) otro(s) compuesto(s) por separado a dicha fase dispersada. Esos dichos otros compuestos se pueden añadir en forma de una disolución o ya en forma de una emulsión.

Se pueden añadir agentes adicionales y/o componentes al sistema en cualquier etapa de la etapa de dispersión y/o solidificación, si fuese necesario.

Compuestos de catalizador

La expresión "componente de catalizador" según se usa en la presente memoria incluye, además de dicho compuesto de metal de transición, también cualquier cocatalizador(es) adicional(es) (por ejemplo compuestos adicionales de metal de transición y/o activadores y/o neutralizadores de veneno) y/o cualesquiera producto(s) de reacción de un compuesto(s) de transición y un cocatalizador(es). De este modo, se puede formar el catalizador in situ a partir de los componentes de catalizador en dicha disolución de manera conocida en la técnica.

Debería entenderse que el catalizador preparado de acuerdo con la invención puede usarse como tal en la polimerización. Además, dicho catalizador de la invención puede ser parte de otro sistema de catalizador. Estas alternativas están dentro del conocimiento de la persona experta.

La expresión "un compuesto organometálico de un metal de transición" incluye cualquier compuesto de metaloceno de un metal de transición que porta al menos un ligando orgánico (coordinación) y exhibe la actividad catalítica solo o junto con un cocatalizador. Los compuestos de metal de transición son bien conocidos en la técnica y la presente invención cubre, por ejemplo, compuestos de metales del Grupo 3 a 10, por ejemplo, Grupo 3 a 7, o 3 a 6, tal como el Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989), así como también lantánidos y actínidos.

Por consiguiente, dicho compuesto de metal de organotransición tiene la siguiente fórmula I:

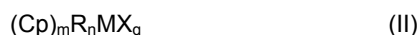


en la que M es un metal de transición como se ha definido anteriormente y cada X es de manera independiente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando-σ; cada L es de manera independiente un ciclopentadieno sustituido o no sustituido o un derivado mono-, bi- o multicondensado de un ciclopentadieno que opcionalmente porta tres sustituyentes y/o uno o más átomos de hetero anillo del Grupo 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC), y que se coordina con M; R es un grupo de formación de 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.

Por "ligando-σ" se entiende un grupo unido al metal en uno o más lugares por medio de un enlace sigma.

Dicho compuesto I de metal de organotransición es un grupo de compuestos conocido como metalocenos. Dichos metalocenos portan al menos un ligando orgánico, generalmente 1, 2 ó 3, por ejemplo 1 ó 2, que está unido-η al metal, por ejemplo, un ligando η²⁻⁶, tal como un ligando-η⁵. Preferentemente, un metaloceno es un metal de transición del Grupo 4 a 6, de manera apropiada un titanoceno, circonoceno o hafnoceno, que contiene al menos un ligando-η⁵, que es por ejemplo un ciclopentadienilo opcionalmente sustituido, un indenilo opcionalmente sustituido, un tetrahidroindenilo opcionalmente sustituido o un fluorenilo opcionalmente sustituido.

El compuesto de metaloceno puede tener la fórmula II:



en la que:

cada Cp es de manera independiente un ligando homo- o heterociclopentadienilo condensado y/o sustituido o no sustituido, por ejemplo un ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o un ligando fluorenilo sustituido o no sustituido; preferentemente el uno o más sustituyente(s) está seleccionado entre halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo-C1-C20, alquenilo C2-C20, alquinilo-C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20 o arilalquilo C7-C20), cicloalquilo C3-C12 que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en el resto de anillo, heteroarilo-C6-C20, haloalquilo-C1-C20, SiR¹₃, -OSiR¹₃, -SR¹, -PR¹₂ ó -NR¹₂, cada R¹ es de manera independiente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo-C1-C20, alquenilo-C2-C20, alquinilo-C2-C20, cicloalquilo-C3-C12 o arilo-C6-C20; o por ejemplo, en el caso de -NR¹₂, los sustituyentes R¹ pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al cual se encuentran unidos;

R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo un puente de 1-4 átomos y 0-4 heteroátomos, en el que el heteroátomo(s) puede ser por ejemplo Si, Ge y/o átomo(s) de O, de manera que cada uno de los átomos del puente puede portar sustituyentes de manera independiente, tal como sustituyentes alquilo-C1-C20, tri(alquil-C1-C20)sililo, tri(alquil-C1-C20)siloxi o arilo-C6-C20; o un puente de 1-3, por ejemplo uno o dos, heteroátomos, tales como átomo(s) de silicio, germanio y/o oxígeno, por ejemplo -SiR¹₂, en la que cada R¹ es de manera independiente un residuo alquilo-C1-C20, arilo-C6-C20 o tri(alquil-C1-C20-alquil)sililo, tal como trimetilsilil-;

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

cada X es de manera independiente un ligando-sigma, tal como H, halógeno, alquilo-C1-C20, alcoxi-C1-C20, alquenilo-C2-C20, alquinilo-C2-C20, cicloalquilo-C3-C12, arilo-C6-C20, ariloxi-C6-C20, arilalquilo-C7-C20, arilalquenilo-C7-C20, -SR¹, -PR¹₃, -SiR¹₃, -OSiR¹₃ o -NR¹₂, cada R¹ es de manera independiente hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo-C1-C20, alquenilo-C2-C20, alquinilo-C2-C20, cicloalquilo-C3-C12 o arilo-C6-C20; o

por ejemplo en el caso de $-NR''_2$, los dos sustituyentes R'' pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos;

y cada uno del resto de anillo anteriormente mencionado solo o como parte de un resto como el sustituyente para Cp, X, R'' o R^1 puede además estar sustituido por ejemplo con alquilo-C1-C20 que puede contener Si y/o átomos de O;

n es 0, 1 ó 2, por ejemplo 0 ó 1,

m es 1, 2 ó 3, por ejemplo 1 ó 2,

q es 1, 2 ó 3, por ejemplo 2 ó 3,

en el que $m+q$ es igual a la valencia de M.

10 Dichos metalocenos II y su preparación con bien conocidos en la técnica.

Preferentemente, Cp es ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente y puede además portar un anillo condensado de 3 a 7 átomos, por ejemplo, 4, 5 ó 6, pudiendo ser el anillo aromático o parcialmente saturado.

15 En un subgrupo apropiado de los compuestos de Fórmula II, cada Cp porta de manera independiente uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo-C1-C20, arilo-C6-C20, arilalquilo-C7-C20 (en el que el anillo arilo solo o como parte de un resto adicional puede además estar sustituido como se ha indicado anteriormente). $-OSiR''_3$, en el que R'' es como se ha indicado anteriormente, preferentemente alquilo-C1-C20; X es H, halógeno, alquilo-C1-C20, alcoxi-C1-C20, arilo-C6-C20, arilalqueno-C7-C20 o $-NR''_2$ como se ha definido anteriormente, por ejemplo, $-N(\text{alquil-C1-C20})_2$; R es un puente de metileno, etileno o sililo, en el que el sililo puede estar sustituido como se ha definido anteriormente, por ejemplo un puente de dimetilsililo=, metilfenilsililo= o trimetilsililmetilsililo=; n es 0 ó 1; m es 2 y q es dos.

Preferentemente, R'' es diferente de hidrógeno.

25 Un subgrupo específico incluye los metalocenos bien conocidos de Zr, Hf y Ti con uno o dos, por ejemplo, dos, ligandos- η^5 que pueden estar unidos formando puente o sin formar puente a ligandos de ciclopentadienilo opcionalmente sustituidos con por ejemplo siloxi, alquilo y/o arilo como se ha definido anteriormente, o con dos ligandos indenilo que forman puente o que no forman puente opcionalmente sustituidos en algunos de los restos de anillo con por ejemplo, siloxi, alquilo y/o arilo como se ha definido anteriormente, por ejemplo en las posiciones 2-, 3-, 4- y/o 7-. Como ejemplos específicos por ejemplo se pueden mencionar dihalogenuros de bis(alquilciclopentadienil)Zr (o Ti o Hf), tal como bis(n-butilciclopentadienil)ZrCl₂ y bis(n-butilciclopentadienil)HfCl₂, véase por ejemplo el documento EP-A-129 368. Ejemplos de compuestos en los que el átomo de metal porta un ligando $-NR''_2$ se describen, entre otros, en el documento WO-A-9856831 y en el documento WO-A-0034341. Metalocenos adicionales se describen por ejemplo en el documento EP-A-260 130. Ejemplos adicionales de metalocenos que se pueden usar se pueden encontrar también por ejemplo a partir del documento WO-A-9728170, el documento WO-A-9846616, el documento WO-A-9849208, el documento WO-A-9912981, el documento WO-A-9919335, el documento WO-A-9856931, el documento WO-A-00/34341 el documento EP-A-423 101 y el documento EP-A-537 130, así como también en V.C. Gibson et al., en Angew. Chem. Int. Ed., vol 38, 1999, pp. 428-447.

40 De manera alternativa, en otro subgrupo de los compuestos de metaloceno, el metal porta un grupo Cp como se ha definido anteriormente y de manera adicional un ligando η^1 o η^2 , en el que dichos ligandos pueden o no formar un puente uno con el otro. Este subgrupo incluye los denominados "compuestos de escorpión" (con geometría impedida) en el que el metal está formando un complejo por medio de un ligando η^5 unido formando un puente a un ligando η^1 o η^2 , preferentemente un ligando η^1 (por ejemplo unido- σ), por ejemplo un complejo de metal de un grupo Cp como se ha definido anteriormente, por ejemplo, un grupo ciclopentadienilo, que porta, por medio de un miembro de puente, un grupo cíclico o acíclico que contiene al menos un heteroátomo, por ejemplo $-NR''_2$ como se ha definido anteriormente. Dichos compuestos se describen por ejemplo en el documento WO-a-9613529.

45 Preferentemente, cualquier residuo de alquilo, alqueno o alquino referido anteriormente solo o como parte de un resto puede ser lineal o ramificado, y contener hasta 9, por ejemplo hasta 6 átomos de carbono. Preferentemente, arilo es fenilo o naftaleno. Halógeno significa, F, Cl, Br ó I, preferentemente Cl.

50 La expresión "que no es metaloceno" significa compuestos, que no portan ligandos ciclopentadienilo o sus derivados condensados, sino uno o más ligandos mono-, bi- o multidentados, η^- o σ^- , que no son ciclopentadienilo. Dichos ligandos se pueden escoger por ejemplo entre (a) ligandos acíclicos, η^1 - a η^4 - o η^6 - formados por átomos de los Grupos 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC) por ejemplo, un ligando pentadienilo acíclico en el que la cadena consiste en átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos de los Grupos 13 a 16 (IUPAC), y en el que el ligando de cadena abierta puede estar condensado con uno o dos, preferentemente dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o portar otros sustituyentes adicionales (véase por ejemplo, el documento WO 01 70395, el

documento WO 97 10248 y el documento WO 99 41290), o (b) ligandos mono-, bi- o multidentados, cíclicos σ -, η^1 - a η^4 - o η^6 - formados por sistemas de anillo mono-, bi- o multicíclicos sustituidos o no sustituidos, por ejemplo, sistemas de anillo parcialmente saturados aromáticos o no aromáticos, que contienen átomos de carbono de anillo y opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados entre los Grupos 15 y 16 de la Tabla Periódica (IUPAC) (véase por ejemplo el documento WO 99 10353). Los sistemas de anillo bi- o multidentados incluyen también sistemas de anillo con forma de puente en los que cada anillo está unido por medio de un grupo de formación de puente, por ejemplo por medio de un átomo de los Grupos 15 ó 16, de la Tabla Periódica, por ejemplo N, O ó S, al átomo de metal de transición (véase el documento WO 02 060963). Como ejemplos de dichos compuestos, entre otros, complejos de metal de transición con ligandos aromáticos o alifáticos, cíclicos o acíclicos, basados en nitrógeno, por ejemplo tal como los descritos en la solicitud anterior del solicitante WO-A-9910353 o en la revisión de V.C. Gibson et al., en *Angew. Chem. Int. Ed.*, engl., vol 38, 1999, pp. 428-447 o con ligandos basados en oxígeno, tales como los complejos de metal del Grupo 4 que portan ligandos alcóxido alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, bidentados, por ejemplo, ligandos bisfenólicos que forman puente, opcionalmente sustituidos (véase, entre otros, la revisión anterior de Gibson et al.). Ejemplos específicos adicionales de ligandos que no son η^5 son amidas, amida-difosfano, amidinato, aminopiridinato, benzamidinato, azacicloalquenilo, tal como triazabicicloalquenilo, alilo, beta-dicetimato y arilóxido. Debería apreciarse que la diversidad no afecta a la aplicabilidad del proceso de la invención, cuyas medidas esenciales de conformación de partículas no se ven afectadas por el contenido particular de las partículas objeto de conformación.

La preparación de metallocenos y sus ligandos orgánicos, que se pueden usar en la invención está bien documentada en la técnica anterior, y se hace referencia por ejemplo a los documentos citados anteriormente. Algunos de los citados compuestos también se encuentran disponibles comercialmente. De este modo, se pueden preparar dichos compuestos de metal de transición de acuerdo con, o de manera análoga a, los métodos descritos en la bibliografía, por ejemplo, preparando en primer lugar el resto de ligando orgánico y posteriormente sometiendo a metalación dicho ligando orgánico (ligando- η) con un metal de transición. De manera alternativa, se puede intercambiar un ión metálico de un metalloceno existente por otro ión metálico por medio de transmetalación.

Si se usan diferentes compuestos de metal de transición (sistemas duales mixtos o de multicatalizador), estos pueden ser cualesquiera combinaciones de los compuestos de organometal anteriores o de los compuestos de organometal anteriores con otros compuestos de catalizador (incluyendo sistemas de Ziegler-Natta y de óxido de cromo), por ejemplo, una combinación de al menos dos o más metallocenos, de un metalloceno y un no metalloceno, así como también de un metalloceno y/o un no metalloceno con un sistema de catalizador de Ziegler-Natta (que comprende 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).

Como se ha comentado anteriormente, el catalizador preparado de acuerdo con la presente invención puede comprender además uno o más cocatalizadores bien conocidos en la técnica, preferentemente un activador que contiene aluminio o boro. Ejemplos de dichos activadores son compuestos de organo aluminio, tales como un compuesto de trialkilaluminio y/o un compuesto de aluminóxano, o cocatalizadores iónicos que no son de coordinación, tales como activadores de boro.

Cocatalizadores preferidos para metallocenos y no metallocenos, si se desea, son los aluminóxanos, en particular alkylaluminóxano-C1-C10, del modo más particular metilaluminóxano (MAO). Se pueden usar dichos aluminóxanos como cocatalizador único o junto con otro cocatalizador(es). De este modo, además de los aluminóxanos, se pueden usar otros catalizadores formadores de complejo catiónico. A este respecto, se pueden hacer mención particularmente a compuesto de boro conocidos en la técnica. Dichos activadores se encuentran disponibles comercialmente o se pueden preparar de acuerdo con la bibliografía de la técnica anterior.

Catalizadores de aluminóxano adicionales se describen, entre otros, en el documento WO-A-9428034. Estos son oligómeros lineales o cíclicos que tienen hasta 40, preferentemente de 3 a 20, unidades de repetición de $-(Al(R'')O)-$ (en las que R'' es hidrógeno, alkilo-C1-C10 (preferentemente metilo) o arilo-C6-C18 o sus mezclas).

El uso y las cantidades de dichos activadores se encuentran dentro del conocimiento del experto en el campo. A modo de ejemplo, con los activadores de boro, se puede usar una relación de metal de transición con respecto a activador de boro de 5:1 a 1:5, preferentemente de 2:1 a 1:2, tal como 1:1. En el caso de los aluminóxanos, tal como metilaluminóxano (MAO), se puede escoger la cantidad de Al, proporcionado por el aluminóxano, para proporcionar una proporción molar de Al:metal de transición por ejemplo dentro del intervalo de 1:1 a 10 000:1, de manera apropiada de 5:1 a 8000:1, preferentemente de 10:1 a 7000:1, por ejemplo de 100:1 a 4000:1, tal como se usa normalmente para los sistemas de catalizador homogéneo, o, dependiendo de los compuestos usados de formación de catalizador, también se pueden usar de 10:1 a 500:1, tal como de 100:1 a 300:1 como se usa normalmente para los sistemas de catalizador heterogéneos.

De este modo, la cantidad de cocatalizador a emplear en el catalizador de la invención es variable, y depende de las condiciones y de del compuesto de metal transición particular seleccionado de manera bien conocida por el experto en la técnica.

Se pueden añadir a dicha disolución cualesquiera componentes adicionales que pueden estar presentes en la disolución que comprende el compuesto de organotransición antes o, de manera alternativa, después de la etapa de dispersión.

Etapas de solidificación

- 5 Como se ha comentado anteriormente, la inmovilización/solidificación se puede llevar a cabo de varias formas: Una de las realizaciones preferidas es por medio de polimerización de un monómero olefínico presente en dichas gotas. El monómero olefínico, de manera conveniente, puede ser un alqueno empleado como disolvente para formar la disolución del componente(s) de catalizador.
- 10 En una realización adicional de la invención, se lleva a cabo la polimerización por medio de adición de un monómero, en estado líquido o, preferentemente, gaseoso a la emulsión. El componente de metal de transición catalíticamente activo o cualquier otro compuesto catalíticamente activo, tal como un peróxido, presente en las gotas de la disolución provoca que los monómeros polimericen dentro de las gotas. La matriz polimérica formada, a su vez, provoca que las gotas se solidifiquen. También es posible usar una combinación de monómero(s) líquido(s) y gaseoso(s) que puede contener el mismo monómero o un monómero diferente.
- 15 La cantidad de monómero usada puede corresponder a la cantidad de la disolución.
- El monómero usado para la prepolimerización de las gotas del sistema de al menos dos fases puede ser cualquier monómero líquido o gaseoso convencional. Cuando el disolvente usado para formar la disolución del componente(s) de catalizador no es el monómero de solidificación, preferentemente se usa un monómero gaseoso. A modo de ejemplos, se pueden usar monómeros de olefina que tienen cada uno 2 a 20 átomos de carbono. La olefina puede ser lineal o ramificada, cíclica o acíclica, aromática o alifática, incluyendo etileno, propileno, 1-buteno, 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 2-etil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 1-octeno, estireno, vinilciclohexano, etc.
- 20 El monómero usado para la prepolimerización puede ser el mismo o diferente, preferentemente el mismo, que el usado para la etapa de polimerización actual; también se puede usar un comonómero en la etapa de prepolimerización. Se pueden escoger las condiciones de prepolimerización (temperatura, período de tiempo, etc.) de forma análoga a las descritas en la técnica, y obviamente se evitará cualquier riesgo de ruptura de la emulsión que define las gotas. En el caso de usar un monómero líquido como disolución para los componentes del catalizador, se puede iniciar la actual de reacción de prepolimerización/etapa de inmovilización y se puede controlar, por ejemplo, por medio de la temperatura.
- 25 En general, se usa el monómero en cantidades suficientes para provocar la precipitación del prepolímero formado, es decir, la formación de una matriz prepolimérica sólida, dentro de las gotas, de manera que se obtienen partículas sólidas poliméricas con un tamaño uniforme que contienen el(los) componente(s) de catalizador fijada(s) a la matriz. Se puede controlar el tamaño de las partículas conformadas por medio del tamaño de gota de la fase dispersada, la concentración de catalizador en la disolución, la cantidad usada del monómero y/o las condiciones de prepolimerización (tiempo, temperatura, etc.).
- 30 Se pueden usar los principios de prepolimerización que se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-279 863. Además, en general, se puede diluir una corriente de alimentación de monómero gaseoso con nitrógeno u otro gas inerte. También se puede usar hidrógeno de manera conocida durante la prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero.
- 35 De manera alternativa, se puede llevar a cabo la solidificación induciendo dentro de las partículas una reacción química entre dos o más reaccionantes que da lugar a un producto sólido que contiene el catalizador. Se puede lograr la inducción por medio de adición de un reaccionante(s) y/o por medio de modificación de la temperatura. Además, la solidificación se puede llevar a cabo por medio de reticulación de dicho activador con un agente de reticulación. Por ejemplo, la reticulación de aluminóxano, tal como MAO, se puede llevar a cabo de manera conocida usando los principios descritos por ejemplo en el documento EP-A-685 494.
- 40 En una realización particularmente preferida, la solidificación se lleva a cabo una vez que se ha formado la emulsión sometiendo el sistema a un estímulo externo, tal como un cambio de temperatura. Se pueden usar diferencias de temperatura de por ejemplo 5 a 100 °C, tal como de 10 a 100 °C, o de 20 a 90 °C, tal como de 50 a 80 °C, por ejemplo de 70 a 80 °C.
- 45 Se puede someter el sistema de emulsión a un cambio rápido de temperatura para provocar una solidificación rápida en el sistema dispersado. Por ejemplo, se puede someter la fase dispersada a un cambio inmediato de temperatura (de milisegundos a unos pocos segundos) con el fin de conseguir una solidificación instantánea del(de los) componente(s) dentro de las gotas. El cambio de temperatura apropiado, es decir, un aumento o disminución de la temperatura del sistema de emulsión, necesario para la tasa de solidificación deseada de los componentes no puede estar limitado a ningún intervalo específico, sino que depende naturalmente del sistema de emulsión, entre otros, de los compuestos usados y de sus proporciones/concentraciones, así como también de los disolventes usados, y se

escogen consecuentemente. También resulta evidente que se pueden usar cualesquiera técnicas para proporcionar el efecto de calentamiento o enfriamiento suficiente al sistema dispersado con el fin de provocar la solidificación deseada.

- 5 En una realización, el efecto de calentamiento o enfriamiento se obtiene incorporando el sistema de emulsión con una determinada temperatura a un medio receptor inerte con una temperatura significativamente diferente, por ejemplo como se ha comentado anteriormente, de manera que dicho cambio de temperatura del sistema de la emulsión sea suficiente para provocar una solidificación rápida de las gotas. El medio receptor puede ser gaseoso, por ejemplo aire, o un líquido, preferentemente un disolvente, o una mezcla de dos o más disolventes, en la que el componente(s) de catalizador sea(sean) inmiscible(s) y que sea inerte con respecto al(a los) componente(s) de catalizador. Por ejemplo, el medio receptor comprende el mismo disolvente inmiscible usado como fase continua en la primera etapa de formación de la emulsión. Se pueden usar dichos disolventes solos o en forma de mezcla con otros disolventes, tal como hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tal como alcanos. Preferentemente, se usa un disolvente fluorado como medio receptor, que puede ser el mismo que la fase continua de la formación de emulsión, por ejemplo un hidrocarburo perfluorado.
- 10
- 15 De manera alternativa, la diferencia de temperatura se puede llevar a cabo por medio de calentamiento gradual del sistema de emulsión, por ejemplo hasta 10 °C por minuto, preferentemente de 0,5 a 6 °C por minuto y más preferentemente de 1 a 5 °C por minuto.

- 20 En caso de usar una masa fundida de, por ejemplo, un hidrocarburo para formar la fase dispersada, se puede llevar a cabo la solidificación de las gotas por medio de enfriamiento del sistema usando la diferencia de temperatura comentada anteriormente.

- Preferentemente, se puede utilizar el cambio de "una fase" que se usa para formar la emulsión con el fin de solidificar los contenidos catalíticamente activos dentro de las gotas de un sistema de emulsión, de nuevo, llevando a cabo un cambio de temperatura en el sistema dispersado, de manera que el disolvente usado de las gotas se vuelva miscible con la fase continua, preferentemente una fase continua fluorada como se ha definido anteriormente, de manera que las gotas se vuelvan empobrecidas en disolvente y los componentes de solidificación que permanecen en las "gotas" comiencen a solidificar. De este modo, se puede ajustar la miscibilidad con respecto a los disolventes y condiciones (temperatura) para controlar la etapa de solidificación.
- 25

- La miscibilidad de, por ejemplo, los disolventes fluorados con disolventes orgánicos se pueden encontrar a partir de la bibliografía y se puede escoger consecuentemente por parte de la persona experta. También las temperaturas críticas necesarias para el cambio de fase se encuentran disponibles en la bibliografía o se pueden determinar usando métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, la Teoría de Hildebrand-Scatchard. También se hace referencia a los artículos de A. Enders y G. y de Pierandrea Lo Nostro comentados anteriormente.
- 30

- De este modo, de acuerdo con la invención, se puede convertir la totalidad o solo parte de la gota en una forma sólida. El tamaño de la gota "solidificada" puede ser menor o mayor que el de la gota original, por ejemplo, si la cantidad de monómero usado para la prepolimerización es relativamente grande.
- 35

- Se pueden usar partículas de catalizador sólidas recuperadas, después de una etapa opcional de lavado, en un proceso de prepolimerización de una olefina. De manera alternativa, se pueden secar las partículas sólidas separadas y opcionalmente lavadas para retirar cualquier disolvente presente en las partículas antes de su uso en la etapa de polimerización. Se pueden llevar a cabo etapas de separación y lavado opcional de manera conocida, por ejemplo, por medio de filtración y posterior lavado de los sólidos con un disolvente apropiado.
- 40

- Las partículas sólidas obtenidas pueden tener un intervalo de tamaño medio de 1 a 500 μm , en particular de 5 a 500 μm , de manera ventajosa de 5 a 200 μm , por ejemplo de 10 a 100 μm , o incluso de 5 a 50 μm , pudiéndose usar todos los tamaños, dependiendo de la polimerización para la cual se usa el catalizador. Como se ha comentado anteriormente, se puede determinar el tamaño, entre otros, por medio de la cantidad de agente de inmovilización, por ejemplo, monómero, usada en el método.
- 45

El presente método permite preparar partículas de catalizador con elevada actividad catalítica. Preferentemente, las partículas de catalizador presentes tienen también una porosidad muy baja y baja superficie específica, por ejemplo de menos que 50 m^2/g , preferentemente menos que 30 m^2/g y más preferentemente menos que 20 m^2/g .

Proceso de polimerización

- 50 Posteriormente se puede usar el sistema de catalizador de la invención solo o junto con un cocatalizador(es) adicional(es) en la actual etapa de polimerización de manera conocida en la técnica.

- La olefina objeto de polimerización usando el sistema de catalizador de la invención puede ser cualquier olefina polimerizable en una polimerización por coordinación incluyendo una alfa-olefina sola o en forma de mezcla con uno o más comonómeros. Olefinas preferidas son etileno o propeno, o una mezcla de etileno o propeno con una o más alfa-olefina(s). Comonómeros preferidos son olefina-C2-C12, preferentemente olefinas-C4-C10, tal como 1-buteno,
- 55

isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, así como también dieno, tal como butadieno, 1,7-octadieno y 1,4-hexadieno, u olefinas cíclicas, tales como norborneno y cualquiera de sus mezclas.

5 Se contemplan de forma partícula polietileno y cualquiera de sus copolímeros, como son homopolímeros de polipropileno y cualquiera de sus copolímeros.

Además, se puede usar el sistema de catalizador de la invención para la polimerización de alfa-olefinas ramificadas de cadena larga (con 4 a 40 átomos de C), solas o junto con alfa-olefinas ramificadas de cadena corta.

10 La polimerización se puede llevar a cabo en uno o más, por ejemplo uno, dos o tres reactores de polimerización, usando técnicas convencionales de polimerización, en particular polimerización en fase gas, en fase de disolución o polimerización en bloque. La polimerización puede ser un proceso de polimerización continuo o por lotes. Generalmente, se prefiere una combinación de reactor en suspensión (o en bloques) y al menos un reactor de fase gas, en particular ocurriendo la operación en fase gas en último lugar.

15 Para los reactores en suspensión, generalmente la temperatura de reacción estará dentro del intervalo de 60 a 110 °C (por ejemplo 85-110 °C), la presión del reactor generalmente estará dentro del intervalo de 5 a 80 bar (por ejemplo, 50-60 bar) y el tiempo de residencia generalmente estará dentro del intervalo de 0,3 a 5 horas (por ejemplo de 0,5 a 2 horas). Generalmente, el diluyente usado será un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición dentro del intervalo de -70 a +100 °C. En dichos reactores, la polimerización, si se desea, se puede llevar a cabo en condiciones supercríticas.

20 Para los reactores en fase gas, generalmente la temperatura de reacción usada estará dentro del intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo de 70 a 110 °C), la presión del reactor generalmente estará dentro del intervalo de 10 a 25 bar y el tiempo de residencia generalmente será de 1 a 8 horas. Normalmente, el gas usado será un gas no reactivo tal como nitrógeno o propano junto con monómero (por ejemplo, etileno o propileno).

25 Generalmente, la cantidad de catalizador usado dependerá de la naturaleza del catalizador, de los tipos de reactor y de las condiciones y propiedades deseadas para el producto polimérico. Se pueden usar cantidades de catalizador convencionales, tal como las descritas en las publicaciones referidas en el presente documento.

30 Con el método de la invención se obtiene un sistema de catalizador con una densidad aparente elevada y una buena morfología y el catalizador exhibe una actividad catalítica elevada. Se puede correlacionar la densidad aparente y la morfología con la densidad aparente de producto y la morfología - el denominado "efecto-réplica". De este modo, el catalizador conduce a un polímero con una densidad aparente más elevada que la que se obtiene con los sistemas homogéneos de la técnica anterior, sin usar un material de soporte externo. Por consiguiente, el catalizador del método de la invención combina las ventajas de los sistemas de catalizador homogéneos y heterogéneos de la técnica anterior.

Ejemplos

35 Se proporcionan los siguientes ejemplos a modo de ilustración de la invención. Los materiales de partida, reactivos y disolventes usados están disponibles comercialmente, o se pueden preparar de acuerdo con, o de forma análoga a, los métodos descritos en la bibliografía de la técnica anterior.

Ejemplo 1

Preparación del complejo

40 Se hicieron reaccionar 49,3 mg de dicloruro de bis(n-butil-ciclopentadienil)circonio (Eurocen 5031, Witco GmbH) con 4 ml de disolución de MAO, 30% en peso en tolueno (Albermale) bajo agitación a temperatura ambiente en una botella con tabique durante 30 minutos. Se obtuvo una disolución amarilla de complejo activado (con Al/Zr objetivo = 200).

Preparación del tensioactivo

45 Se añadieron lentamente 284 mg de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptanol (Apollo Scientific, Reino Unido) a 0,5 ml de MAO bajo agitación. Tiene lugar una reacción intensa con liberación de gas. Posteriormente, se añadieron 0,5 ml de MAO a la disolución. No se observó reacción visible.

Formación de emulsión

50 Se borbotearon 20 ml de perfluorooctano seco (98%, P&M Invest, Moscú, Rusia) con nitrógeno durante 15 minutos (para retirar las trazas de oxígeno) y se introdujeron en un reactor de vidrio de 50 ml con cuatro tabiques deflectores y un agitador de tipo ancla. Se añadieron sucesivamente la disolución de complejo activado anteriormente mencionada y el tensioactivo anteriormente mencionado. Se formó un sistema de dos fases líquido-líquido. Se agitó la mezcla durante 10 minutos con 500 rpm bajo enfriamiento en un baño de hielo. Se formó una emulsión lechosa.

Solidificación

- 5 Se borbotearon 60 ml de perfluorooctano seco (P&M Invest, Moscú, Rusia) con nitrógeno durante 15 minutos (para retirar trazas de oxígeno) y se introdujeron en un reactor de vidrio de 200 ml equipado con un agitador de tipo ancla. Se calentó el reactor hasta 90 °C en un baño de aceite y se agitó a 300 rpm. Posteriormente se transfirió la emulsión por medio de un tubo de teflón y sobrepresión (nitrógeno-) al interior de perfluorooctano caliente. Se forman inmediatamente partículas sólidas.

Aislamiento

- 10 Se interrumpe la agitación, y se enfría el reactor. Se somete el líquido a sifonado fuera del reactor, y se seca el catalizador restante durante una hora a 50 °C en un flujo de nitrógeno. Posteriormente, se introduce el reactor en una caja con guantes y se saca el catalizador seco y se pesa.

Caracterización del catalizador

- Se analiza la composición del catalizador por medio de análisis elemental, el contenido de Al es de 27,8% en peso, el contenido de Zr es de 0,42 % en peso. El diámetro medio de partícula (analizado por medio de un contador de Coulter) es de 22 µm. La Figura 1 muestra la distribución de tamaño de partículas.
- 15 La superficie específica del catalizador, analizada por medio de adsorción de nitrógeno (método-BET) es de 14 m²/g. Las partículas de catalizador tienen una forma esférica casi perfecta como se muestra en la Figura 2.

Polimerización de ensayo

- 20 Se llevaron a cabo las polimerizaciones en un reactor de autoclave de 3 l de acero inoxidable equipado con un agitador de paletas. Se introdujo 1 l de i-butano desoxigenado y seco, usado como medio, en el reactor, que previamente se había secado a + 100 °C a vacío y posteriormente se purgó con nitrógeno. Se pesaron 16,6 mg de catalizador en el interior de un cilindro metálico en la caja con guantes. Posteriormente, se conectó el cilindro de catalizador al reactor y se añadió al reactor con 0,8 l de i-butano (Messer Griesheim). Se calentó el reactor hasta +180 °C y posteriormente se introdujo etileno (calidad de polimerización Borealis) en el reactor. Se ajustó la presión total para que tuviera 5 bar de presión parcial de etileno en el reactor. El flujo continuo de etileno mantuvo constante la presión total. Se alimentó el comonomero (40 ml de 1-hexeno, calidad de polimerización Borealis) en el reactor simultáneamente con etileno. Se continuó la polimerización durante 60 minutos y posteriormente se detuvo la polimerización.

Se pesó el polímero formado y se calculó que la actividad fue 9,04 kg de PE/g cat./h.

Ejemplo 2**30 Preparación del complejo**

Se hicieron reaccionar 40,8 mg de dicloruro de bis(n-butil-ciclopentadienil)circonio (Eurocen 5031, Witco GmbH) con 4 ml de disolución de MAO (30% en peso en tolueno, Albermale) bajo agitación a temperatura ambiente en una botella con tabique durante 30 minutos. Se obtuvo una disolución amarilla de complejo activado (con Al/Zr objetivo = 200).

35 Preparación del tensioactivo

Se añadieron lentamente 195 mg de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptafluoro-1-nonanol (Apollo Scientific, Reino Unido) a 0,5 ml de MAO bajo agitación. Tiene lugar una reacción intensa con liberación de gas. Posteriormente, se añadieron 0,5 ml de MAO a la disolución. No se observó reacción visible.

Formación de emulsión

- 40 Se borbotearon 20 ml de perfluorooctano seco (98%, P&M Invest, Moscú, Rusia) con nitrógeno durante 15 minutos (para retirar las trazas de oxígeno) y se introdujeron en un reactor de vidrio de 50 ml con cuatro tabiques deflectores y un agitador de tipo ancla. Se añadieron sucesivamente la disolución de complejo activado anteriormente mencionada y el tensioactivo anteriormente mencionado. Se formó un sistema de dos fases líquido-líquido. Se agitó la mezcla durante 10 minutos con 500 rpm bajo enfriamiento en un baño de hielo. Se formó una emulsión lechosa.

45 Solidificación

- 50 Se borbotearon 60 ml de perfluorooctano seco (98%, P&M Invest, Moscú, Rusia) con nitrógeno durante 15 minutos (para retirar trazas de oxígeno) y se introdujeron en un reactor de vidrio de 200 ml equipado con un agitador de tipo ancla y cuatro tabiques deflectores. Se calentó el reactor hasta 90 °C en un baño de aceite y se agitó a 300 rpm. Posteriormente se transfirió la emulsión por medio de un tubo de teflón y sobrepresión (nitrógeno-) al interior de perfluorooctano caliente. Se formaron inmediatamente partículas sólidas.

Aislamiento

Se interrumpió la agitación y se enfrió el reactor. Se sometió el líquido a sifonado fuera del reactor, y se secó el catalizador restante durante una hora a 50 °C en un flujo de nitrógeno. Posteriormente, se sacó el reactor y se pesó.

Ejemplo 3**5 Preparación del complejo**

Se hicieron reaccionar 42,9 mg de dicloruro de bis(n-butil-ciclopentadienil)circonio (Eurocen 5031, Witco GmbH) con 4 ml de MAO (30% en peso en tolueno, Albermale) bajo agitación a temperatura ambiente en una botella con tabique durante 30 minutos. Se obtuvo una disolución amarilla de complejo activado (con Al/Zr objetivo = 200).

Preparación del tensioactivo

- 10 Se añadieron lentamente 168 mg de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptanol (Apollo Scientific, Reino Unido) a 0,5 ml de MAO bajo agitación. Tuvo lugar una reacción intensa con liberación de gas. Posteriormente, se añadieron 0,5 ml adicionales de MAO a la disolución. No se observó reacción visible.

Formación de emulsión

- 15 Se borbotearon 20 ml de perfluorooctano seco (98%, P&M Invest, Moscú, Rusia) con nitrógeno durante 15 minutos (para retirar las trazas de oxígeno) y se introdujeron en un reactor de vidrio de 50 ml con cuatro tabiques deflectores y un agitador de tipo ancla. Se añadieron sucesivamente la disolución de complejo activado anteriormente mencionada y el tensioactivo anteriormente mencionado. Se formó un sistema de dos fases líquido-líquido. Se agitó la mezcla durante 10 minutos con 500 rpm bajo enfriamiento en un baño de hielo. Se formó una emulsión lechosa.

Solidificación

- 20 Se borbotearon 60 ml de perfluorooctano seco (98%, P&M Invest, Moscú, Rusia) con nitrógeno durante 15 minutos (para retirar trazas de oxígeno) y se introdujeron en un reactor de vidrio de 200 ml con un agitador de tipo ancla y cuatro tabiques deflectores. Se calentó el reactor hasta 50 °C en un baño de aceite y se agitó a 300 rpm. Posteriormente se transfirió la emulsión por medio de un tubo de teflón y sobrepresión (nitrógeno-) al interior de perfluorooctano caliente. Se formaron inmediatamente partículas sólidas.

25 Ejemplo 4**Preparación del complejo**

Se hicieron reaccionar 80,3 mg de dicloruro de bis(n-butil-ciclopentadienil)hafnio (TA02823, Witco GmbH) con 4 ml de MAO (30% en peso en tolueno, Albermale) bajo agitación a temperatura ambiente en una botella con tabique durante 30 minutos. Se obtuvo una disolución amarilla de complejo activado (con Al/Hf objetivo = 200).

30 Preparación del tensioactivo

Se añadieron lentamente 455 mg de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptanol (Apollo Scientific, Reino Unido) a 1,0 ml de MAO bajo agitación. Tuvo lugar una reacción intensa con liberación de gas. Posteriormente, se añadieron 1,0 ml de MAO a la disolución. No se observó reacción visible.

Formación de emulsión

- 35 Se borbotearon 20 ml de perfluorooctano seco (98%, P&M Invest, Moscú, Rusia) con nitrógeno durante 15 minutos (para retirar las trazas de oxígeno) y se introdujeron en un reactor de vidrio de 50 ml con cuatro tabiques deflectores y un agitador de tipo ancla. Se añadieron sucesivamente la disolución de complejo activado anteriormente mencionada y el tensioactivo anteriormente mencionado. Se formó un sistema de dos fases líquido-líquido. Se agitó la mezcla durante 10 minutos con 500 rpm bajo enfriamiento en un baño de hielo. Se formó una emulsión lechosa.

40 Solidificación

- 45 Se borbotearon 60 ml de perfluorooctano seco (98%, P&M Invest, Moscú, Rusia) con nitrógeno durante 15 minutos (para retirar trazas de oxígeno) y se introdujeron en un reactor de vidrio de 200 ml con un agitador de tipo ancla y cuatro tabiques deflectores. Se calentó el reactor hasta 50 °C en un baño de aceite y se agitó a 300 rpm. Posteriormente se transfirió la emulsión por medio de un tubo de teflón y sobrepresión (nitrógeno-) al interior de perfluorooctano caliente. Se formaron inmediatamente partículas sólidas.

Ejemplo 5**Preparación del complejo**

- 5 Se hicieron reaccionar 54,2 mg de $\text{rac-Me}_2\text{Si (2-Me-4-PhInd)}_2\text{ZrCl}_2$ (CATALYTICA ADVANCED TECHNOLOGIES) con 4 ml de disolución de MAO, 30% en peso en tolueno (Albermale) bajo agitación a temperatura ambiente en una botella con tabique durante 30 minutos. Se obtuvo una disolución amarilla de complejo activado (con Al/Zr objetivo = 250).

Preparación del tensioactivo

- 10 Se añadieron lentamente 0,1 ml de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptanol (Apollo Scientific, Reino Unido) a 0,5 ml de MAO bajo agitación. Tuvo lugar una reacción intensa con liberación de gas. Posteriormente, se añadieron 0,5 ml de MAO a la disolución. No se observó reacción visible.

Formación de emulsión

- Se borbotearon 20 ml de perfluorooctano seco (98%, P&M Invest, Moscú, Rusia) con nitrógeno durante 15 minutos (para retirar las trazas de oxígeno) y se introdujeron en un reactor de vidrio de 50 ml con cuatro tabiques deflectores y un agitador de tipo ancla.
- 15 Se añadieron sucesivamente la disolución 1) de complejo activado anteriormente mencionada y el tensioactivo 2) anteriormente descrito. Se formó un sistema de dos fases líquido-líquido. Se agitó la mezcla durante 10 minutos con 500 rpm bajo enfriamiento en un baño de hielo. Se formó una emulsión lechosa.

Solidificación

- 20 Se borbotearon 60 ml de perfluorooctano seco (P&M Invest, Moscú, Rusia) con nitrógeno durante 15 minutos (para retirar trazas de oxígeno) y se introdujeron en un reactor de vidrio de 200 ml con un agitador de tipo ancla. Se calentó el reactor hasta 90 °C en un baño de aceite y se agitó a 300 rpm. Posteriormente se transfirió la emulsión 3) anterior por medio de un tubo de teflón y sobrepresión (nitrógeno-) al interior de perfluorooctano caliente. Se formaron inmediatamente partículas sólidas.

Aislamiento

- 25 Se interrumpe la agitación, y se enfría el reactor. Se somete el líquido a sifonado fuera del reactor, y se seca el catalizador restante durante una hora a 50 °C en un flujo de nitrógeno. Posteriormente, se introduce el reactor en una caja con guantes y se saca el catalizador seco y se pesa.

Caracterización del catalizador

- 30 Se analiza la composición del catalizador por medio de análisis elemental, el contenido de Al es de 35% en peso, el contenido de Zr es de 0,7 % en peso. El diámetro medio de partícula (analizado por medio de un contador de Coulter) es de 22 μm . La Figura 3 muestra la distribución de tamaño de partículas. Preferentemente, el complejo se puede usar para la polimerización de propeno.

Ejemplo 6**Preparación del complejo**

- 35 Se prepara el catalizador de acuerdo con el Ejemplo 5, exceptuando que se usa $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Me-4-PhInd)}_2\text{ZrClN(Et)}_2$ como complejo.

Material de partida

- 40 Se hace reaccionar ZrCl_4 (disponible en Strem Chemicals) con LiN(Et)_2 (disponible en Aldrich, o se puede preparar de acuerdo con Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", Bd. 13/1 99 Thieme, Stuttgart, 1970) en una proporción molar de ZrCl_4 : LiN(Et)_2 de 1:4 respectivamente, para preparar $\text{Zr(N(Et)}_2)_4$. Se lleva a cabo la reacción de forma análoga al procedimiento descrito en D.C. Bradley, I. M. Thomas Can. J. Chem. 40, 1962, 449-454 y D.C. Bradely, I. M. Thomas J. Chem. Soc., 1960, 3857.

Se deja el $\text{Zr(N(Et)}_2)_4$ obtenido que reaccione con ZrCl_4 (en una proporción molar de 1:3) para obtener $\text{Cl}_3\text{ZrN(Et)}_2$ (procedimiento análogo al método descrito en M. F. Lappert, G. Chandra, J. Chem. Soc. A, 1968, 1940-1945).

- 45 Dimetilsilil-bis (2-metil-4-fenil)indeno (1) (disponible en Catalytica, o se puede preparar de acuerdo con el procedimiento descrito, entre otros, en el documento EP 790 076, Ejemplo A, etapas 1-4).

Formación de complejo

Se preparó la sal-Li (2) del ligando (1) de forma análoga al procedimiento descrito, entre otros, en el documento EP 790 076 (véase también W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, A. Winter Angew. Chem. 101, 1989, 1536 y Angew. Chem. Int. Ed. 28, 1989, 1511).

- 5 Se llevó a cabo dos veces la reacción de la sal-Li obtenida (2): 1) a temperatura ambiente en THF y 2) a -70 °C en Et₂O. En el primer caso se obtuvo una mezcla rac:meso de producto (3) de aproximadamente 54,5 %:45,5%. En el segundo caso, la proporción correspondiente fue de 92%:8%. Se separó la forma racémica de manera convencional, por ejemplo por medio de recristalización a partir de dietiléter.

Caracterización del complejo

- 10 RMN-1H (270 MHz, THF-d₈): 8,0-6,8 (m, 18H, H arom.), 3,00 (m, 2H, NCH₂), 2,70 (m, 2H, NCH₂), 2,57 (s, 3H, CH₃), 2,31 (s, 3H, CH₃), 1,33 (s, 3H, Si-CH₃), 1,22 (s, 3H, Si-CH₃), 0,50 (t, 6H, 2xCH₃).

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para producir un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un compuesto organometálico de un metal de transición del Grupo 3 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), o de un actínido o lantánido, que tiene la fórmula (I):



en la que M es un metal de transición como se ha definido anteriormente y cada X es de manera independiente un ligando aniónico monovalente; cada L es de manera independiente un ciclopentadieno sustituido o no sustituido o un derivado mono-, bi- o multi-condensado de un ciclopentadieno que de manera opcional puede portar sustituyentes adicionales y/o uno o más átomos de hetero anillo del Grupo 13 a 16 de la Tabla Periódica (IUPAC) y que se coordina con 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 o 3, y m+q es igual a la valencia del metal.

en forma de partículas sólidas esféricas, que comprende las etapas de:

- preparar una disolución homogénea del compuesto de fórmula (I) y un activador que contiene Al o B, en el que dicho catalizador se forma *in situ* entre los componentes de catalizador de dicha disolución;
- dispersar dicha disolución en un disolvente inmiscible con la misma para formar un sistema de emulsión líquido/líquido en el que dicho uno o más componentes de catalizador están presentes en las gotas de la fase dispersada;
- solidificar dicha fase dispersada para convertir dichas gotas en partículas sólidas, en el que la solidificación se lleva a cabo dentro de las gotas, y
- de manera opcional recuperar dichas partículas para obtener dicho catalizador

en el que parte o la totalidad de las gotas se convierten en partículas esféricas sólidas.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se usa un disolvente para formar dicha disolución.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho disolvente es un disolvente orgánico o una de sus mezclas.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho disolvente está seleccionado entre un alqueno o alcano lineal, ramificado o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contiene halógeno o una de sus mezclas.

5. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho disolvente inmiscible que forma la fase continua es un disolvente inerte o una de sus mezclas.

6. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho disolvente inmiscible que forma la fase continua comprende un disolvente orgánico fluorado, uno de sus derivados funcionalizados o una de sus mezclas.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo fluorado, uno de sus derivados funcionalizados o una de sus mezclas.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho disolvente inmiscible comprende un hidrocarburo semi-, per- o altamente fluorado, uno de sus derivados funcionalizados o una de sus mezclas.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho disolvente inmiscible comprende un perfluorohidrocarburo o uno de sus derivados funcionalizados, preferentemente perfluoroalcanos C3-C30, -alquenos o -cicloalcanos, más preferentemente perfluoroalcanos C4-C10, -alquenos o -cicloalcanos, de forma particularmente preferida perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano o perfluoro(metilciclohexano) o una de sus mezclas.

10. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la citada emulsión comprende dicha fase continua y dicha fase dispersada es un sistema bi- o multi-fásico.

11. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho compuesto organometálico es de fórmula (II)



en la que: cada Cp es de manera independiente un ligando de homo- o heterociclopentadienilo condensado y/o sustituido o no sustituido;

5 R es un puente de 1-7 átomos,
M es un metal de transición del Grupo 4 a 6,
cada X es de manera independiente un ligando-sigma
n es 0, 1 ó 2
m es 1, 2 ó 3, en la que m+q es igual a la valencia de M.

10 12. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que un agente de emulsionado está presente durante la formación de dicha emulsión.

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho agente de emulsionado se prepara haciendo reaccionar un precursor de tensioactivo con un compuesto de la disolución de catalizador antes de la adición del compuesto de metal de transición.

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13, en el que dicho agente de emulsionado se prepara haciendo reaccionar un precursor de tensioactivo seleccionado entre un alcohol C₁₋₃₀ altamente fluorado, preferentemente un alcohol C₄₋₂₀ o más preferentemente C₅₋₁₀ con un compuesto de cocatalizador, preferentemente aluminoxano.

15. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la solidificación se lleva a cabo por medio de un tratamiento de cambio de temperatura.

25 16. Un proceso de acuerdo de acuerdo con la reivindicación 15, en el que dicho tratamiento de cambio de temperatura comprende someter la emulsión a un cambio gradual de temperatura de hasta 10 °C por minuto, preferentemente de 0,5 a 6 por minuto y más preferentemente de 1 a 5 °C por minuto.

30 17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que dicho tratamiento de cambio de temperatura comprende someter la emulsión a un cambio de temperatura de más que 40 °C, preferentemente más que 50 °C en menos que 10 segundos, preferentemente menos que 6 segundos.

18. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la solidificación se lleva a cabo por medio de polimerización de un monómero olefínico presente en dichas gotas.

35 19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en el que se emplea un monómero olefínico como disolvente para formar dicha disolución.

40 20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 18 en el que se añade un monómero olefínico gaseoso al sistema de emulsión para llevar a cabo la prepolimerización de dicho monómero en las gotas dispersadas que comprenden dicho(s) componente(s) de catalizador.

21. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el compuesto de metal de transición es del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC).

45 22. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que cada X es de manera independiente un ligando-σ.

50 23. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que las partículas de catalizador sólido se recuperan y se someten a lavado y secado.

24. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que las partículas recuperadas tienen un tamaño medio de partículas de 5 a 200 μm, preferentemente de 10 a 100 μm.

55 25. Un proceso para (co)polimerizar una olefina en presencia de un catalizador producido de acuerdo con cualquier reivindicación anterior.

26. El catalizador en forma de partículas solidificadas, que se puede obtener de acuerdo con el proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

60 27. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 26, en el que dichas partículas tienen una distribución predeterminada de tamaño de partículas y una superficie específica de menos que 50 m²/g, preferentemente menos que 30 m²/g y más preferentemente menos que 20 m²/g.

28. El uso del catalizador de la reivindicación 26 ó 27, para la homo- o copolimerización de olefinas, en particular α -olefinas C_2 a C_{10} , preferentemente propeno o etileno o una mezcla de etileno o propeno con una o más α -olefina(s).

Figura 1

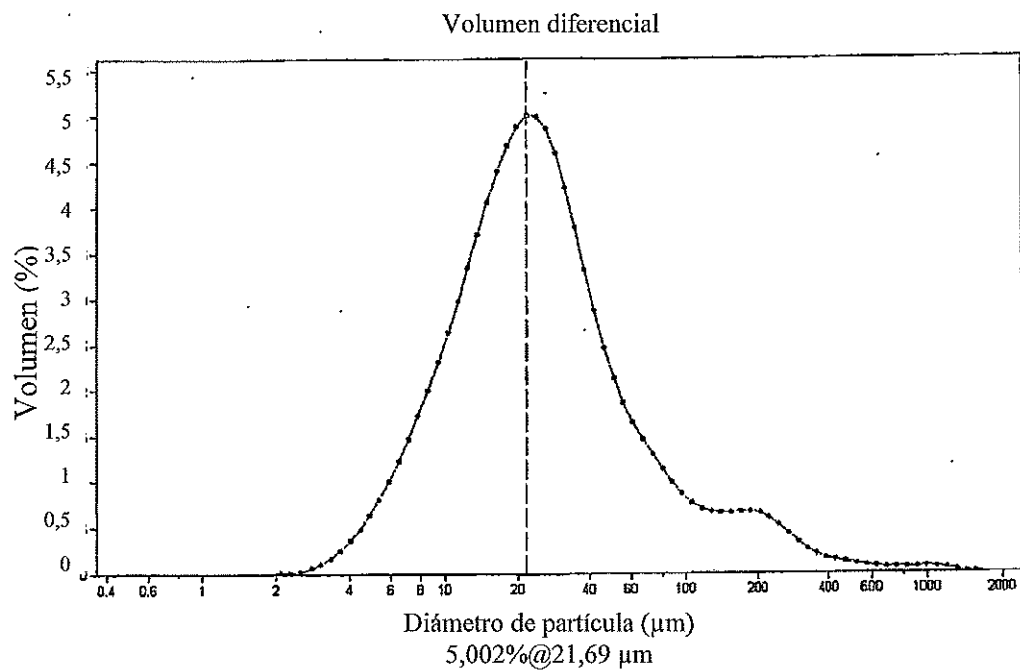


Figura 2

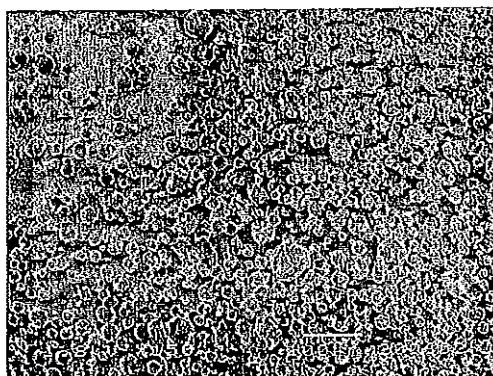


Figura 3

