

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 189**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

C07F 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2010 E 10162241 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016 EP 2386582**

54 Título: **Preparación de un sistema de catalizador sólido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2016

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**KALLIO, KALLE;
MUSTONEN, MARJA;
ELO, PERTTI;
DENIFL, PETER y
SEVERN, JOHN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 564 189 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

Preparación de un sistema de catalizador sólido

La presente invención se refiere a un método para preparar un sistema de catalizador sólido que permite la preparación de polímeros con alta densidad aparente y a catalizadores preparados a partir del mismo.

- 5 En el campo de los catalizadores, desde hace muchos años, están realizándose grandes esfuerzos para mejorar adicionalmente los tipos de catalizadores adaptados para fines específicos. Por ejemplo, en procedimientos de polimerización, se usan ampliamente sistemas de catalizador de metaloceno que tienen muchas ventajas.

10 Al comienzo del desarrollo de nuevos sistemas de catalizador de metaloceno, sólo estaban disponibles sistemas de catalizador homogéneos. Tales sistemas de catalizador homogéneos son disoluciones de uno o más componentes de catalizador, por ejemplo un compuesto de metal de transición y opcionalmente un cocatalizador. Los sistemas homogéneos se usan como líquidos en el procedimiento de polimerización. Tales sistemas tienen en general una actividad catalítica satisfactoria, pero su problema ha sido que el polímero así producido tiene una mala morfología (por ejemplo, el polímero terminal está en una forma de pelusa que tiene una baja densidad aparente). Como consecuencia, el funcionamiento de reactores de fase gaseosa y de suspensión que usan sistemas de catalizador
15 homogéneos provoca problemas en la práctica, por ejemplo en cuanto a la incrustación del reactor.

Para superar los problemas de los sistemas de catalizador homogéneos, se han desarrollado sistemas soportados. Estos sistemas soportados, conocidos como sistemas de catalizador heterogéneos, comprenden materiales portadores, tales como materiales de soporte orgánicos e inorgánicos porosos, tales como sílice, $MgCl_2$ o materiales poliméricos porosos sobre los que se carga o se soporta el catalizador.

20 Sin embargo, también los sistemas de catalizador soportados provocan problemas. Por ejemplo, por mencionar sólo uno entre muchos, es difícil conseguir una distribución uniforme de los componentes de catalizador en el material portador poroso. Puede producirse lixiviación adicional de los componentes de catalizador del soporte. Tales desventajas conducen a un comportamiento de polimerización no satisfactorio del catalizador, y como resultado, la morfología del producto de polímero así obtenido también es mala. Además, tales sistemas de catalizador
25 heterogéneos clásicos muestran una actividad catalítica reducida que, por supuesto, es perjudicial ya que debe aumentarse la cantidad de catalizador, lo que a su vez conduce a productos de polímero contaminados con cantidades bastante altas de residuos de catalizador incluyendo residuos de sílice, que podrían ser muy perjudiciales en algunas aplicaciones de productos.

30 Por este motivo, se ha desarrollado un sistema de catalizador de metaloceno que reduce significativamente las desventajas de los sistemas de catalizador heterogéneos conocidos. Tales sistemas de catalizador son sistemas de catalizador sólidos, pero no requieren material de soporte catalíticamente inerte, y se caracterizan adicionalmente por partículas esféricas con baja porosidad. Tales sistemas de catalizador de metaloceno permiten aumentar la tasa de producción de polímeros puesto que puede aumentarse la densidad aparente del producto polimerizado. Se han descrito por primera vez tales sistemas de catalizador de metaloceno, por ejemplo, en el documento WO 03/051934.
35 Estos tipos de catalizadores han solucionado muchos problemas provocados por catalizadores de técnica más anterior.

Además de los tipos de catalizador descritos anteriormente, también hay cocatalizadores, en los que el componente de catalizador aluminosilicático, tal como MAO, forma por sí mismo el soporte para los catalizadores.

40 Sin embargo, muchos catalizadores de técnica anterior tienen una desventaja general relacionada con su tendencia a disolverse en el medio de polimerización, y por tanto a provocar incrustación no deseada en los reactores. Por tanto, queda todavía trabajo por hacer para mejorar las propiedades del catalizador, especialmente desde el punto de vista de la morfología y de modo que permanezca la morfología deseada y se use eficazmente, durante la polimerización, lo que también disminuiría los problemas de incrustación y formación de láminas.

45 Además, actualmente, el catalizador no sólo debe ser adecuado para procedimientos específicos para producir polímeros deseados sino que hay una tendencia general a encontrar métodos, también en el campo de la preparación de catalizadores, en los que los materiales de partida sean más seguros y más fáciles de usar tanto desde el punto de vista medioambiental como de una buena manipulación. Por tanto, hay una fuerte necesidad de desarrollar métodos de preparación de tales sistemas de catalizador basados en materiales que fomenten un método de preparación sostenible así como que sean fácilmente accesibles comercialmente y por tanto de buen
50 precio.

Por tanto, el objeto de la presente invención es encontrar un procedimiento mejorado y adecuado para la fabricación de sistemas de catalizador sólidos sin la necesidad de usar materiales de soporte externos, y que haga posible producir polímeros de una manera eficaz, es decir usando sistemas de catalizador sólidos que son menos solubles

en los medios de polimerización y se obtienen mediante un procedimiento de preparación sostenible. Un objeto adicional es que el sistema de catalizador obtenido permita producir polímeros de alta densidad aparente con una distribución del tamaño de partícula estrecha de una manera eficaz.

5 El hallazgo de la presente invención es que el sistema de catalizador sólido debe producirse mediante la conversión de un clatrato líquido que contiene todos los componentes de catalizador en forma sólida mediante precipitación.

Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un sistema de catalizador sólido (CS) que comprende las etapas de

(I) preparar un clatrato líquido (LC), que comprende

(i) una red cristalina (L) que es el producto de reacción de

10 (α) aluminóxano (A),

(β) un compuesto organometálico (O) de un metal de transición (M) de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido, y

(γ) un compuesto (B) que es eficaz para formar con el aluminóxano (A) y el compuesto organometálico (O) la red cristalina (L), y

15 (ii) un huésped (G) que es un compuesto hidrocarbonado (HC), y posteriormente seguido por

(II) precipitar dicho clatrato líquido (LC) obteniendo dicho sistema de catalizador sólido (CS), en el que el procedimiento no comprende una etapa en la que el clatrato líquido (LC) se usa para la formación de una emulsión.

20 Sorprendentemente, se ha encontrado que con el procedimiento definido anteriormente pueden producirse sistemas de catalizador sólidos (CS) de una manera eficaz, lo que permite a un experto en la técnica producir polímeros que tienen una buena morfología. Además no se observa incrustación del reactor en el procedimiento de polimerización en el caso en el que se emplean catalizadores sólidos, que se preparan según la presente invención. Además, el procedimiento de la invención es un procedimiento sostenible especialmente desde el punto de vista de la seguridad del procedimiento.

25 Un aspecto destacado adicional del sistema de catalizador sólido (CS) obtenido según el presente procedimiento es que dicho sistema de catalizador sólido (CS) es sólido, sin embargo, sin la necesidad de material de soporte catalíticamente inerte externo. El material de soporte inerte según esta invención es cualquier material que se use para disminuir la solubilidad de los sistemas de catalizador en medios que se usan generalmente en procedimientos de polimerización. Por consiguiente, el material de soporte inerte es un material que disminuye eficazmente la solubilidad en disolventes comunes tales como pentano, heptano y tolueno. Materiales de soporte inerte típicos son
30 materiales de soporte orgánicos e inorgánicos, tales como sílice, $MgCl_2$ o material polimérico poroso. Estos materiales de soporte se usan generalmente en cantidades de al menos el 50% en peso, más preferiblemente de al menos el 70,0% en peso. Por consiguiente, en el procedimiento de la invención no se usa material de soporte y, por tanto, la cantidad de material de soporte dentro del sistema de catalizador sólido (CS) obtenido está por debajo del 10,0% en peso, aún más preferiblemente por debajo del 5,0% en peso, aún más preferiblemente no detectable.

35 A continuación, se describen en más detalle las características esenciales de la presente invención.

Tal como se estableció anteriormente, la etapa (II) "sigue posteriormente" a la etapa (I). Esta expresión indica que preferiblemente no existe ninguna etapa adicional entre la etapa (I) y la etapa (II). En otras palabras, en la primera etapa (etapa (I)) se produce el clatrato líquido (LC) y este clatrato líquido (LC) es el que se precipita en la etapa posterior (etapa (II)). Por consiguiente, el requisito de que la etapa (II) debe seguir posteriormente a la etapa (I) puede permitir el almacenamiento del clatrato líquido (LC) pero no engloba realizaciones en las que el clatrato líquido (LC) se trata adicionalmente, por ejemplo formando una emulsión del clatrato líquido (LC) y otro líquido. Por tanto el presente procedimiento no comprende, preferiblemente entre la etapa (I) y la etapa (II), una etapa en la que el clatrato líquido (LC) se usa para la formación de una emulsión.
40

45 Por tanto la presente invención se refiere en particular a un procedimiento para la preparación de un sistema de catalizador sólido (CS) que comprende la etapa de precipitación, consistiendo dicho procedimiento en las etapas (I) y (II) tal como se definen en la presente invención.

El término "disolución" a lo largo de toda la presente solicitud indica que dos o más sustancias se mezclan homogéneamente.

Una "emulsión" según esta invención es una mezcla de dos sustancias líquidas. Una sustancia (la fase dispersa) se dispersa en la otra (la fase continua) como gotitas.

El término "líquido" según esta invención indica que un compuesto (incluyendo un líquido) es líquido a presión normal (1 atm) a temperatura ambiente, por ejemplo de 20 a 25°C.

- 5 Un "clatrato líquido" es según esta invención un líquido que comprende, preferiblemente consiste en, una red cristalina (L), es decir el producto de reacción de aluminóxano (A), el compuesto organometálico (O) y el compuesto (B), y un huésped (G) encerrado en la misma. Los clatratos líquidos se conocen bien y se describen por ejemplo por Atwood, Jerry L. Dep. Chem., Univ. Alabama, Tuscaloosa, AL, EE.UU. Editor(es): Robinson, Gregory Heagward.; Coord. Chem. Alum. (1993), págs. 197-32. Editorial: VCH, Nueva York, N. Y CODEN: 59ECAI Conference; revisión general en inglés. CAN 119:117290; John D. Holbrey, "Liquid clathrate formation in ionic liquid-aromatic mixtures", Chem. Commun., 2003, páginas 476 a 477, y Scott K. Spear, Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, 2001, páginas 804 a 807. Por consiguiente el "clatrato líquido (LC)" es preferiblemente un líquido en el que la red cristalina (L) constituye la superestructura en la que se incluye el huésped (G). Preferiblemente el huésped (G) estabiliza dicha superestructura.
- 10
- 15 Un beneficio adicional del sistema de catalizador sólido (CS) de la presente invención con respecto a los catalizadores basados en metaloceno/MAO convencionales es la baja solubilidad en disolventes incluyendo disolventes usados en polimerización, siendo quizá la mayor ventaja adicional. Un hallazgo de la presente invención es que el clatrato líquido (LC) es más estable que estructuras de catalizador/cocatalizador tradicionales y por tanto es menos soluble en medios preferidos para la precipitación.
- 20 Esta estabilidad mejorada abre nuevas vías para convertir catalizadores en forma líquida en sistemas de catalizador sólidos basados en compuestos organometálicos (O).

Por tanto, un aspecto esencial de la invención es que el catalizador sólido se obtiene mediante el uso de un clatrato líquido (LC) específico. Por consiguiente, el clatrato líquido (LC) de la presente invención comprende

- (a) una red cristalina (L) que es el producto de reacción de
- 25 (i) aluminóxano (A),
- (ii) un compuesto organometálico (O) de un metal de transición (M) de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido, y
- (iii) un compuesto (B) que es eficaz para formar con el aluminóxano (A) y el compuesto organometálico (O) la red cristalina (L),
- 30 y
- (ii) un huésped (G) que es un compuesto hidrocarbonado (HC).

Preferiblemente la red cristalina se forma haciendo reaccionar el compuesto (B) con el aluminóxano (A) y/o el compuesto organometálico (O) en el compuesto hidrocarbonado (HC). Por tanto a continuación se definen en más detalle los reactantes individuales.

- 35 Tal como se estableció anteriormente para la formación de la red cristalina (L) del clatrato líquido (LC), es necesario que un compuesto (B) reaccione con el aluminóxano (A) y/o el compuesto organometálico (O). Preferiblemente el compuesto (B) es un compuesto M-X o un compuesto de organosilicio (OS) que es diferente del fluido no halogenado (NF), es decir diferente del fluido de silicio (SF).

- 40 Compuestos M-X que efectúan la formación de una red cristalina (L) con el aluminóxano (A) y/o el compuesto organometálico (O) son compuestos orgánicos, inorgánicos u organometálicos que pueden disociarse potencialmente o disociarse parcialmente en componentes catiónicos (M^+) y aniónicos (X^-). Tales compuestos se dan a conocer por ejemplo en el documento WO 97/14700 por ejemplo.

"M" puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, tal como Na, K, Li, Mg o Ca, y

- 45 "X" puede ser un haluro, tal como F, Cl o Br, un pseudohaluro o un grupo aniónico, tal como un grupo hidrocarbonado alílico o bencílico.

El término "pseudohaluro" se refiere a restos que no son haluros pero que se considera generalmente que son un

buen grupo saliente en una reacción de sustitución. Los pseudohaluros pueden incluir, por ejemplo, azidas, cianuro, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, grupos de silicio, grupos de azufre, grupos de nitrógeno, grupos de oxígeno, grupos de boro y grupos de fósforo.

- 5 Ejemplos preferidos de compuestos M-X son haluros o pseudohaluros alcalinos o alcalinotérreos tales como KCl, KF, LiCl, CaCl₂, MgCl₂, MgF₂, NaF, NaBO₄, KOSiR₃, en los que R es un residuo de alquilo C₁ a C₆, o KR', en el que R' es un grupo hidrocarbonado alílico o un grupo hidrocarbonado bencílico.

La reacción de tales compuestos M-X con el aluminóxano (A) y/o el compuesto organometálico (O), preferiblemente en un compuesto hidrocarbonado (HC) líquido tal como se define en detalle a continuación, conduce a la formación de la red cristalina (L) del clatrato líquido (LC).

- 10 Otros ejemplos de compuestos M-X incluyen hidruros de metal tales como KH, LiH y sales de alquil, aril y alquil-aril-amonio, fosfonio, sulfonio y otras sales de haluros y pseudohaluros organometálicos tales como R₄NCl, MePh₃PBr, NaBPh₄, KB(C₆F₅)₄, siendo LiR₄AlR un residuo de alquilo C₁ a Cg.

- 15 También compuestos alílicos y bencílicos de organolitio, organopotasio y organocesio son adecuados como compuestos M-X. Se hace referencia a Organometallics in Synthesis - A Manual, 2ª edición, Ed. Manfred Schlosser; Wiley, (2002) págs. 161 a 162, ISBN 0-471-98416-7.

Compuestos M-X usados preferiblemente son KCl, KF, NaF, LiCl, CaCl₂, MgCl₂, MgF₂, KH, LiH, KOSiR₃, NaBPh₄, Me₄NCl, (octil)₃NCIMe, MePh₃PBr, KB(C₆F₅)₄ y KCH₂-C₆H₅.

Compuestos M-X usados más preferiblemente son KCl, KF, NaF, Me₄NCl, (octil)₃NCIMe, KH, MePh₃PBr, NaBPh₄, KOSiMe₃ y KCH₂-C₆H₅.

- 20 La razón molar de aluminio, proporcionado por el aluminóxano (A), y M (resto catiónico), proporcionado por el compuesto M-X está en el intervalo de 1:1 a 50:1, preferiblemente desde 5:1 hasta 30:1 y más preferiblemente desde 8:1 hasta 25:1.

- 25 El compuesto de organosilicio (OS) que es eficaz para formar la red cristalina (L) con el aluminóxano (A) y/o el compuesto organometálico (O) puede seleccionarse del grupo de hidrocarbilo-silanos de fórmula R₃Si-O[-SiR₂-O]_n-SiR₃ o Si-[O-R]₄ en las que R es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono (por ejemplo alquilo lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, aralquilo) y n es de 0 a 3; e hidrocarbilo-polisiloxanos que tienen desde 2 hasta 6 átomos de silicio en la molécula y que están separados entre sí por un átomo de oxígeno de manera que hay una estructura principal lineal, ramificada o cíclica de átomos de Si y oxígeno alternos, estando el resto de los cuatro enlaces de valencia de cada uno de los átomos de silicio satisfechos individualmente por un grupo hidrocarbilo univalente, R, tal como se definió. Grupos hidrocarbilo preferidos, R, son metilo, etilo y fenilo. Los ejemplos de tales compuestos de organosilicio (OS) incluyen tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrafenoxisilano, metoxitrimetilsilano, etoxitrimetilsilano, hexametildisiloxano, hexaetildisiloxano, hexafenildisiloxano, tetrametildifenildisiloxano, dimetiltetrafenildisiloxano, hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, octafenilciclotetrasiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, dodecametilpentasiloxano y tetradecametilhexasiloxano.

Compuestos de organosilicio (OS) preferidos son octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, octametilciclotetrasiloxano, metoxitrimetilsilano y tetraetoxisilano.

La razón molar de aluminio, proporcionado por el aluminóxano (A), y el compuesto de organosilicio (OS) está en el intervalo de 1:1 a 200:1, preferiblemente desde 100:1 hasta 5:1 y más preferiblemente desde 50:1 hasta 10:1.

- 40 Preferiblemente se usan como compuesto (B) los compuestos de organosilicio (OS) descritos anteriormente.

El aluminóxano (A) puede ser cualquier aluminóxano convencional tal como se conoce en la técnica.

- 45 Los aluminóxanos están disponibles comercialmente o pueden prepararse según la bibliografía de la técnica anterior, por ejemplo mediante la hidrólisis de alquilaluminios o bien mediante adición de agua directa o bien mediante tratamiento con hidratos de sales. Hay una variedad de métodos para preparar aluminóxano y aluminóxanos modificados, de los que se describen ejemplos en los documentos US 4.665.208, US 4.952.540, US 5.091.352, US 5.206.199, US 5.204.419, US 4.874.734, US 4.924.018, US 4.908.463, US 4.968.827, US 5.308.815, US 5.329.032, US 5.248.801, US 5.235.081, US 5.157.137, US 5.103.031, US 5.391.793, US 5.391.529, US 5.693.838, US 5.731.253, US 5.731.451, US 5.744.656, EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 y WO 94/10180.

- 50 Los aluminóxanos se denominan también alumoxanos.

Preferiblemente, se usan alquilalumoxanos C₁ a C₁₀, particularmente metilalumoxano o metilalumoxano modificado, isobutilalumoxano, por ejemplo TIBAO (tetraisobutilalumoxano) o HIBAO (hexaisobutilalumoxano). Más preferiblemente, el aluminoxano (A) es metilalumoxano (MAO).

5 Lo más preferiblemente, el aluminoxano (A) es MAO disponible comercialmente como una disolución a del 5 al 30% en peso en tolueno.

El tercer compuesto usado para la formación de la red cristalina (L) es un compuesto organometálico (O) de un metal de transición (M) de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido.

10 El término “un compuesto organometálico (O) de un metal de transición (M)” según la presente invención incluye cualquier compuesto de metaloceno o distinto de metaloceno de un metal de transición que lleva al menos un ligando orgánico (de coordinación) y presenta la actividad catalítica solo o junto con un cocatalizador. Los compuestos de metales de transición se conocen bien en la técnica y la presente invención cubre compuestos de metales de los grupos 3 a 10, por ejemplo de los grupos 3 a 7, o 3 a 6, tal como de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica, (IUPAC 2007), así como lantánidos o actínidos.

15 Por consiguiente, dicho compuesto organometálico (O) de un metal de transición (M) puede tener la siguiente fórmula (1):



en la que “M” es un metal de transición tal como se definió anteriormente, preferiblemente Zr, Ti o Hf,

cada “X” es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando σ ,

cada “L” es independientemente un ligando orgánico que se coordina con el metal de transición “M”

20 “R” es un grupo puente que une dos ligandos “L”,

“m” es 1, 2 ó 3,

“n” es 0, 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1,

“q” es 1, 2 ó 3, y

m+q es igual a la valencia del metal.

25 En una definición más preferida, cada ligando orgánico “L” es independientemente

(a) un ciclopentadienilo sustituido o no sustituido o un derivado mono, bi o multicondensado de un ciclopentadienilo que lleva opcionalmente sustituyentes adicionales y/o uno o más heteroátomos de anillo de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC); o

30 (b) un ligando acíclico η^1 a η^4 o η^6 compuesto por átomos de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica, y en el que el ligando de cadena abierta puede condensarse con uno o dos, preferiblemente dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o llevar sustituyentes adicionales; o

35 (c) un ligando sigma cíclico, η^1 a η^4 o η^6 , mono, bi o multidentado compuesto por sistemas de anillos mono, bi o multicíclicos sustituidos o no sustituidos seleccionados de sistemas de anillos 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.

Más preferiblemente, al menos uno de los ligandos orgánicos “L”, preferiblemente ambos ligandos orgánicos “L”, se selecciona(n) del grupo que consiste en ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido.

40 Además en el caso en el que los ligandos orgánicos “L” estén sustituidos, se prefiere que al menos un ligando orgánico “L”, preferiblemente ambos ligandos orgánicos “L”, comprenda(n)

(a) uno o más residuos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁ a C₁₀,

alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el resto de anillo, heteroarilo C₆ a C₂₀ y haloalquilo C₁ a C₂₀,

o más preferiblemente

- 5 (b) uno o más residuos seleccionados independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁ a C₁₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el resto de anillo, heteroarilo C₆ a C₂₀ y haloalquilo C₁ a C₂₀.

Por "ligando σ " quiere decirse a lo largo de toda la invención un grupo unido al metal de transición (M) en uno o más lugares mediante un enlace sigma.

- 10 Además los ligandos "X" se preferiblemente se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C₁ a C₂₀, alcoxilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, ariloxilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, arilalquenilo C₇ a C₂₀, -SR", -PR"₃, -SiR"₃, -OSiR"₃ y -NR"₂, en los que cada R" es independientemente hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ o arilo C₆ a C₂₀.

- 15 Adicionalmente, el grupo puente "R" puede ser un puente de 1 a 7 átomos de longitud, preferiblemente con al menos un heteroátomo. Por consiguiente, el grupo puente "R" es un puente de 1 a 7 átomos de C, por ejemplo un puente de 1 a 4 átomos de C y de 0 a 4 heteroátomos, en el que el/los heteroátomo(s) puede(n) ser por ejemplo átomo(s) de Si, Ge y/u O, mediante lo cual cada uno de los átomos del puente puede llevar independientemente sustituyentes, tales como sustituyentes de alquilo C₁ a C₂₀, tri(alquil C₁ a C₂₀)sililo, tri(alquil C₁ a C₂₀)siloxilo o arilo C₆ a C₂₀; o un puente de 1 a 3, por ejemplo uno o dos, heteroátomos, tales como átomo(s) de Si, Ge y/u O, por ejemplo
20 -SiR¹₂, en los que cada R¹ es independientemente alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀ o residuo de tri(alquil C₁ a C₃₀-alquil)sililo, tal como un residuo de trimetilsililo. Se aprecia en particular que el/los grupo(s) puente (R) tenga(n) la fórmula (II)



en la que

- 25 Y es carbono (C), silicio (Si) o germanio (Ge), y

R', R" se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₂₀, cicloalquilo C₄ a C₁₀, arilo C₆ a C₁₂, arilalquilo C₇ a C₁₂ o trimetilsililo.

- 30 Según una realización preferida, dicho compuesto organometálico (O) de fórmula (I) es un grupo de compuestos conocidos como metallocenos. Dichos metallocenos llevan al menos un ligando orgánico, generalmente 1, 2 ó 3, por ejemplo 1 ó 2, que está unido en η al metal, por ejemplo un ligando η^2 a η^6 , tal como un ligando η^5 .

- 35 Preferiblemente, un metalloceno según esta invención es un metal de transición (M) de uno cualquiera de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC), adecuadamente titanoceno, zirconoceno o hafnoceno, que contiene al menos un ligando η^5 , que es un ciclopentadienilo opcionalmente sustituido, un indenilo opcionalmente sustituido, un tetrahidroindenilo opcionalmente sustituido o un fluorenilo opcionalmente sustituido. Por tanto, el compuesto de metal de transición tiene preferiblemente la fórmula (III)



en la que

"M" es zirconio (Zr), hafnio (Hf) o titanio (Ti), preferiblemente zirconio (Zr) o hafnio (Hf),

- 40 cada "X" es independientemente un ligando σ aniónico monovalente, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C₁ a C₂₀, alcoxilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₁ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, ariloxilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, arilalquenilo C₇ a C₂₀, -SR", -PR"₃, -SiR"₃, -OSiR"₃ y -NR"₂, en los que cada R" es independientemente hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ o arilo C₆ a C₂₀, más preferiblemente cada "X" es Cl,

- 45 cada "Cp" es independientemente un ligando cíclico orgánico insaturado que se coordina con el metal de transición (M),

"R" es un grupo puente que une dos ligandos orgánicos (L), preferiblemente el grupo puente (R) tiene la fórmula (II)

“n” es 0 ó 1, preferiblemente 1, y

al menos un ligando “Cp”, preferiblemente ambos ligandos “Cp”, se selecciona(n) del grupo que consiste en ciclopentadienilo no sustituido, indenilo no sustituido, tetrahydroindenilo no sustituido, fluorenilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido, indenilo sustituido, tetrahydroindenilo sustituido y fluorenilo sustituido, preferiblemente indenilo sustituido.

5 El/los ligando(s) Cp sustituido(s) puede(n) tener uno más sustituyentes que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C₁ a C₂₀ lineal, alquilo C₃ a C₂₀ ramificado, alquenilo C₁ a C₂₀ lineal, alquenilo C₄ a C₂₀ ramificado, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, cicloalquilo C₅ a C₂₀ sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, alquilo C₁ a C₂₀ sustituido con cicloalquilo C₅ a C₂₀ en el que el residuo de cicloalquilo está sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el resto de anillo, heteroarilo C₆ a C₂₀, haloalquilo C₁ a C₂₀, -SiR³₃, -SR², -PR² o -NR², cada R” es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₁ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ o arilo C₆ a C₂₀) o por ejemplo en el caso de -NR³, 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.

15 En un subgrupo adecuado de los compuestos de fórmula (III),

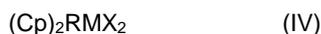
cada ligando “Cp” lleva independientemente uno o más, como dos, sustituyentes seleccionados de alquilo C₁ a C₂₀, alquilo C₁ a C₂₀ sustituido con cicloalquilo C₃ a C₂₀ en el que el residuo de cicloalquilo está sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀ (en el que el anillo de arilo solo o como parte de un resto adicional puede estar sustituido adicionalmente tal como se indicó anteriormente),

20 en el que R” es tal como se indicó antes, preferiblemente alquilo C₁ a C₂₀,

el ligando “X” es hidrógeno (H), halógeno, alquilo C₁ a C₂₀, alcoxilo C₁ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀, arilalquenilo C₇ a C₂₀ o -NR² tal como se definió anteriormente, por ejemplo -N(alquilo C₁ a C₂₀)₂, y el grupo puente “R” es un puente de metileno, etileno o sililo, mediante lo cual el sililo puede estar sustituido tal como se definió anteriormente, por ejemplo un puente de dimetilsilil=, metilfenilsilil=, metilcilohehexilsilil= o trimetilsililmethylsilil=.

25 Se dan a conocer ejemplos de compuestos en los que el átomo de metal lleva un ligando -NR² entre otros en los documentos WO 98/56831 y WO 00/34341. Se describen metalocenos adicionales por ejemplo en el documento EP 260 130. También pueden encontrarse ejemplos adicionales de metalocenos que pueden utilizarse en los documentos WO 97/28170, WO 98/46616, WO 98/49208, WO 99/12981, WO 99/19335, WO 98/56831, WO 00/34341, EP 423 101 y EP 537 130 así como V. C. Gibson *et al.*, en *Angew. Chem. Int. Ed.*, ingl., vol. 38, 1999, pags. 428-447.

30 En una realización específica el compuesto organometálico (O) de un metal de transición (M) es un compuesto de fórmula (IV)



en la que

35 “M” es zirconio (Zr) o hafnio (Hf),

cada “X” es independientemente un ligando σ,

cada “Cp” es independientemente un ligando de indenilo que se coordina con el metal de transición (M), dicho ligando de indenilo está sustituido al menos en el anillo de cinco miembros (sustituyente (S5)) y el anillo de seis miembros (sustituyente (S6)) del ligando de indenilo,

40 “R” es un grupo puente que une dichos ligandos orgánicos (L).

Más preferiblemente los ligandos “X” de la fórmula (IV) pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C₁ a C₂₀, alcoxilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀, ariloxilo C₆ a C₂₀, arilalquilo C₇ a C₂₀, arilalquenilo C₇ a C₂₀, -SR², -PR², -SiR³₃, -OSiR³₃ y -NR², en los que cada R” es independientemente hidrógeno, alquilo C₁ a C₂₀, alquenilo C₂ a C₂₀, alquinilo C₂ a C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₁₂ o arilo C₆ a C₂₀. En una realización preferida los ligandos “X” son idénticos y son o bien halógeno, como Cl, o bien bencilo.

Un ligando aniónico monovalente preferido de la fórmula (IV) es halógeno, en particular cloro (Cl).

Los sustituyentes (S6) en el anillo de seis miembros así como los sustituyentes (S5) en el anillo de cinco miembros son preferiblemente iguales en ambos residuos de indenilo.

5 Preferiblemente los sustituyentes (S6) se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₂₀ lineal, alquilo C₃ a C₂₀ ramificado, cicloalquilo C₅ a C₂₀ sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, alquilo C₁ a C₂₀ sustituido con cicloalquilo C₅ a C₂₀ en el que el residuo de cicloalquilo está sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, arilo, tal como fenilo, y arilo sustituido, tal como fenilo sustituido. Más preferiblemente los sustituyentes (S6) se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, ciclohexilo, metil-(metil-ciclohexil), metilfenilo, etilfenilo, n-propilfenilo, iso-propilfenilo, n-butilfenilo, terc-butilfenilo, ciclohexilfenilo, metil-(metil-ciclohexil)-fenilo.

10 Preferiblemente los sustituyentes (S5) se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₂₀ lineal, alquilo C₃ a C₂₀ ramificado, cicloalquilo C₄ a C₁₂, cicloalquilo C₅ a C₂₀ sustituido con alquilo C₁ a C₂₀, y arilo C₆ a C₂₀. Más preferiblemente los sustituyentes (S5) se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, ciclohexilo y fenilo. Sustituyentes (S5) especialmente preferidos son alquilo C₁ a C₂₀ lineal o alquilo C₃ a C₂₀ ramificado, tal como -C(CH₃)₃.

15 El grupo puente de la fórmula (III) o (IV) es preferiblemente el grupo puente “-Y(R')(R)”- de fórmula (II) tal como se definió anteriormente, más preferiblemente

Y es Si y

R' y R" se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₁₀, cicloalquilo C₄ a C₁₀ y arilo C₆-C₁₂.

20 Dichos compuestos de metales de transición de fórmula (I), (III) y (IV) que son de tipo metaloceno y su preparación se conocen bien en la técnica. Se prefieren particularmente los metalocenos tal como se describen en la presente invención.

25 Alternativamente, en un subgrupo adicional de los compuestos de metaloceno, el metal de transición (M) lleva un ligando “Cp” tal como se definió anteriormente para la fórmula (I), (III) o (IV) y adicionalmente un ligando η^1 o η^2 , en el que dichos ligandos pueden estar o no en puente entre sí. Este subgrupo incluye los denominados “compuestos de escorpionato” (con geometría restringida) en los que el metal de transición (M) se compleja mediante un ligando η^5 que forma un puente con un ligando η^1 o η^2 , preferiblemente un ligando η^1 (por ejemplo con enlace σ), por ejemplo un complejo de metal de un ligando “Cp” tal como se definió anteriormente, por ejemplo un grupo ciclopentadienilo, que lleva, por medio de un miembro del puente, un grupo cíclico o acíclico que contiene al menos un heteroátomo, por ejemplo -NR”₂ tal como se definió anteriormente. Tales compuestos se describen por ejemplo
30 en el documento WO 96/13529.

Cualquier residuo de alquilo, alqueno o alquino al que se hizo referencia anteriormente solo o como parte de un resto puede ser lineal o ramificado, y contener preferiblemente hasta 9, por ejemplo hasta 6, átomos de carbono. Arilo es preferiblemente fenilo o naftaleno. Halógeno significa F, Cl, Br o I, preferiblemente Cl.

35 Otro subgrupo de los compuestos de metales de transición de fórmula (I) que pueden utilizarse en la presente invención se conoce como compuestos distintos de metaloceno en los que el metal de transición (M) (preferiblemente un metal de transición de los grupos 4 a 6, adecuadamente Ti, Zr o Hf) tiene un ligando de coordinación distinto del ligando de ciclopentadienilo.

40 El término “compuesto distinto de metaloceno” usado en el presente documento significa compuestos que no llevan ligandos de ciclopentadienilo o derivados condensados de los mismos, sino uno o más ligandos η o σ , mono, bi o multidentados, distintos de ciclopentadienilo. Tales ligandos pueden elegirse por ejemplo de

45 (a) ligandos acíclicos, η^1 a η^4 o η^6 compuestos por átomos de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo un ligando de 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 los que el ligando de cadena abierta puede condensarse con uno o dos, preferiblemente dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o llevar sustituyentes adicionales (véanse por ejemplo los documentos WO 01/70395, WO 97/10248 y WO 99/41290), o

(b) ligandos cíclicos, σ , η^1 a η^4 o η^6 , mono, bi o multidentados compuestos por sistemas de anillos mono, bi o multicíclicos, sustituidos o no sustituidos, por ejemplo sistemas de anillos 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).

50 Los sistemas de anillos bi o multidentados incluyen también sistemas de anillos en puente en los que cada anillo se

5
10
15
20
25

une por medio de un grupo puente, por ejemplo por medio de un átomo de los grupos 15 ó 16 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo N, O o S, al metal de transición (M) (véase por ejemplo el documento WO 02/060963). Como ejemplos de tales compuestos, entre otros complejos de metales de transición con ligandos basados en nitrógeno alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, por ejemplo tales como los descritos en el documento WO 99/10353 o en la revisión de V. C. Gibson *et al.* "Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis" Chem. Rev. 2003, 103, 283-316, o con ligandos basados en oxígeno, tales como complejos de metal del grupo 4 que llevan ligandos de alcóxido bidentados alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, por ejemplo ligandos bisfenólicos en puente, opcionalmente sustituidos (véase entre otros la revisión anterior de Gibson *et al.*). Ejemplos específicos adicionales de ligandos distintos de η^5 son amidas, amida-difosfano, amidinato, aminopiridinato, benzamidinato, azacicloalquenilo, tal como triazabicicloalquenilo, alilo, beta-dicetimato y óxido de arilo.

La preparación de metallocenos y compuestos distintos de metalloceno, y los ligandos orgánicos de los mismos, que pueden utilizarse en la invención está bien documentada en la técnica anterior, y se hace referencia por ejemplo a los documentos mencionados anteriormente. Algunos de dichos compuestos también están disponibles comercialmente. Por tanto, dichos compuestos de metales de transición pueden prepararse según o de manera análoga a los métodos descritos en la bibliografía, por ejemplo preparando en primer lugar el resto ligando orgánico y luego metalando dicho ligando orgánico (ligando η) con un metal de transición. Alternativamente, un ión de metal de un metalloceno existente puede intercambiarse por otro ión de metal a través de transmetalación.

La razón molar de aluminio, proporcionado por el aluminóxano (A), y el metal de transición (M) está en el intervalo de 1:1 a 10000:1, preferiblemente desde 5:1 hasta 8000:1, más preferiblemente desde 10:1 hasta 7000:1, por ejemplo de 100:1 a 4000:1.

Normalmente en el caso de catalizadores sólidos (heterogéneos) la razón es de desde 10:1 hasta 1000:1, tal como de 100:1 a 500:1.

La cantidad de aluminóxano (A) que va a emplearse en el sistema de catalizador de la invención es por tanto variable y depende de las condiciones y del compuesto de metal de transición particular elegido de una manera bien conocida por un experto en la técnica.

El compuesto hidrocarbonado (HC) es preferiblemente líquido. Por consiguiente se aprecia que el compuesto hidrocarbonado (HC) es un disolvente hidrocarbonado aromático, tal como por ejemplo tolueno, benceno, xilenos, etilbenceno, cumeno, mesitileno o cimeno. Más preferiblemente el compuesto hidrocarbonado (HC) es tolueno.

En una realización (variante A) el clatrato líquido (LC) puede obtenerse, preferiblemente se obtiene,

30 (i) preparando una disolución (SO1) del compuesto hidrocarbonado (HC) (líquido), el aluminóxano (A) y el compuesto organometálico (O),

(ii) añadiendo a dicha disolución (SO1) el compuesto (B),

(iii) obteniendo un sistema bifásico (TPS1), siendo la fase superior una fase rica en compuesto hidrocarbonado (HC) (líquido) y siendo la fase inferior la fase de clatrato líquido (LC),

35 (iv) separando la fase inferior que es la fase de clatrato líquido (LC) de la fase superior que es la fase rica en compuesto hidrocarbonado (HC) (líquido).

En otra realización (variante B) el clatrato líquido (LC) puede obtenerse, preferiblemente se obtiene,

(i) preparando una mezcla (M2) del compuesto hidrocarbonado (HC) (líquido), el aluminóxano (A) y el compuesto (B),

40 (ii) añadiendo a dicha mezcla (M2) el compuesto organometálico (O),

(iii) obteniendo un sistema bifásico (TPS2), siendo la fase superior una fase rica en compuesto hidrocarbonado (HC) (líquido) y siendo la fase inferior la fase de clatrato líquido (LC),

(iv) separando la fase inferior que es la fase de clatrato líquido (LC) de la fase superior que es una fase rica en compuesto hidrocarbonado (HC) (líquido).

45 Según la variante A, el aluminóxano (A) se hace reaccionar en primer lugar con el compuesto organometálico (O) en el compuesto hidrocarbonado (HC) (líquido), tal como se dio a conocer anteriormente, conduciendo a la disolución (SO1). La disolución formada (SO1) se hace reaccionar adicionalmente con el compuesto (B) conduciendo a la

formación de un sistema bifásico (TPS1) que comprende dos fases orgánicas inmiscibles estables, que permanecen intactas de manera que la fase superior (que es la fase rica en compuesto hidrocarbonado (HC)) puede separarse de la fase de clatrato líquido (LC) inferior, es decir el clatrato líquido (LC).

5 La reacción se realiza preferiblemente con agitación y bajo una atmósfera inerte de por ejemplo N₂ o argón a temperaturas de entre 10 y 40°C, preferiblemente entre 15 y 35°C y más preferiblemente entre 20 y 30°C, por ejemplo a temperatura ambiente.

10 La fase superior se desecha y la fase de clatrato líquido (LC) inferior, es decir el clatrato líquido (LC), se lava opcionalmente antes de su uso adicional. Preferiblemente la fase de clatrato líquido (LC), es decir el clatrato líquido (LC), se lava una o hasta 5 veces, preferiblemente de una a tres veces, con el compuesto hidrocarbonado (HC) (líquido), tal como tolueno, usado para su preparación.

Según la variante B (se aplica también para la variante A) la concentración inicial de aluminóxano (A) en el compuesto hidrocarbonado (HC), tal como tolueno, no es particularmente crítica y oscila habitualmente entre el 5 y el 30% en peso en disolución. Por ejemplo está disponible comercialmente metilaluminóxano (MAO) como una disolución de MAO en tolueno.

15 A esta disolución se le añade el compuesto (B) obteniendo la mezcla (M2).

Aunque el uso de temperaturas ambientales es lo más conveniente, es decir de desde 0 hasta 30°C, algunos compuestos requieren temperaturas elevadas de hasta 80°C o superiores. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente de manera experimental una temperatura adecuada para cualquiera de los compuestos (B) tal como se define en detalle a continuación.

20 Entonces se hace reaccionar la mezcla (M2), preferiblemente con agitación, con el compuesto organometálico (O), tal como se describió anteriormente, bajo una atmósfera inerte de por ejemplo N₂ o argón a temperaturas de entre 10 y 40°C, preferiblemente entre 15 y 35°C y más preferiblemente entre 20 y 30°C, por ejemplo a temperatura ambiente.

25 La separación de fases en el sistema bifásico (TPS2) puede producirse inmediatamente, es decir mezclando el compuesto (B) con el aluminóxano (A) en el compuesto hidrocarbonado (HC), tal como tolueno, o puede comenzar tras un par de días, es decir tras dos o tres días. La separación puede mejorarse si la mezcla (M2) con el compuesto organometálico (O) se enfría hasta -20°C.

30 Por consiguiente la reacción se caracteriza por la formación de un sistema bifásico (TPS2) que comprende dos fases orgánicas inmiscibles estables, que permanecen intactas de manera que la fase superior (que es la fase rica en compuesto hidrocarbonado (HC)) puede separarse de la fase de clatrato líquido (LC) inferior, es decir el clatrato líquido (LC).

35 Ventajosamente el aluminóxano (A), tal como MAQ, se encuentra exclusivamente en la fase inferior, es decir el clatrato líquido (LC), y alquilaluminio, tal como trimetilaluminio (material de partida sin reaccionar de la preparación de aluminóxano (A), tal como MAO) se extrae en la fase superior rica en compuesto hidrocarbonado (HC), de modo que la fase de clatrato líquido (LC), es decir el clatrato líquido (LC), como en la variante A, contiene una cantidad disminuida de trimetilaluminio sin reaccionar. La cantidad de alquilaluminio dependerá del clatrato usado, su contenido en la síntesis y la temperatura de reacción usada. Un experto en la técnica puede optimizar las condiciones de síntesis para lograr una retirada optimizada del trimetilaluminio sin reaccionar.

40 Para el procesamiento adicional, la fase de clatrato líquido (LC), es decir el clatrato líquido (LC), se separa de la fase de disolvente superior mediante técnicas de separación convencionales, por ejemplo mediante decantación o drenaje.

Opcionalmente la fase de clatrato líquido (LC) separada puede lavarse antes de su uso adicional. Preferiblemente la fase de clatrato líquido (LC) se lava una o hasta 5 veces, preferiblemente de una a tres veces, con el compuesto hidrocarbonado (HC) usado para su preparación.

45 Por consiguiente el clatrato líquido (LC) como tal se usa en la etapa de precipitación (II) y no por ejemplo junto con la fase superior formada durante la preparación del clatrato líquido (LC).

50 Un hallazgo adicional de la presente invención es que las partículas de sistema de catalizador sólido (CS) pueden obtenerse de una manera conveniente y sostenible. El clatrato líquido (LC) permite a un experto en la técnica o bien lograr la precipitación sin ningún disolvente o bien usar durante la precipitación los disolventes, cuyo uso es conveniente desde un punto de vista de la salud y la seguridad. Tales disolventes incluyen por ejemplo fluidos de silicio (SF).

Se sabe a partir de la bibliografía que el huésped (G) del clatrato líquido (LC) es importante para proporcionar a la estructura de clatrato líquido (LC) global las propiedades necesarias. En el caso en el que el huésped (G) está ausente, al menos parcialmente, la red cristalina (L) cristalizará inmediatamente. Este fenómeno se usa en el presente procedimiento para obtener las partículas del sistema de catalizador sólido (CS).

- 5 Por consiguiente en el presente procedimiento la precipitación en la etapa (II) se logra retirando el compuesto hidrocarbonado (HC) del clatrato líquido (LC). La retirada puede efectuarse mediante diferentes técnicas.

En un aspecto de la presente invención el clatrato líquido (LC) se precipita separando el compuesto hidrocarbonado (HC) del clatrato líquido (LC). La separación del compuesto hidrocarbonado (HC) puede lograrse disminuyendo la presión y/o cambiando la temperatura.

- 10 Los cambios de presión y/o temperatura en dicho método de separación son altamente dependientes entre sí, así como los disolventes usados. La presión y/o temperatura necesarias puede ajustarla el experto en la técnica sin ningún esfuerzo inventivo. Tras la precipitación, las partículas obtenidas pueden triturarse si se desea.

- 15 En otra realización la precipitación en la etapa (II) se logra introduciendo el clatrato líquido (LC) en un disolvente (S) que provoca un efecto de dilución para el huésped (G), es decir el compuesto hidrocarbonado (HC). Esta dilución produce que el compuesto hidrocarbonado (HC) se retire del clatrato líquido (LC), lo que a su vez conduce a la precipitación del sistema de catalizador (CS).

En principio puede usarse cualquier disolvente (S) para lograr la precipitación del clatrato líquido (LC), incluyendo hidrocarburos halogenados y no halogenados, siempre que el compuesto hidrocarbonado (HC) sea soluble en el disolvente (S) y por tanto se logra un efecto de dilución.

- 20 Sin embargo un hallazgo específico de la presente invención es que pueden emplearse disolventes no halogenados y son útiles en el presente método, que son desde el punto de vista de la preparación disolventes mucho más convenientes que muchos disolventes halogenados. Normalmente tales disolventes no pueden emplearse en los procedimientos de precipitación de sistemas de catalizador según esta invención ya que los sistemas de catalizador son normalmente solubles en los mismos.

- 25 Por consiguiente un aspecto importante adicional de la presente invención es la selección específica del disolvente (S), lo que permite la precipitación del sistema de catalizador (CS) a partir del clatrato líquido (LC) con menos disolventes perjudiciales. Tal disolvente (S) adecuado comprende, preferiblemente es, un fluido de silicio (SF). Si se usa una mezcla como disolvente (S), la cantidad de fluido de silicio (SF) dentro del disolvente (S) es al menos del 50% en volumen, aún más preferiblemente al menos del 70% en volumen, al menos del 80% en volumen, como al menos del 90% en volumen.

Por tanto en una realización preferida la precipitación en la etapa (II) se logra introduciendo el clatrato líquido (LC) en un disolvente (S) que comprende un fluido de silicio (SF), preferiblemente en un disolvente (S) que es un fluido de silicio (SF).

- 35 Además, el disolvente (S), preferiblemente el fluido de silicio (SF), también es inerte en relación con los compuestos del sistema de catalizador sólido que va a producirse. El término "inerte en relación con los compuestos" significa en el presente documento que el disolvente (S), preferiblemente el fluido de silicio (SF), es químicamente inerte, es decir no experimenta ninguna reacción química con ningún compuesto que forma el sistema de catalizador sólido o compuesto que forma el precursor del sistema de catalizador (por ejemplo el compuesto organometálico (O) y el aluminóxano (A)).

- 40 El disolvente (S) en su totalidad así como el fluido de silicio (SF) como tal difieren del compuesto de organosilicio (OS), que se usa preferiblemente como compuesto (B) cuando se genera el clatrato líquido (LC).

Un fluido de silicio (SF) según esta invención se entiende tal como se conoce en la técnica. Se hace referencia entre otros a Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 1993, vol. A24, páginas 57 a 93. Por consiguiente un fluido de silicio (SF) según esta invención tiene preferiblemente

- 45 (a) un peso molecular promedio en peso (Mw) de 300 a 50.000 g/mol, más preferiblemente de 1.000 a 30.000 g/mol, como de 5.000 a 15.000 g/mol, y/o

(b) una viscosidad a 25°C de al menos 10 cSt, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 1500 cSt.

- 50 Fluidos de silicio (SF) preferidos son los seleccionados del grupo que consiste en fluido de metilsilicio, fluido de metilfenilsilicio, fluido de metilhidrogenosilicio, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente el fluido de silicio (SF) comprende, aún más preferiblemente consiste en, un fluido de metilsilicio.

En una realización específica preferida el fluido de silicio (SF) es un fluido de metilsilicio que tiene

(a) un peso molecular promedio en peso (Mw) de 300 a 50.000 g/mol, más preferiblemente de 1.000 a 30.000 g/mol, tal como de 5.000 a 15.000 g/mol, y/o

5 (b) una viscosidad a 25°C en el intervalo de 10 a 1200 cSt, más preferiblemente en el intervalo de 50 a 800 cSt, tal como de 100 a 300 cSt.

Tales fluidos de silicio (SF) están disponibles comercialmente, por ejemplo de Dow Corning y se comercializan con el nombre comercial Dow Corning 200® Fluids. Sin embargo, la invención no se limita a estos productos comerciales, sino que también puede usarse cualquier fluido de silicio (SF) que satisfaga los requisitos de la presente invención.

10 La transferencia del clatrato líquido (LC) al disolvente (S), preferiblemente al fluido de silicio (SF), puede lograrse tal como se conoce en la técnica, por ejemplo vertiendo el clatrato líquido (LC) en el disolvente (S), preferiblemente en el fluido de silicio (SF). Normalmente tras la transferencia la mezcla obtenida se agita (remueve) para facilitar la formación de las partículas del sistema de catalizador sólido (CS). No es necesaria una temperatura específica. La solidificación puede lograrse en un intervalo de temperatura amplio, como de 2 a 80°C. La temperatura óptima
15 depende de la viscosidad del fluido usado, como fluido de silicio (SF). Seleccionando fluidos con diferentes viscosidades, la temperatura de precipitación óptima puede variar por ejemplo desde por debajo de 0 hasta por encima de 100°C, es decir el intervalo de operación puede ampliarse. Pueden lograrse muy buenos resultados a temperaturas de entre 18 y 28°C, tal como de 20 a 24°C, si se usan fluidos que tienen una viscosidad en el intervalo de 100 a 200 cSt.

20 Debido a la dilución del compuesto hidrocarbonado (HC) se efectúa la solidificación del clatrato líquido (LC) y produce la formación del sistema de catalizador sólido (CS), lo que a su vez conduce a una suspensión.

25 Alternativamente el clatrato líquido (LC) se introduce muy rápidamente en el disolvente (S), preferiblemente en el fluido de silicio (SF), normalmente mediante tecnología de pulverización. Este modo de formación de las partículas del sistema de catalizador (CS) tiene la ventaja de que se obtienen partículas muy esféricas en comparación con la técnica de vertido simple.

30 Las partículas del sistema de catalizador sólido (CS) que se obtienen mediante la etapa de precipitación (II) pueden separarse y recuperarse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica a partir de la suspensión. Por ejemplo, la suspensión puede filtrarse. Otros métodos comúnmente conocidos para aislar son decantación, centrifugación y flotación. El sistema de catalizador (CS) puede lavarse y/o secarse entonces opcionalmente para retirar cualquier disolvente residual presente en las partículas. El lavado y/o secado de las partículas de catalizador puede llevarse a cabo de cualquier manera convencional en la técnica.

El presente procedimiento conduce a un sistema de catalizador sólido (CS), en particular a un sistema de catalizador sólido (CS) sin ninguna necesidad de usar material de soporte externo.

35 Además la presente invención se refiere al uso del sistema de catalizador sólido (CS) tal como se define en el presente documento para la preparación de un polímero, como polipropileno o polietileno.

La presente invención se describe adicionalmente por medio de ejemplos.

Ejemplos

1. Definiciones/métodos de medición

40 Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la descripción general anterior de la invención así como a los siguientes ejemplos a menos que se defina otra cosa. La viscosidad se ha medido según la norma ASTM D445 - 09, e indica la viscosidad cinemática.

Análisis de ICP

45 Se realizó el análisis elemental de un catalizador tomando una muestra sólida de masa, M, enfriando sobre hielo seco. Se diluyeron las muestras hasta un volumen conocido, V, disolviendo en ácido nítrico (HNO₃, al 65%, el 5% de V) y agua recién desionizada (DI) (el 5% de V). Entonces se añadió la disolución a ácido fluorhídrico (HF, al 40%, el 3% de V), se diluyó con agua DI hasta el volumen final, V, y se dejó estabilizar durante dos horas.

Se realizó el análisis a temperatura ambiente usando un espectrómetro de excitación atómica por plasma de

5 acoplamiento inductivo (ICP-AES) Thermo Elemental IRIS Advantage XUV que se calibró inmediatamente antes del análisis usando un blanco (un disolución de HNO₃ al 5%, HF al 3% en agua DI), un patrón de bajo contenido (10 ppm de Al en una disolución de HNO₃ al 5%, HF al 3% en agua DI), un patrón de alto contenido (50 ppm de Al, 50 ppm de Hf, 20 ppm de Zr en una disolución de HNO₃ al 5%, HF al 3% en agua DI) y una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, 20 ppm de Hf, 10 ppm de Zr en una disolución de HNO₃ al 5%, HF al 3% en agua DI).

Se monitorizó el contenido de metal de transición usando las líneas de 282,022 nm y 339,980 nm y el contenido de zirconio usando la línea de 339,198 nm. Se monitorizó el contenido de aluminio por medio de la línea de 167,081 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP estaba entre 0-10 ppm y por medio de la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al de entre 10-100 ppm.

10 Los valores notificados, que se requiere que estén entre 0 y 100, o se requiere dilución adicional, son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan de nuevo con el catalizador original usando la ecuación 1.

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

en la que C es la concentración en ppm, relacionada con el contenido en % mediante un factor de 10.000

15 R es el valor notificado a partir del ICP-AES

V es el volumen total de la dilución en ml

M es la masa original de la muestra en g

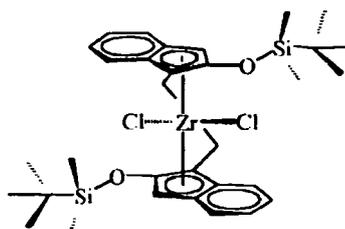
Si se requirió dilución, entonces también es necesario tener en cuenta esto mediante la multiplicación de C por el factor de dilución.

20 Productos químicos usados:

Se adquirió MAO de Albemarle y se usó como una disolución al 30% en peso en tolueno.

Metaloceno 1

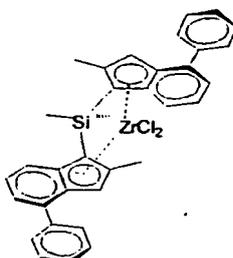
Dicloruro de *rac*-etilen-bis[(2-*tert*-butildimetilsiloxi)indenil]zirconio,



25 Preparación según el documento US 6.277.778 B1.

Metaloceno 2

Dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-bis[(2-metil-4-fenil)-indenil]₂-zirconio,



Fabricante NORQUAYTECH, n.º CAS: 153882-67-8

Fluido de silicio: DOW CORNING 200® Fluid, viscosidad de 100 cSt

OMTS: Octametiltrisiloxano, Mw de 236,53 g/mol, CAS 107-51-7, producto de ALDRICH n.º: 235709.

2. Preparación de los ejemplos:

5 Preparación del sistema de catalizador

Ejemplo 1

Preparación de disolución de complejo de metaloceno / MAO

Se mezclaron durante 60 min 216,3 mg de metaloceno 1 y 15 ml de MAO (disolución al 30% en tolueno) que contenía aluminio al 13,28% en peso (se formó una disolución de color amarillo brillante).

10 Preparación de clatrato líquido

En la disolución de complejo previamente preparada, se añadieron 1,0 ml de octametiltrisiloxano (OMTS) y se agitó la mezcla de reacción a lo largo del fin de semana a temperatura ambiente (de 20 a 25°C). Tras 96 h, se detuvo la agitación, y se observó claramente la separación de la disolución de complejo en dos fases. Se retiró la fase superior (tolueno) y se lavó la fase de clatrato inferior una vez con 5 ml de tolueno.

15 Precipitación de clatrato

Se añadió lentamente el clatrato líquido obtenido (gota a gota) en el fluido de silicio que tenía la viscosidad de 100 cSt (que no contenía nada de tolueno). Se formaron inmediatamente partículas con un tamaño de partícula bastante grande pero todavía con un aspecto esférico muy bueno indicando claramente que el clatrato líquido precipitaba fácilmente. Cuando se aumentó la velocidad de adición (inyección rápida usando una aguja pequeña y agitación vigorosa del recipiente de recepción (botella con septo tradicional)), se logró una morfología de partícula sorprendentemente buena. Las partículas son sólidas, esféricas, e incluso los tamaños de partícula son sorprendentemente similares (véase la figura 1).

20

Ejemplo 2

Preparación de disolución de complejo de metaloceno / MAO

25 Se mezcló durante 60 min una botella con septo que contenía 130 mg de metaloceno 2 y 10 ml de MAO (disolución al 30% en tolueno), con Al al 13,28% en peso (se formó una disolución de color rojo brillante).

Preparación de clatrato líquido

30 En la disolución de complejo previamente preparada, se añadieron 0,97 ml de octametiltrisiloxano (OMTS) y se agitó la mezcla de reacción durante la noche a temperatura ambiente. Tras 24 h, se detuvo la agitación y tuvo lugar la separación de la disolución de complejo en dos fases.

Precipitación de clatrato

Se retiró la fase superior (principalmente tolueno), y entonces se transfirió la fase de clatrato inferior al matraz de vidrio de 50 ml. Se secó la mezcla a vacío a 50°C junto con flujo de argón durante 4 horas para la retirada de los residuos de tolueno. Se obtuvieron partículas sólidas.

35 **Ejemplo 3: Polimerización**

40 Se usó un reactor de acero inoxidable de 5 litros para las polimerizaciones de propileno. Se alimentaron 1100 g de propileno líquido (calidad de polimerización de Borealis) al reactor. Se alimentaron 0,2 ml de trietilaluminio (al 100%, adquirido de Crompton) como eliminador y 15 mmol de hidrógeno como agente de transferencia de cadena. Se fijó la temperatura del reactor a 30°C. Se introdujeron por lavado 23,1 mg de catalizador del ejemplo 2 en el reactor con sobrepresión de nitrógeno y 5 ml de PFC. Se calentó el reactor hasta 70°C en un periodo de aproximadamente 15 minutos. Tras un tiempo de polimerización de 30 min, se retiró por lavado el propileno y se secó el polímero y se pesó. El rendimiento de polímero fue de 29 g. La actividad del catalizador fue de 2,5 kg de PP/g de cat h.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un sistema de catalizador sólido (CS), que comprende las etapas de
- (I) preparar un clatrato líquido (LC) que comprende
- (i) una red cristalina (L) que es el producto de reacción de
- 5 (α) aluminóxano (A),
- (β) un compuesto organometálico (O) de un metal de transición (M) de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido, y
- (γ) un compuesto (B) que es eficaz para formar con el aluminóxano (A) y el compuesto organometálico (O) la red cristalina (L),
- 10 y
- (ii) un huésped (G) que es un compuesto hidrocarbonado (HC),
- y posteriormente seguido por
- (II) precipitar dicho clatrato líquido (LC) obteniendo dicho sistema de catalizador sólido (CS), en el que el procedimiento no comprende una etapa en la que el clatrato líquido (LC) se usa para la formación de una emulsión.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el clatrato líquido (LC) puede obtenerse
- (i) preparando una disolución (SO1) del compuesto hidrocarbonado (HC), el aluminóxano (A) y el compuesto organometálico (O),
- (ii) añadiendo a dicha disolución (SO1) el compuesto (B),
- (iii) obteniendo un sistema bifásico (TPS1), siendo la fase superior una fase rica en compuesto hidrocarbonado (HC) y siendo la fase inferior la fase de clatrato líquido (LC),
- 20 (iv) separando la fase inferior que es la fase de clatrato líquido (LC) de la fase superior que es la fase rica en compuesto hidrocarbonado (HC).
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el clatrato líquido (LC) puede obtenerse
- (i) preparando una mezcla (M2) del compuesto hidrocarbonado (HC), el aluminóxano (A) y el compuesto (B),
- 25 (ii) añadiendo a dicha mezcla (M2) el compuesto organometálico (O),
- (iii) obteniendo un sistema bifásico (TPS2), siendo la fase superior una fase rica en compuesto hidrocarbonado (HC) y siendo la fase inferior la fase de clatrato líquido (LC),
- (iv) separando la fase inferior que es la fase de clatrato líquido (LC) de la fase superior que es una fase rica en compuesto hidrocarbonado (HC).
- 30 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la precipitación de la etapa (II) se logra retirando el compuesto hidrocarbonado (HC) del clatrato líquido (LC).
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la precipitación de la etapa (II) se logra introduciendo el clatrato líquido (LC) en un fluido de silicio (SF).
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la introducción se logra pulverizando el clatrato líquido (LC) en el fluido de silicio (SF).
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto hidrocarbonado (HC) es un hidrocarburo aromático, como tolueno.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido de silicio (SF) se selecciona del grupo que consiste en fluido de metilsilicio, fluido de metilfenilsilicio, fluido de metilhidrogenosilicio, y mezclas de los mismos.

5 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto (B) es un compuesto M-X o un compuesto de organosilicio (OS) que es diferente del fluido de silicio (SF).

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el compuesto M-X es un compuesto orgánico, inorgánico u organometálico que puede disociarse potencialmente o disociarse parcialmente en componentes catiónicos y aniónicos y

“M” es un metal alcalino o metal alcalinotérreo,

10 y

“X” se selecciona del grupo que consiste en haluro, pseudohaluro, grupo hidrocarbonado alílico y grupo hidrocarbonado bencílico.

15 11. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, en el que el compuesto M-X se selecciona del grupo que consiste en KCl, KF, NaF, KH, LiH, KOSiR₃, NaBPh₄, Me₄NCl, (octil)₃NCIme, MePh₃PBr, KB(C₆F₅)₄ y KCH₂-C₆H₅, en los que R es un residuo de alquilo C₁ a C₆.

20 12. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el compuesto de organosilicio (OS) se selecciona del grupo que consiste en hidrocarbiloxisilanos de fórmula R₃Si-O[-SiR₂-O]_n-SiR₃ o Si-[O-R]₄ en las que R es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono y n es de 0 a 3; e hidrocarbilo polisiloxanos que tienen desde 2 hasta 6 átomos de silicio en la molécula y que están separados entre sí por un átomo de oxígeno de manera que hay una estructura principal lineal, ramificada o cíclica de átomos de Si y oxígeno alternos, estando el resto de los cuatro enlaces de valencia de cada uno de los átomos de silicio satisfechos individualmente por un grupo hidrocarbilo univalente, R tal como se definió para los hidrocarbiloxisilanos.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto organometálico (O) del metal de transición (M) es un compuesto de fórmula (I)

25 $(L)_mR_nMX_q$ (I)

en la que

“M” es un metal de transición tal como se definió en la reivindicación 1

cada “X” es independientemente un ligando σ,

cada “L” es independientemente un ligando orgánico que se coordina con el metal de transición (M),

30 “R” es un grupo puente que une dos ligandos orgánicos (L),

“m” es 2 ó 3, preferiblemente 2,

“n” es 0, 1 ó 2, preferiblemente 1,

“q” es 1, 2 ó 3, preferiblemente 2,

m+q es igual a la valencia del metal de transición (M).

35 14. Sistema de catalizador sólido (CS) que puede obtenerse según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

15. Uso de un sistema de catalizador sólido (CS) según la reivindicación 14, para la preparación de un polímero.

16. Preparación de un polímero, que comprende las etapas de

(A) preparar un sistema de catalizador sólido (CS) según las reivindicaciones 1 a 13,

(B) usar dicho sistema de catalizador sólido (CS) en un procedimiento de polimerización obteniendo de ese modo un polímero.

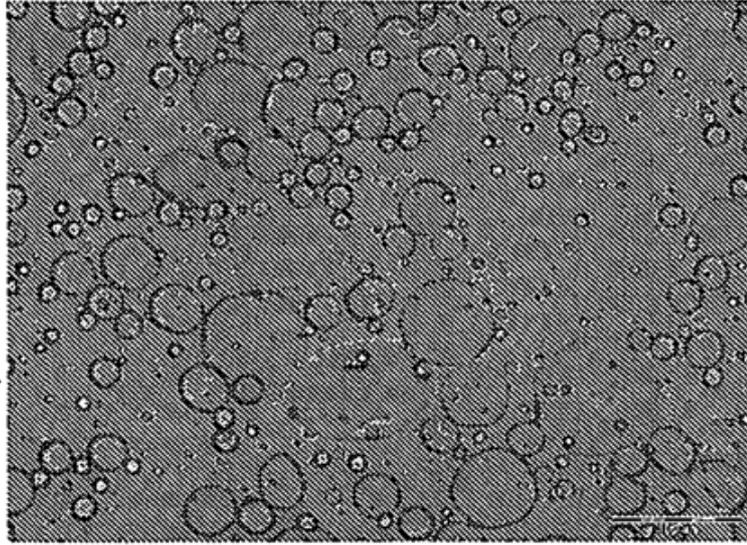


Figura 1: Partículas directamente de la suspensión de fluido de silicio tras la pulverización (ejemplo 1)

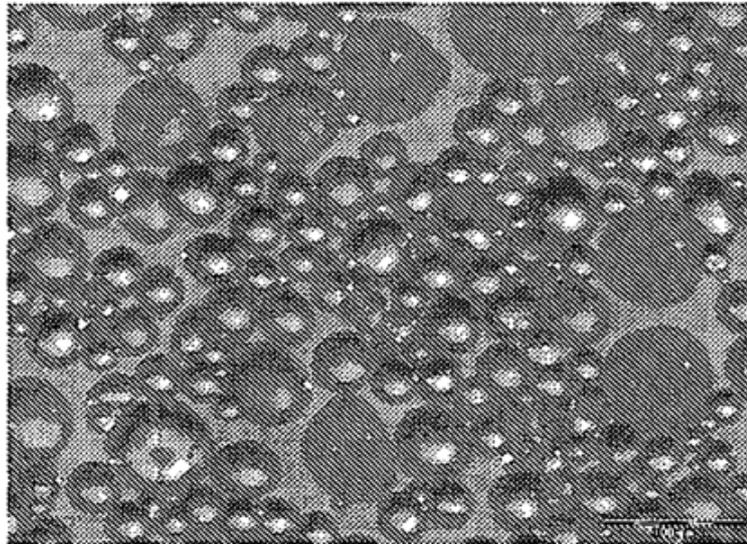


Figura 2: Fotografía de microscopio óptico de una botella de vidrio en la que el catalizador se ha sedimentado sobre la superficie interna de la botella (catalizador del ejemplo 1)

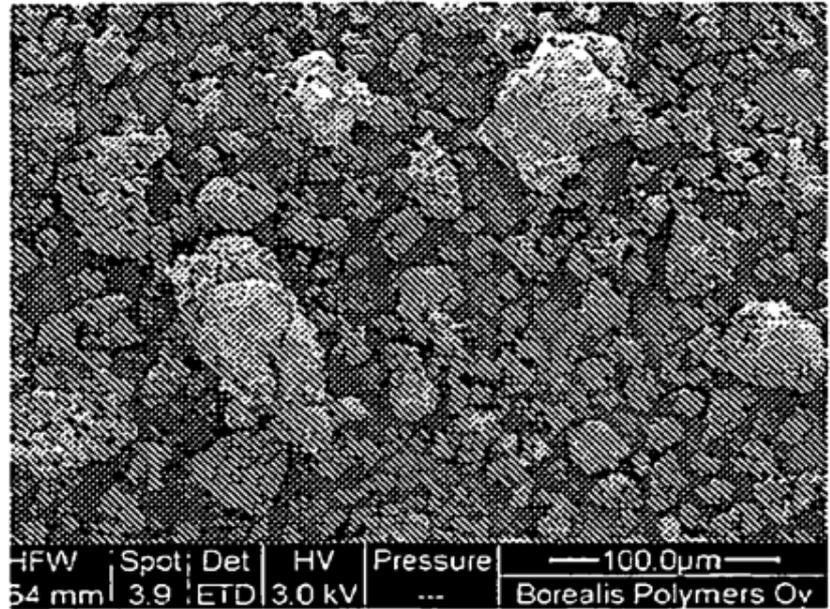


Figura 3: Partículas de catalizador (ejemplo 2)

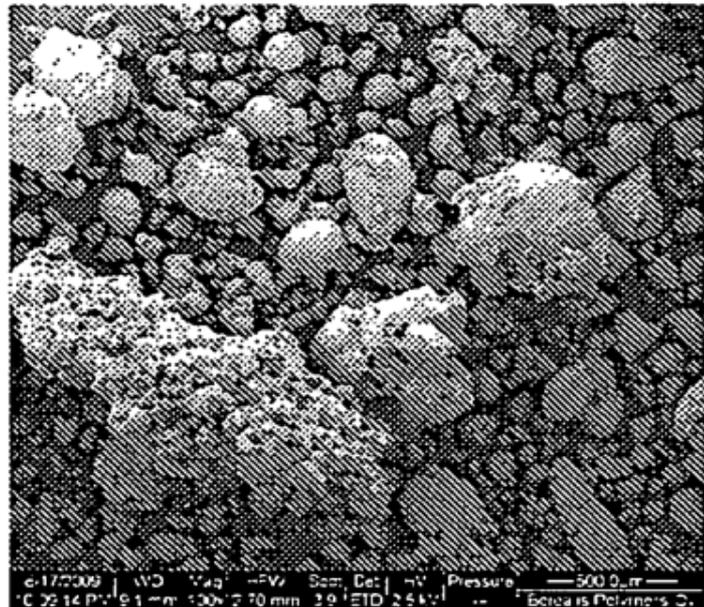


Figura 4: Partículas de polímero (ejemplo 3)