

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 848**

51 Int. Cl.:

B01J 31/14 (2006.01)

C07F 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2014** **PCT/EP2014/072807**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015** **WO15062977**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2014** **E 14796443 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017** **EP 3063155**

54 Título: **Procedimiento para preparar aluminóxanos mediante hidrólisis de alquilaluminio con alcoholes alílicos**

30 Prioridad:

28.10.2013 EP 13190471

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2017

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL**

72 Inventor/es:

**VAN DER KRUIJS, PETER;
BERGSMA, JELLE MARTIN y
WOUDENBERG, RICHARD HERMAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 645 848 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para preparar aluminosanos mediante hidrólisis de alquilaluminio con alcoholes alílicos

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para preparar aluminosanos.

Los aluminosanos son conocidos en la industria, principalmente por su aplicación como un componente catalizador en catalizadores de polimerización, especialmente como un co-catalizador en catalizadores metalloceno que se usan en la polimerización u oligomerización de olefinas.

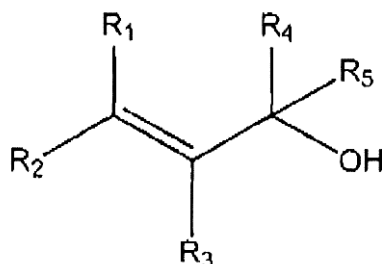
Los aluminosanos (también a veces denominados como aluminosanos) pueden ser estructuras lineales, cíclicas, oligoméricas o poliméricas en las que dos o más átomos de aluminio están unidos por medio de un puente de oxígeno. Por ejemplo, tienen estructuras del tipo $R(-Al(-R)-O)_n-Al-R_2$, donde n es un número entero, cada R puede ser independientemente un grupo alquilo o alcoxi, y opcionalmente dos o más de los grupos R pueden estar unidos juntos para dar las estructuras cíclicas indicadas, es decir, dos grupos R pueden ser un puente de oxígeno entre dos átomos de aluminio. Cuando al menos parte de los grupos R son grupos metilo, el aluminosano se denomina un metilaluminosano (MAO).

Los aluminosanos se describen en varios documentos como en R. Glaser et al., "Thermochemistry of the Initial Steps of Methylaluminosane Formation. Aluminosanes and Cycloaluminosanes by Methane Elimination from Dimethylaluminum Hydroxide and Its Dimeric Aggregates", *JACS*, 2011, 133, 13323-13336; H. Sinn et al., "Ziegler-Natta Catalysis", *Advances in Organometallic Chemistry*, Volume 18, 1980, pp. 99-149; T. Sugano et al., "Characterization of aluminosanes by ^{27}Al -NMR spectra", *Journal of Molecular Catalysis*, Volume 82, Issue 1, 11 June 1993, pp. 93-101; E. Gianetti et al., "Homogeneous Ziegler-Natta Catalysis. II. Ethylene polymerization by IVB transition metal complexes/methylaluminosane catalyst systems", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, Volume 23, Issue 8, pp. 2117-2134, Agosto 1985; y S. Pasynkiewicz, "Aluminosanes: Synthesis, structures, complexes and reactions", *Polyhedron*, Volumen 9, Issues 2-3, 1990, pp. 429-453.

El documento US 5 663 394 describe un procedimiento para preparar metilaluminosanos. El procedimiento implica la reacción de trimetilaluminio con agua en un disolvente orgánico. Debido a la reactividad incontrolable del trimetilaluminio con agua (también descrito por H. Winter en "The preparation of aluminosane from trimethylaluminum at a defined surface of deeply cooled ice" en *Macromol. Symp.* **97**, 119-125 (1995)), el reactante agua solamente puede ser dosificado en defecto y la reacción en un primer momento da una baja conversión. El documento en los Ejemplos menciona dosificar el agua en una relación de aproximadamente una relación 0,2 molar frente a la cantidad de trimetilaluminio. El procedimiento tal como se describe en la anterior patente de EE.UU. 5 663 394 implica una etapa adicional de reciclado del trimetilaluminio sin reaccionar junto con disolvente y por lo tanto concentrar el aluminosano obtenido. Al mismo tiempo, la reacción entre agua y trimetilaluminio no solamente da los aluminosanos deseados sino que se sabe que da también algunas sales de aluminio, como hidróxido de aluminio y óxidos de aluminio, que precipitarán, y formación de gel. La formación de gel y los problemas de precipitación son conocidos por empeorar cuando TMAL y H_2O se dosifican cerca de la equimolaridad como sería deseable desde un punto de vista de rendimiento de la reacción, y se debería de notar que al dosificar en defecto el reactante agua y las etapas de reciclado y concentración, la patente de EE.UU. anterior intenta evitar estos problemas tanto como sea posible.

La presente invención proporciona un procedimiento mejorado para preparar alquilaluminosanos con alto rendimiento y alta conversión que no requiere las etapas de reciclado y separación tal como se describe en el estado anterior de la técnica. Además, el procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo en concentraciones mayores, es decir, se puede llevar a cabo en menores cantidades de disolvente.

La invención proporciona ahora un procedimiento para preparar alquilaluminosanos por reacción de alquilaluminio con un alcohol alílico sustituido de fórmula



en la que cada R_1 y R_2 son independientemente un grupo hidrocarburo alifático o aromático, y R_3 , R_4 y R_5 cada uno independientemente pueden ser el mismo grupo hidrocarburo que R_1 y R_2 pero también pueden ser un átomo de hidrógeno en presencia de un disolvente orgánico inerte, donde se usa 0,1 a 0,8 equivalentes molar del alcohol alílico sustituido por 1 equivalente de alquilaluminio.

Además la invención proporciona los alquilaluminóxanos obtenibles mediante el procedimiento anterior y su uso como un componente en catalizadores usados para procedimientos de polimerización u oligomerización de olefinas, tal como procedimientos para preparar polietileno, polipropileno o goma. El catalizador en el que se usa aluminóxano puede ser un catalizador homogéneo o heterogéneo con o sin un soporte o vehículo.

- 5 El uso de alcoholes, cetonas, y ácidos carboxílicos en la preparación de aluminóxanos ha sido descrito en el documento US 5 831 109. No se ejemplifican alcoholes, pero se describe que tienen la fórmula estructural ROH donde R es alquilo o arilo. Por consiguiente, no se describen alcoholes alílicos en este documento.

En la presente invención se ha descubierto que cuando el alquilaluminio reacciona con alcoholes del anterior tipo alílico sustituido específico, la reacción para dar aluminóxanos es suave y puede controlarse mejor que con agua y por lo tanto el reactante alcohol que suministrará el oxígeno puede ser dosificado en proporciones mayores (que el agua) para dar un rendimiento mejorado y una cantidad menor de productos secundarios. Al mismo tiempo, se ha descubierto que la reacción no es tan lenta como para necesitar añadir mucha energía para hacerla progresar. En otras palabras, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar aluminóxanos con una reactividad equilibrada entre los materiales de partida. Aparte de esto, ambos reactivos suministradores del aluminio y del oxígeno pueden estar presentes en una cantidad mayor en la mezcla de reacción, o dicho de otro modo, se necesita usar menos disolvente.

El procedimiento de la invención es favorable ya que en efecto conduce a una mayor conversión, no requiere el mismo número de etapas después del tratamiento como reciclado de los materiales de partida no reaccionados y cantidades significativas de disolvente, y tampoco requiere una etapa de separación para retirar los productos secundarios no deseados o los reactivos no reaccionados.

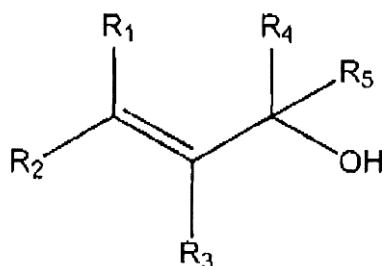
Como una ventaja adicional, la reacción de la presente invención, cuando se compara con el uso de alcoholes que no son alcoholes alílicos según la invención, se ha descubierto que transcurre bajo condiciones mucho más suaves como una temperatura inferior. Debido a que los alcoholes alílicos sustituidos de la presente invención reaccionan con alquilaluminio en la reacción para preparar aluminóxanos bajo condiciones más suaves, la reacción se caracteriza por un mejor rendimiento, conversión mayor, y menor formación de productos secundarios que con otros alcoholes, o agua.

Por ejemplo, cuando se compara el uso de prenol, con un alcohol alílico sustituido de la presente invención, con terc-butanol o alil-alcohol (es decir donde todos los grupos R1 a R5 son un átomo de hidrógeno, 2-propen-1-ol), se estableció que el terc-butanol necesita varias horas de calentamiento hasta aproximadamente 100°C antes de que se obtenga una conversión aceptable y que la reacción con alil-alcohol no transcurre de ninguna manera.

Se deberá notar que en el documento US 5 670 589 se describe también una reacción de materiales metalorgánicos que contienen aluminio con alcoholes que contienen un enlace carbono-carbono insaturado. Sin embargo, en este documento solamente se describen reacciones de aluminóxanos con alcoholes insaturados no alílicos. Ambos Hagihara et al., *Macromolecules* 2004 (37) 5145-5148, y el documento EP1264847 describe en el Ejemplo 11 una reacción de un alquilaluminio y alil-alcohol. El alil-alcohol no es un alcohol alílico sustituido tal como abarca la presente invención y además el producto preparado mediante estos documentos no es un aluminóxano con al menos una unidad Al-O-Al en su estructura. Lo mismo sucede en el documento DE 2507532 y Ei-ichi Negishi et al., "Scope of the palladium catalyzed coupling reaction of organometallic with allylic electrophiles. Effect of the leaving group", *Tetrahedron Letters*, Vol. 22, No. 38, 1981, pp. 3737-3740, documentos que también se refieren a moléculas que contienen aluminio que no poseen la funcionalidad Al-O-Al en su estructura de aluminóxanos tal como se definen por ser el objetivo de la presente invención.

Adicionalmente se notará que S. Pasynkiewicz y W. Ziemkowska en "Reactions of trimethylaluminium with 2-[methylbis(trimethylsiloxy)silyl]but-2-ene-1,4-diol: synthesis and structure of [Al(CH₃)]-[OCH₂(SiMe(OSiMe₃)₂)C=C(H)CH₂O]₂[Al(CH₃)₂]₂" en *Journal of Organometallic Chemistry*, 437, (1992) 99-110 describe la reacción de trimetilaluminio con un alcohol alílico donde R es bis-(trimetilsiloxi)sililo. Este alcohol alílico es diferente de aquellos de la presente invención y además el producto de reacción formado en este documento no es un aluminóxano tal como se describe en la introducción de esta patente (los productos formados no poseen una estructura que contiene enlaces covalentes Al-o-Al) ni un aluminóxano reconocido como un componente activo catalíticamente.

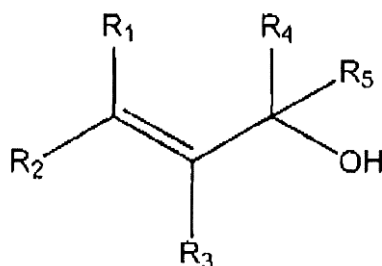
La invención además en una realización preferida se refiere a un procedimiento para preparar alquilaluminóxanos mediante la reacción de alquilaluminio con un alcohol alílico sustituido de fórmula



en la que cada R1 y R2 son independientemente un grupo hidrocarburo alifático o aromático, y R3, R4 y R5 cada uno independientemente pueden ser el mismo grupo hidrocarburo que R1 y R2 o un átomo de hidrógeno en presencia de un disolvente orgánico inerte que contiene un vehículo, y a los aluminoxanos soportados obtenibles mediante este procedimiento.

Las ventajas del procedimiento y productos anteriores son que los aluminoxanos soportados sobre un vehículo son más estables al almacenamiento y menos susceptibles de gelificar. Esto conduce a ventajas adicionales cuando los aluminoxanos necesitan ser procesados adicionalmente más tarde.

En las realizaciones preferidas el alcohol alílico sustituido tiene la fórmula



en la que cada R1 y R2 son independientemente un grupo alquilo o alquileo ramificado o no ramificado, más preferiblemente un grupo alquilo o alquileo de hasta 20 átomos de carbono, y R3, R4 y R5 pueden ser cada uno independientemente el mismo grupo alquilo o alquileo que R1 y R2 pero también pueden ser un átomo de hidrógeno. Más preferidos son los alcoholes alílicos sustituidos en los que R4 y R5 son un grupo hidrógeno.

Los alcoholes alílicos sustituidos más preferidos son 3-metil-2-penten-1-ol, 4-metil-3-penten-2-ol, 3-metil-2-hexene-1-ol, 3-etil-2-penten-1-ol, (*trans*)-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol (geraniol), y 3-metil-2-buten-1-ol (prenol). El más preferido es prenol.

En realizaciones preferidas, el alquilaluminio es un trialquilaluminio en el que los sustituyentes alquilo son grupos alquilo de hasta 8 átomos de carbono, más preferiblemente isobutilo, etilo o metilo. Los compuestos alquilaluminio incluso más preferidos son compuestos en los que al menos 50%, incluso más preferiblemente al menos 80% de los grupos alquilo son metilo, como el más preferido trimetilaluminio.

En el procedimiento de la invención la relación de reactantes es 0,1 a 0,8 equivalentes molares del alcohol alílico sustituido por 1 equivalente de reactante alquilaluminio; preferiblemente, sin embargo, está entre 0,5 y 0,8 equivalentes molar, más preferiblemente entre 0,6 y 0,75 equivalentes molar.

El alquilaluminio en algunas realizaciones del procedimiento está presente en una cantidad de aproximadamente 1,5 a 20% en peso de aluminio sobre la mezcla de reacción total, que cuando se usa trimetilaluminio corresponde a entre aproximadamente 4 a 54% en peso de trimetilaluminio sobre el total de la mezcla de reacción. Preferiblemente, la cantidad de alquilaluminio está entre 5 y 20% en peso, más preferiblemente 5 y 14% en peso, sobre el total de la mezcla de reacción.

Como ya se ha indicado anteriormente, esto significa que se necesita significativamente menos disolvente para usar en el procedimiento de la invención cuando se compara con el estado de la técnica, aunque por supuesto es posible también usar más disolvente y retirarlo o evaporarlo posteriormente.

En otra realización preferida de los procedimientos de la invención, en una primera etapa el alcohol alílico sustituido se dosifica sobre una solución de trialquilaluminio en un disolvente inerte, que se dosifica luego sobre una suspensión de un disolvente inerte que opcionalmente contiene un vehículo, después de lo cual se añade más alquilaluminio y la mezcla de reacción resultante (suspensión) se somete a un tratamiento con calor.

En una realización más preferida en la primera etapa la relación molar entre el alcohol alílico sustituido y trialquilaluminio está entre 0,9:1 y 1:0,9 y el alquilaluminio adicional que se añade está en una relación molar de

entre 0,2 y 0,6 % molar en base al alcohol alílico sustituido total, preferiblemente terminando con una relación molar total de alcohol frente al aluminio entre 0,6 y 0,75 equivalentes molar como se ha indicado anteriormente.

En otra realización preferida, el procedimiento se lleva a cabo en presencia de aluminóxano, opcionalmente en un modo continuo o semi-continuo. Incluso más preferiblemente, el procedimiento implica primero la preparación de un producto de adición alcóxido del alcohol alílico sustituido y el alquilaluminio en un disolvente orgánico inerte y añadir o dosificar (semi-continuamente o continuamente) este aducto al aluminóxano –previamente formado– en un disolvente orgánico inerte que contiene opcionalmente un vehículo, o viceversa, aunque la adición o dosificación del aluminóxano al aducto es menos preferida porque luego puede más difícil controlar la reacción. Porque el aluminóxano actúa como un catalizador en la reacción para producir (más) aluminóxano, esta manera de llevar a cabo el procedimiento de la invención es muy favorable. También, al llevar a cabo la reacción esta manera asegura que la naturaleza exotérmica de la reacción puede ser mucho más controlada.

Como podrá darse cuenta el experto en la técnica, las temperaturas de reacción adecuadas durante el procedimiento son dependientes de la elección de los materiales de partida. De manera adecuada, están entre 0°C y reflujo, en una realización preferida entre 0 y 100°C, más preferiblemente entre 0°C y 80°C, incluso más preferiblemente entre 10 y 50°C y la más preferida entre 20 y 40°C.

Sin embargo, cuando está presente un vehículo, durante el procedimiento la mezcla de reacción se calienta preferiblemente a una temperatura superior a 80°C, incluso más preferiblemente superior a 90°C. En una realización la temperatura es preferiblemente menor de 200°C. Una manera incluso más preferida de llevar a cabo el procedimiento en presencia de un vehículo es poner a reflujo la mezcla en el disolvente orgánico inerte.

El disolvente orgánico inerte en el que se lleva a cabo el procedimiento de la presente invención puede ser cualquier disolvente hidrocarburo orgánico que el experto en la técnica sepa que no es reactivo con un compuesto alquilaluminio. Ejemplos de estos son alcanos, como heptanos, hexanos, o aromáticos, como tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno, mesitileno. Preferiblemente, el disolvente es tolueno. Por disolventes inertes se entiende que también excluye disolventes que sean capaces de complejar con los reactantes que contienen aluminio, ejemplos de estos son los disolventes que contienen un átomo de oxígeno o nitrógeno, como éteres como tetrahidrofurano.

Los ejemplos del vehículo incluyen materiales de soporte inorgánicos u orgánicos, que pueden ser materiales de soportes porosos y el aluminóxano puede estar adsorbido o absorbido en él o sobre él. Los ejemplos no limitantes de soportes adecuados incluyen compuestos que comprenden óxidos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14 y cloruros. Los soportes adecuados pueden incluir, por ejemplo, sílice, magnesita, titania, zirconia, montmorillonita, filosilicato, alúmina, sílice-alúmina, sílice-cromo, sílice-titania, cloruro de magnesio, grafito, magnesita, titania, zirconia y similares. Las combinaciones de soportes también pueden ser adecuadas, incluidos por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titania, y similares. En una realización, sílice pirogénica o calcinada es un soporte adecuado. El soporte puede poseer un tamaño de partícula medio dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 90 μm , o de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 μm , o de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 μm .

El soporte, tal como un óxido inorgánico, puede tener un área superficial dentro del intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m^2/g , un volumen de poro dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g , y un tamaño de partícula medio dentro del intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 μm . En algunas realizaciones, el soporte puede tener un área superficial dentro del intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m^2/g , un volumen de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g , y un tamaño de partícula medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 μm . En algunas realizaciones, el soporte puede tener un área superficial dentro del intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m^2/g , un volumen de poro de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g , y un tamaño de partícula medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 μm . En algunas realizaciones, el tamaño medio de poro del soporte puede estar entre aproximadamente 1 a aproximadamente 50 μm . En algunas realizaciones, el tamaño medio de poro del soporte puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 Å, de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å, o de aproximadamente 75 a aproximadamente 350 Å.

La invención está ilustrada con los ejemplos (comparativos) a continuación.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

Alcohol alílico como reactante

Un vial de vidrio de 30 ml equipado con una barrita agitadora magnética se cargó con 6,1 g de tolueno y 2,7 g (37,5 mmoles) de trimetilaluminio (ex AkzoNobel). A esta solución, se añadieron lentamente 0,44 g (7,5 mmoles) de alcohol alílico (ex Baker), dando como resultado una reacción exotérmica con formación de gas.

El análisis de RMN de ^1H del producto de reacción mostró un pico en la región Al-Me, que indica la presencia de productos intermedios.

La mezcla de reacción se dejó agitando a temperatura ambiente durante 20 horas.

La mezcla se calentó luego a 105°C (baño de aceite) durante 45 minutos.

- 5 El análisis de RMN de ^1H no mostró cambios significantes en la composición de la mezcla de reacción. No se observó la formación de aluminóxanos.

Ejemplo comparativo 2

Alcohol bencílico como reactante

- 10 Un vial de vidrio de 30 ml equipado con una barrita agitadora magnética se cargó con 6,1 g de tolueno y 2,7 g (37,5 mmoles) de trimetilaluminio (ex AkzoNobel). A esta solución, se añadieron lentamente 0,81 g (7,5 mmoles) de alcohol bencílico (ex Baker), dando como resultado una reacción exotérmica con formación de gas.

- 15 El análisis de RMN de ^1H del producto de reacción mostró un pico en la región Al-Me, que indica la presencia de productos intermedios. La mezcla de reacción se dejó agitando a temperatura ambiente durante 20 horas. La mezcla se calentó luego a 105°C (baño de aceite) durante 45 minutos. El análisis de RMN de ^1H no mostró cambios significantes en la composición de la mezcla de reacción. No se observó la formación de aluminóxanos.

Ejemplo 3

Prenol como reactante con una etapa de calentamiento

- 20 Un vial de vidrio de 30 ml equipado con una barrita agitadora magnética se cargó con 6,1 g de tolueno y 2,7 g (37,5 mmoles) de trimetilaluminio (ex AkzoNobel). A esta solución, se añadieron lentamente 0,66 g (7,5 mmoles) de prenol (Sigma-Aldrich), dando como resultado una reacción exotérmica con formación de gas.

El análisis de RMN de ^1H del producto de reacción después de dosificar mostró muchos picos en la región Al-Me, que indica la presencia de productos intermedios.

La mezcla de reacción se dejó agitando a temperatura ambiente durante 20 horas.

La mezcla se calentó luego a 105°C (baño de aceite) durante 45 minutos.

- 25 El análisis de RMN de ^1H mostró que los pequeños picos de los intermedios desaparecieron y mostró la formación de una señal ancha cerca del pico de TMAL, confirmando la formación de metilaluminóxano.

Ejemplo 4

Prenol como reactante

- 30 Un reactor de vidrio de doble camisa equipado con un agitador mecánico se cargó con 683,72 g de tolueno. Luego, se añadieron 27,28 g (379 mmoles) de trimetilaluminio (ex AkzoNobel).

- 35 Durante un periodo de 1 hora, se añadieron uniformemente 6,52 g (76 mmoles) de prenol (Sigma-Aldrich) disueltos en 20 g de tolueno. Se produjo una reacción exotérmica y se desprendió gas metano. La mezcla de reacción se mantuvo a 25°C durante la dosificación del prenol usando un sistema de control de temperatura Julabo. Cuando se dosificó todo el prenol, la mezcla de reacción se agitó durante 22 horas a 25°C. Luego, el exceso de trimetilaluminio y tolueno se evaporaron usando un rotavapor Büchi a una presión de 139 mbares y usando un baño de aceite ajustado a 80°C. El trimetilaluminio/tolueno se evaporó hasta una que se obtuvo una concentración de la solución de 18 g. El análisis de GC (cromatografía de gases por sus siglas en inglés) de las muestras hidrolizadas mostró solamente trazas de prenol. El RMN de ^1H confirmó la formación de metilaluminóxanos.

Ejemplo 5

- 40 Prenol como reactante en presencia de aluminóxano como catalizador

Un reactor de vidrio de doble camisa de 250 ml equipado con un agitador mecánico se cargó con 113 g de tolueno.

El contenido del reactor se enfrió a 18°C usando un sistema de control de temperatura Julabo.

Sobre el tolueno se añadieron 32,66 g (454 mmoles) de trimetilaluminio (ex AkzoNobel).

- 45 Luego, se añadió una cantidad catalítica de metilaluminóxano (17,5 g, 7% en peso de Al). Cuando la temperatura se estabilizó, se dosificó prenol (Sigma-Aldrich) a una velocidad de 0,165 ml/min usando una bomba HPLC. Durante la

dosificación del prenol se produjo una reacción exotérmica y se desprendió metano. La mezcla de reacción se mantuvo a 25°C c.

Durante un periodo de 210 minutos se dosificó una cantidad total de 29,30 g (340 mmoles, 0,75 eq.) de prenol.

La mezcla de reacción se dejó agitando durante 24 horas a 25°C.

- 5 El análisis de GC de las muestras hidrolizadas mostró solamente trazas de prenol. El RMN de ^1H confirmó la formación de metilaluminoxanos.

Ejemplo 6

Prenol como reactante con dosificación sobre aluminoxano

Un reactor de vidrio de doble camisa de 250 ml equipado con un agitador mecánico se cargó con 115 g de tolueno.

- 10 El contenido del reactor se enfrió a 18°C usando un sistema de control de temperatura Julabo.

Sobre se añadieron 32,66 g (454 mmoles) de trimetilaluminio (ex AkzoNobel).

Cuando la temperatura se estabilizó, se dosificó prenol (Sigma-Aldrich) a una velocidad de 0,154 ml/min usando una bomba HPLC. Durante la dosificación del prenol se produjo una reacción exotérmica y se desprendió metano. La mezcla de reacción se mantuvo a 25°C c.

- 15 Durante un periodo de 210 minutos se dosificó una cantidad total de 27,35 g (318 mmoles de prenol, 0,7 eq.) de prenol.

Después de dosificar todo el prenol, la mezcla de reacción se dosificó sobre 17,5 g de metilaluminoxano presente en un segundo reactor de vidrio de doble camisa de 250 ml equipado con un agitador mecánico. Durante la dosificación de la mezcla de reacción se produjo una segunda reacción exotérmica. La temperatura de la mezcla de reacción en el segundo reactor se mantuvo a 25°C.

- 20 El análisis de GC de las muestras hidrolizadas después de dosificar la mezcla de reacción sobre el metilaluminoxano mostró solamente trazas de prenol. El RMN de ^1H confirmó la formación de metilaluminoxanos.

Ejemplo 7

Prenol como reactante con dosificación de aluminoxano

- 25 Un reactor de vidrio de doble camisa de 250 ml equipado con un agitador mecánico se cargó con 115 g de tolueno.

El contenido del reactor se enfrió a 18°C usando un sistema de control de temperatura Julabo.

Luego, se añadieron 32,66 g (454 mmoles) de trimetilaluminio (ex AkzoNobel).

- 30 Cuando la temperatura se estabilizó, se dosificó prenol (Sigma-Aldrich) a una velocidad de 0,154 ml/min usando una bomba HPLC. Durante la dosificación del prenol se produjo una reacción exotérmica y se desprendió metano. La mezcla de reacción se mantuvo a 25°C c.

Durante un periodo de 210 minutos se dosificó una cantidad total de 27,35 g (318 mmoles de prenol, 0,7 eq.) de prenol.

Después de dosificar todo el prenol, la mezcla de reacción se enfrió a -18°C. Luego, se dosificaron 17,5 g de metilaluminoxano lentamente, manteniéndose la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de -16°C.

- 35 Luego, la mezcla de reacción se bombeó a través de un serpentín calentado (D.I. 2,8 mm, volumen int. 8 ml c.) a 70°C a una velocidad de 4 ml/min c., dando como resultado una reacción exotérmica en el serpentín. La mezcla de reacción que salía del serpentín se recogió y se enfrió hasta 25°C.

El análisis de GC de las muestras hidrolizadas después de bombear la mezcla de reacción a través del serpentín calentado solamente mostró trazas de prenol. El RMN de ^1H confirmó la formación de metilaluminoxanos.

- 40 Ejemplo 8

El procedimiento continuo con prenol como reactante y dosificación continua sobre aluminoxano.

Se preparó una solución de 22,1 % en peso de trimetilaluminio en tolueno disolviendo 146,97 g (2,014 moles) de trimetilaluminio (AkzoNobel) en 519,03 g de tolueno (Baker).

- 45 Un reactor de vidrio de doble camisa de 30 ml (reactor 1) equipado con un agitador mecánico se cargó con 24 g de la solución de trimetilaluminio.

La solución se enfrió hasta 10°C y se dosificó prenol (SigmaAldrich) a una velocidad de 296 ml/minuto.

Mientras tanto, un segundo reactor de vidrio de doble camisa de 30 ml (reactor 2) equipado con un agitador mecánico y una línea de drenaje del exceso conectada a un frasco recolector, se rellenó con 25 g de una solución de metilaluminoxano preparada previamente (7% en peso de Al) en tolueno (AkzoNobel).

- 5 Después de 17 minutos, cuando se hubo dosificado 4,31 g (50 mmoles) de prenol, la solución de trimetilaluminoxano se dosificó al reactor 1 a una velocidad de 100 ml por hora. Simultáneamente el contenido del reactor 1 se dosificó sobre una solución de PMAO en el reactor 2 a velocidad tal que el nivel del líquido en el reactor 1 se mantuvo constante. La temperatura en el reactor 2 se mantuvo a 25°C c.

- 10 El metilaluminoxano que se preparó continuamente en el reactor 2 se recogió en un frasco recolector vía la línea de drenaje del exceso.

Ejemplo 9

Geraniol como reactante con etapa de calentamiento

- 15 Un vial de vidrio de 30 ml equipado con una barrita agitadora magnética se cargó con 6,1 g de tolueno y 2,7 g (37,5 mmoles) de trimetilaluminio (ex AkzoNobel). A esta solución, se añadieron lentamente 4,05 g (26,3 mmoles) de geraniol (Sigma-Aldrich), dando como resultado una reacción exotérmica con formación de gas. El análisis de RMN de ¹H del producto de reacción después de dosificación mostró muchos pequeños picos en la región Al-Me, que indica la presencia de productos intermedios.

La mezcla de reacción se dejó agitando a temperatura ambiente durante 20 horas. La mezcla se calentó luego a 105°C (baño de aceite) durante 45 minutos.

- 20 El análisis de RMN de ¹H mostró que los pequeños picos intermedios habían desaparecido y mostró la formación de una señal ancha cercana al pico de TAML, confirmando la formación de metilaluminoxano.

Ejemplo 10

Preparación del intermedio producto de adición de alcóxido con prenol como reactante

- 25 Un reactor de vidrio de doble camisa de 250 ml equipado con un agitador mecánico se cargó con 26,0 g de tolueno. El contenido del reactor se enfrió a 18°C usando un sistema de control de temperatura Julabo. Sobre el tolueno se añadieron 26,1 g (363 mmoles) de trimetilaluminio (ex AkzoNobel). Cuando la temperatura se estabilizó, se dosificó prenol (Sigma-Aldrich) a una velocidad de 0,175 ml/min usando una bomba HPLC. Durante la dosificación del prenol se produjo una reacción exotérmica y se desprendió metano. La mezcla de reacción se mantuvo a 25°C.

Durante un periodo de 210 minutos se dosificó una cantidad total de 31,24 g (363 mmoles, 1 eq.) de prenol.

- 30 Ejemplo 11

Preparación *in situ* de metilaluminoxano soportado con prenol como reactante y etapa de calentamiento

- 35 Sobre una solución de intermedio alcóxido como se preparó en el Ejemplo 10, se añadieron 0,43 eq. molar de trimetilaluminio. Luego esta mezcla se dosificó sobre una suspensión de sílice calcinada en tolueno. La suspensión se calentó hasta reflujo. A 97°C c., se produjo una reacción exotérmica, causando el reflujo de la mezcla de reacción. Después de 4 horas de reflujo, la mezcla de reacción se enfrió a 100°C c. y se filtró. La sílice impregnada se lavó dos veces con tolueno y se secó a vacío. Solamente se encontraron trazas de metilaluminoxano en el filtrado.

El análisis SEM-EDX mostró una distribución homogénea de aluminio a través de la partícula de sílice.

Ejemplo 12

- 40 Preparación *in situ* de metilaluminoxano soportado con prenol como reactante y etapa de calentamiento, con dosificación del vehículo antes de añadir el compuesto alquilaluminio

- 45 Sobre una suspensión de sílice calcinada en tolueno, se añadió la solución del intermedio de alcóxido (6,3 mmoles) como se preparó en el Ejemplo 10. La suspensión se dejó agitar durante 1 hora. Luego se añadió 0,41 eq. molar de trimetilaluminio. La suspensión se calentó hasta reflujo. A 97°C c., se produjo una reacción exotérmica, causando el reflujo de la mezcla de reacción. Después de 4 horas de reflujo, la mezcla de reacción se enfrió hasta 100°C c. y se filtró. La sílice impregnada se lavó dos veces con tolueno y se secó a vacío. No se encontraron trazas de metilaluminoxano en el filtrado.

El análisis SEM-EDX (microscopía electrónica de barrido-espectroscopía de energía dispersa de Rayos X por sus siglas en inglés) mostró una distribución homogénea de aluminio a través de la partícula de sílice.

Ejemplo 13

Preparación *in situ* de metilaluminoxano soportado con prenol como reactante y etapa de calentamiento, con dosificación del compuesto alquilaluminio

5 Sobre una suspensión de sílice calcinada en tolueno, se añadió la solución del intermedio de alcóxido como se preparó en el Ejemplo 10.

10 La suspensión se calentó hasta reflujo. Se dosificó lentamente una mezcla de (2,2 eq. molar con respecto a la primera porción de la solución intermedia) y (1 eq. molar con respecto a la primera porción de la solución intermedia) TMAL a la suspensión a reflujo. Después de 4 horas de reflujo, la mezcla de reacción se enfrió hasta 100°C c. y se filtró. La sílice impregnada se lavó dos veces con tolueno y se secó a vacío. No se encontraron trazas de metilaluminoxano en el filtrado.

Ejemplo 14

Preparación *in situ* de metilaluminoxano soportado en presencia de una cantidad catalítica de metilaluminoxano y etapa de calentamiento

15 La sílice se suspendió en tolueno (Baker). En 10 minutos c. se añadió una solución de PMAO (7,0 % en peso de Al, 0,1 eq. molar del aluminio total objetivo) a la suspensión. La suspensión se agitó durante 1 hora. Luego se añadió el producto del Ejemplo 10 (solución intermedia previamente preparada (0,72 eq. molar del aluminio total objetivo)) y trimetilaluminio (0,18 eq. molar del aluminio total objetivo). La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora. Después de 1 hora de agitar la suspensión se calentó hasta reflujo. Durante el calentamiento se observó una reacción exotérmica. La suspensión se puso a reflujo durante 4 horas. Luego la suspensión se enfrió hasta 100°C. La suspensión se filtró sobre un filtro de fritas de vidrio 3G, se lavó dos veces con tolueno, y se secó.

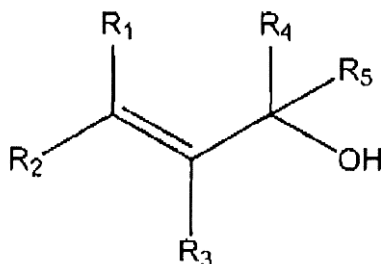
Ejemplo 15

Comparación de la estabilidad del almacenamiento del aluminoxano soportado y no soportado

25 Se almacenaron una muestra de aluminoxano preparado en el Ejemplo 8 y el aluminoxano soportado sobre sílice preparado en el Ejemplo 13 durante 3 semanas a 25°C. La viscosidad del aluminoxano aumentó y el aluminoxano soportado sobre sílice no mostró cambios en su comportamiento físico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar alquilaluminóxanos mediante reacción de alquilaluminio con un alcohol alílico sustituido de fórmula



5 en la que cada R1 y R2 son independientemente un grupo hidrocarburo alifático o aromático, y R3, R4, y R5 cada uno independientemente pueden ser el mismo grupo hidrocarburo que R1 y R2 o un átomo de hidrógeno en presencia de un disolvente orgánico inerte,

en la que se usan 0,1 a 0,8 eq. molar de alcohol alílico sustituido por 1 equivalente de alquilaluminio.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usan entre 0,5 y 0,8 equivalente molar de alcohol alílico sustituido por 1 equivalente de alquilaluminio.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que se usan entre 0,6 y 0,75 equivalente molar de alcohol alílico sustituido por 1 equivalente de alquilaluminio.

15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que cada R1 y R2 son independientemente son un grupo alquilo o alquileo ramificado o no ramificado de hasta 20 átomos de carbono, en el que R3, R4, y R5 cada uno independientemente pueden ser el mismo grupo alquilo o alquileo que R1 y R2, o un átomo de hidrógeno.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alcohol alílico sustituido se selecciona entre el grupo de 4-metil-3-penten-2-ol, 3-metil-2-penten-1-ol, 3-metil-2-hexen-1-ol, 3-etil-2-penten-1-ol, (*trans*)-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol, y 3-metil-2-buten-1-ol.

20 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alquilaluminio es un trialquilaluminio en el que los grupos alquilo son grupos alquilo de hasta 8 átomos de carbono.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que uno o más de los grupos alquilo del alquilaluminio son isobutilo, etilo o metilo.

25 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alquilaluminio es un compuesto en el que al menos 50% de los grupos alquilo son metilo.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alquilaluminio contiene trimetilaluminio.

30 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo de alcanos, como heptanos o hexanos, o aromáticos, como tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno, o mesitileno.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción de alquilaluminio con un alcohol alílico sustituido se lleva a cabo en presencia de un aluminóxano.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente orgánico inerte contiene un vehículo.

35 13. Procedimiento de la reivindicación 12, en el que el vehículo se selecciona entre el grupo de sílice, magnesita, titania, zirconia, montmorillonita, filosilicato, alúmina, sílice-alúmina, sílice-cromo, sílice-titania, cloruro de magnesio, grafito, magnesita, titania, zirconia, y sus combinaciones.

14. Producto que se obtiene mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

40 15. Uso del producto de la reivindicación 14, como un componente catalítico en un catalizador usado en una polimerización de olefinas o procedimiento de oligomerización.