



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 321 806**

51 Int. Cl.:  
**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01660237 .7**

96 Fecha de presentación : **19.12.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1323746**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2003**

54 Título: **Producción de catalizadores soportados para la polimerización de olefinas.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**12.06.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**12.06.2009**

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**  
**P.O. Box 330**  
**06101 Porvoo, FI**

72 Inventor/es: **Denifl, Peter;**  
**Van Praet, Erik y**  
**Bartke, Michael**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 321 806 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Producción de catalizadores soportados para la polimerización de olefinas.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de catalizadores soportados para la polimerización de olefinas, y a su uso en la polimerización de olefinas.

Los sistemas catalíticos que son soluciones de uno o más componentes catalíticos (por ejemplo, un compuesto de metal de transición y opcionalmente un cocatalizador) se conocen en el campo como sistemas catalíticos homogéneos. Los sistemas homogéneos se usan en forma de líquidos en el procedimiento de polimerización. Dichos sistemas tienen en general una actividad catalítica satisfactoria, aunque su problema ha sido que el polímero producido de esta manera tiene una mala morfología (por ejemplo, el polímero final está en una forma esponjosa que tiene una baja densidad volumétrica aparente). Como consecuencia, el funcionamiento de los reactores en fase suspensión y gas que usan un sistema catalítico homogéneo provoca problemas en la práctica tales como, por ejemplo, puede ocurrir ensuciamiento del reactor.

Para superar los problemas de los sistemas homogéneos en un procedimiento sin solución los componentes catalíticos se han soportado, por ejemplo su solución se ha impregnado, en un material de soporte poroso, orgánico o inorgánico, por ejemplo sílice. Estos sistemas soportados, conocidos como sistemas catalíticos heterogéneos, pueden prepolimerizarse adicionalmente para inmovilizar y estabilizar adicionalmente los componentes catalíticos.

Sin embargo, también los sistemas soportados y opcionalmente prepolimerizados tienen problemas. Es difícil conseguir una distribución uniforme de los componentes catalíticos en el material de soporte poroso; y puede ocurrir el lixiviado de los componentes catalíticos desde el soporte. Dichos inconvenientes conducen a un comportamiento de polimerización insatisfactorio del catalizador y, como resultado, la morfología del producto polimérico obtenido de esta manera también es mala. Además, la distribución no uniforme de los componentes catalíticos en el material de soporte puede tener una influencia negativa sobre el comportamiento de fragmentación del material de soporte durante la etapa de polimerización.

Por consiguiente, la técnica anterior propone diversos medios diferentes para conseguir una distribución uniforme del componente o componentes catalíticos en los poros de un material de soporte y, en particular, se han sugerido diversos procedimientos de impregnación: el material de soporte puede suspenderse en la solución de los componentes catalíticos, o dicha solución se añade a la sílice en un volumen que es igual o menor que el volumen de poro total de la sílice usada (véase, por ejemplo, el documento WO 95 12622 de Borealis). El documento WO 97 17136 de Mobil oil revela un procedimiento en el que la sílice tratada con Mg se suspende en un disolvente alifático, por ejemplo, isopentano y una solución en tolueno de un metaloceno y se añade aluminóxano a la suspensión. Se permite que los componentes catalíticos se impregnen en la mezcla formada y finalmente los disolventes de la mezcla se retiran por evaporación. El documento EP 295 312 de Mitsui revela un procedimiento en el que el aluminóxano en un primer disolvente se precipita añadiendo un segundo disolvente en el que el aluminóxano es insoluble, en presencia de un vehículo para depositar el aluminóxano precipitado sobre el vehículo.

El documento WO 97 02297 de Exxon revela una variación de un preprocedimiento de polimerización en suspensión convencional en el que la cantidad de disolvente usado para las partículas de catalizador soportado durante la etapa de prepolimerización se reduce a un volumen igual o menor que el volumen de poro total del catalizador soportado. De acuerdo con dicho documento, dichas condiciones de prepolimerización tienen que ajustarse para evitar cualquier problema de formación de grumos debido a la condensación del disolvente (que puede conducir a la migración de los componentes catalíticos ya encontrada con el preprocedimiento de polimerización en suspensión de la técnica anterior).

El documento DE 197 46 280 revela un procedimiento para la preparación de catalizadores soportados de metal de transición, en el que en un sistema disolvente polar/no polar el complejo de metal de transición se precipita y los precipitados obtenidos de esta manera se impregnan sobre el soporte. De esta manera, se obtiene una impregnación no homogénea.

El documento US 4.517.307 revela componentes catalíticos obtenidos a partir de emulsiones o dispersiones que son inmiscibles en estado líquido con los hidrocarburos alifáticos usados en la polimerización de olefinas. Se revela también que el componente catalítico inmiscible con hidrocarburos alifáticos se adsorbe sobre soportes porosos sólidos. El soporte se usa tal cual sin modificación adicional.

Debido a la complejidad de los sistemas catalíticos, aún existe la necesidad de desarrollar sistemas catalíticos adicionales y procedimientos de preparación de los mismos que superan los problemas de la práctica de la técnica anterior.

La presente invención proporciona otro procedimiento para preparar un catalizador soportado para la polimerización de olefinas.

Otro objeto de la invención es proporcionar un catalizador sólido con propiedades ventajosas.

Otro objeto más es proporcionar un procedimiento de polimerización usando el catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención, así como un catalizador soportado que puede obtenerse por el procedimiento de la invención.

5 La invención se basa en el hallazgo de que puede conseguirse una distribución uniforme del componente o componentes catalíticos en un material de soporte particulado poroso impregnando una solución de uno o más componentes catalíticos en un soporte poroso en un sistema bifásico líquido/líquido mixto que comprende dicha solución del componente o componentes catalíticos y un disolvente inmiscible con los mismos.

10 Además, los inventores han descubierto también que es posible inmovilizar adicionalmente una solución del componente o componentes catalíticos impregnada en los poros de un material de soporte particulado poroso suspendiendo dicho soporte impregnado, que contiene dicha solución dentro de los poros del mismo, en un disolvente inmiscible con dicha solución e inmovilizando el componente o componentes catalíticos de dicha solución dentro de los poros del soporte dispersado.

15 Las características de la invención se definen en las reivindicaciones.

Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento para producir un catalizador soportado para polimerización de olefinas, que comprende un compuesto de un metal de transición del Grupo 3 al 10 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989), en el que

25 - un material de soporte particulado poroso se suspende en un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una solución de uno o más componentes catalíticos en un disolvente orgánico seleccionado entre alcano o alqueno lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contiene halógeno y un disolvente inerte inmiscible con el mismo,

- los poros del material de soporte se llenan con dicha solución de uno o más componentes catalíticos para impregnar dicho material de soporte con dicha solución, y posteriormente

30 - dicha solución impregnada presente en los poros de dichas partículas de soporte solidifica.

Como se ha indicado anteriormente el sistema bifásico líquido/líquido de la invención puede usarse también para inmovilizar adicionalmente un catalizador soportado dispersando (suspendiendo) las partículas de soporte porosas, que contienen una solución de componentes catalíticos) dentro de los poros de las mismas, en un disolvente inmiscible con dicha solución y solidificando después la fase que contiene el componente o componentes catalíticos presente en los poros del soporte dispersado. El llenado de los poros del material de soporte con dicha solución antes de realizar la etapa de inmovilización de la invención puede efectuarse usando la etapa de impregnación en dos fases de la invención descrita anteriormente, con lo que dicha etapa de solidificación puede realizarse directamente después de la etapa de impregnación, en el mismo sistema “bifásico”, como un procedimiento “de una sola etapa”. Como alternativa, pueden usarse también otros procedimientos de llenado de poros adecuados, por ejemplo aquéllos conocidos de la técnica anterior, con lo que posteriormente, sin retirar dicha solución de los poros, las partículas impregnadas obtenidas pueden suspenderse en un disolvente inmiscible con dicha solución y someterse a la etapa de solidificación de la invención.

45 Preferiblemente, el soporte se impregna de acuerdo con el sistema bifásico de la invención seguido de, sin ninguna recuperación de las partículas impregnadas del disolvente inmiscible, la etapa de inmovilización de la invención, es decir, dicha solución del sistema bifásico líquido/líquido mixto que contiene el componente o componentes catalíticos se absorbe en los poros de las partículas de soporte y después la fase absorbida solidifica dentro de los poros de dichas partículas rodeadas por la fase de disolvente inmiscible. Finalmente, las partículas del catalizador soportado inmovilizadas se recuperan, si se desea.

Por consiguiente, en el procedimiento de la presente invención, la solución del componente o componentes catalíticos forma la fase discontinua que impregna los poros del soporte y el disolvente inmiscible con la misma forma la fase continua que rodea las partículas de soporte impregnadas.

55 Las expresiones “inmovilización” y “solidificación” se usan en este documento de forma intercambiable para el mismo fin, es decir, para “fijar” adicionalmente el componente o componentes catalíticos al material de soporte y conseguir partículas catalíticas sólidas fluidas. Dichas etapa puede efectuarse por lo tanto, de diversas maneras: (i) efectuando una reacción de prepolimerización dentro de dicha solución de componente o componentes catalíticos impregnada en los poros del soporte, (ii) reticulando, por ejemplo reticulando total o parcialmente un componente catalítico dentro de dicha solución impregnada añadiendo un agente de reticulación, o (iii) efectuando una reacción química dentro de la solución impregnada con lo que precipita el producto de reacción (“solidifica”). De esta manera, en dicha etapa los componentes catalíticos permanecen “fijados” dentro de los poros del soporte. También es posible que uno o más de los componentes catalíticos pueda tomar parte en la reacción de solidificación/inmovilización.

65 El catalizador soportado obtenido está en forma de partículas composicionalmente uniformes que tienen un intervalo de tamaño predeterminado.

## ES 2 321 806 T3

En una realización más de la invención dicha mezcla está en forma de emulsión, en la que la solución de los componentes catalíticos constituye la fase dispersada y el disolvente la fase continua.

Las partículas de soporte pueden suspenderse en dicho disolvente inmiscible antes o después de mezclar dicha solución con el mismo: como alternativa pueden suspenderse en la solución y ésta añadirse al disolvente inmiscible. Otro procedimiento de impregnación eficaz más comprende: formar en primer lugar un sistema monofásico líquido del disolvente y la solución que contiene el componente o componentes catalíticos (por ejemplo, ajustando la temperatura), añadiendo después las partículas de soporte y, finalmente, rompiendo el sistema monofásico en dos fases líquidas cambiando la temperatura, con lo que la fase dispersada impregna los poros del soporte.

Los principios para preparar sistemas bifásicos se conocen en el campo químico. De esta manera, para formar el sistema líquido bifásico, la solución del componente o componentes catalíticos y el disolvente usado como la fase líquida continua tienen que ser esencialmente inmiscibles al menos durante la etapa de mezcla y durante la etapa de impregnación de dicha solución en los poros del soporte y/o durante la etapa de inmovilización/solidificación de las partículas de soporte impregnadas. Esto puede conseguirse de una manera conocida, por ejemplo eligiendo dichos dos líquidos y/o la temperatura de la etapa de dispersión e impregnación y/o la etapa de inmovilización consiguiente.

La dispersión/suspensión puede formarse por cualquier medio conocido en la técnica: mezclando, tal como por agitación dicha solución (vigorosamente) a dicho disolvente que forma la fase continua o mediante molinos de mezcla, o mediante ondas ultrasónicas. Como alternativa, como se ha indicado anteriormente, un sistema monofásico puede formarse en primer lugar que después se rompe en un sistema bifásico, por ejemplo cambiando la temperatura del sistema.

Pueden añadirse agentes y/o componentes adicionales al sistema en cualquier fase de la etapa de impregnación y/o solidificación, si fuera necesario.

Se ha encontrado que, cuando se forma la mezcla bifásica o una emulsión de la invención, la solución que contiene el componente o componentes catalíticos desplazará ventajosamente de los poros del soporte cualquier líquido inmiscible que pueda haberse absorbido. Puede permitirse que se separe cualquier solución en exceso de la fase inmiscible, y puede retirarse fácilmente, tal como por decantación.

El catalizador soportado impregnado y/o inmovilizado de la invención puede separarse de la fase continua, por ejemplo por filtración, y opcionalmente lavarse con un disolvente adecuado y/o secarse de manera convencional.

Como se ha indicado anteriormente, se emplea un disolvente para formar la solución del componente o componentes catalíticos. Dicho disolvente se elige de manera que disuelve dicho componente o componentes catalíticos. El disolvente puede ser, por ejemplo, un disolvente orgánico tal como el usado en el campo, que comprende un alcano o alqueno lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contiene halógeno. Los ejemplos de hidrocarburos aromáticos son tolueno, benceno, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno y xileno. El tolueno es un disolvente preferido. La solución puede comprender uno o más disolventes. En una realización, consiste parcial o completamente en un monómero de olefina líquida diseñado para polimerizarse en una etapa de inmovilización de "prepolimerización". Se prefiere que el componente o componentes catalíticos usados para formar el catalizador sólido o el componente catalítico no sean solubles en el disolvente de la fase líquida continua. Preferiblemente, dicho componente o componentes catalíticos son esencialmente insolubles en dicho disolvente que forma la fase continua.

El disolvente usado para formar la fase líquida continua se elige, como se ha indicado anteriormente, para que sea inmiscible con la solución del componente o componentes catalíticos al menos a las temperaturas usadas durante la etapa de mezcla/dispersión y la etapa de impregnación y/o la etapa de inmovilizando. Dicha fase líquida puede contener uno o más componentes.

En una realización preferida de la invención dicho disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte e incluye, por ejemplo, disolventes orgánicos halogenados, particularmente disolventes orgánicos fluorados, preferiblemente disolventes orgánicos perfluorados, por ejemplo hidrocarburos perfluorados y derivados funcionalizados de los mismos, tales como octadecafluorooctano y éteres perfluorados, siendo particularmente preferido el octadecafluorooctano. Un disolvente inerte, como se usa en este documento significa que el disolvente no reacciona con el componente o componentes catalíticos en la solución.

La proporción en volumen de solución del componente o componentes catalíticos a la fase continua de formación de líquido inmiscible no es particularmente crítica. Adecuadamente, dicha solución se usa en un volumen que es menor que o igual que el volumen de poro total del material de soporte, y preferiblemente corresponde esencialmente al volumen de poro total del material de soporte. Puede permitirse que cualquier exceso de dicha solución que quede después de la etapa de impregnación se separe de la fase continua inmiscible y pueda retirarse antes de la etapa de inmovilización opcional de las partículas soportadas. La concentración del material catalítico en la solución afecta también al volumen de solución empleado, tanto en términos absolutos como relativos al volumen de líquido inmiscible empleado. La fase continua se usa preferiblemente en una cantidad que permita suspender (y rodear) las partículas.

El material de soporte (vehículo) puede ser cualquier material particulado poroso utilizable como soporte, por ejemplo, cualquier material de soporte usado convencionalmente en el campo, tal como un material inorgánico u

orgánico, por ejemplo, un material polimérico orgánico o inorgánico. Preferiblemente, el soporte es un metal u óxido metaloide tal como sílice o alúmina, o una mezcla de los mismos. Particularmente, puede usarse sílice.

El material de soporte puede tratarse antes de someterlo al sistema bifásico. El tratamiento puede usarse para modificar las propiedades del soporte, por ejemplo, la acidez, para retirar el agua y/o, por ejemplo, en el caso de sílice para reducir las funcionalidades hidroxilo sobre el soporte. Como alternativa, el material de soporte puede tratarse para introducir cualquier funcionalidad deseada en el material de soporte. Otra posibilidad es pretratar el material de soporte con un cocatalizador o cocatalizadores antes de someterlo al procedimiento de la invención. Los tratamientos mencionados están dentro del conocimiento de una persona especialista en la técnica e incluyen, por ejemplo, un tratamiento térmico (calcinación) y un tratamiento químico.

El tamaño de partícula y la porosidad del material de soporte pueden elegirse dependiendo, por ejemplo, del comportamiento de polimerización deseado del catalizador. Por ejemplo, un intervalo de tamaño de partícula medio puede variar entre 1 y 500  $\mu\text{m}$ , por ejemplo de 5 a 500  $\mu\text{m}$ , ventajosamente de 5 a 200  $\mu\text{m}$ , por ejemplo de 10 a 100  $\mu\text{m}$ , tal como de 20 a 50  $\mu\text{m}$ , y un volumen de poros entre 0,1 y 4 ml/g. Los materiales de soporte disponibles en el mercado con una composición, tamaño de partícula, tamaño de poro, volumen de poro total, área superficial etc. variables (por ejemplo, Davison 948 disponible en Davison Chemical Company, Baltimore, Maryland, US, o Sylopol 55, disponible en Grace) pueden utilizarse en esta invención.

La cantidad de soporte empleada varía de acuerdo con su porosidad, y de acuerdo con el volumen de solución empleado. Como se ha indicado anteriormente, durante el funcionamiento preferido el procedimiento se realiza de manera que el volumen de solución empleado se absorbe enteramente en las partículas de soporte, haciendo por tanto innecesario cualquier separación post-impregnación de un exceso de solución o soporte. Dicho modo de funcionamiento es sorprendentemente eficaz, encontrándose que en los sistemas de la clase prescrita la solución se absorbe preferentemente.

El término “componente catalítico” como se usa en este documento incluye, además de dicho compuesto de metal de transición, también cualquier cocatalizador o cocatalizadores adicionales (por ejemplo, compuestos de metal de transición y/o activadores y/o aditivos adicionales) y/o cualquier producto o productos de reacción de un compuesto o compuestos de transición y un cocatalizador o cocatalizadores. Por lo tanto, el catalizador puede formarse *in situ* a partir de los componentes catalíticos en dicha solución de una manera conocida en la técnica.

Debe entenderse también que el catalizador preparado de acuerdo con la invención puede usarse tal cual en el procedimiento de polimerización o puede representar un “precursor catalítico” que se activa o se trata adicionalmente para formar el sistema catalítico activo. Además, dicho catalizador de la invención puede ser parte de un sistema catalítico adicional. Estas alternativas están dentro del conocimiento de una persona especialista.

El término “compuesto de metal de transición” puede ser cualquier compuesto de transición que muestra la actividad catalítica en solitario o junto con un cocatalizador/activador. Los compuestos de metal de transición se conocen bien en la técnica y abarcan, por ejemplo, compuestos de metales del grupo 3 al 10, por ejemplo del 3 al 7, tal como del grupo 4 al 6, (IUPAC), así como lantánidos o actínidos.

Un subgrupo preferible de los compuestos de metal de transición son los compuestos organometálicos de un metal de transición que, como se usa en este documento, incluye cualquier compuesto metaloceno o no metaloceno de un metal de transición que lleva al menos un ligando orgánico (coordinación) y presenta la actividad catalítica en solitario o junto con un cocatalizador.

Por consiguiente, dicho organocompuesto de metal de transición puede tener la siguiente fórmula I:



en la que M es un metal de transición como se ha definido anteriormente y cada X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando  $\sigma$ , cada L es independientemente un ligando orgánico que se coordina con M, R es un grupo de enlace que une dos ligandos L, m es 1, 2 ó 3, n es 0 ó 1, q es 1, 2 ó 3, y m+q es igual a la valencia del metal.

Por “ligando  $\sigma$ ” quiere decirse un grupo unido al metal en uno o más lugares mediante un enlace sigma.

De acuerdo con una realización preferido dicho organocompuesto de metal de transición I es un grupo de compuestos conocidos como metalocenos. Dichos metalocenos llevan al menos un ligando orgánico, generalmente 1, 2 ó 3, por ejemplo 1 ó 2, que está  $\eta$ -enlazado al, por ejemplo un ligando  $\eta^{2-6}$ , tal como un ligando  $\eta^5$ . Preferiblemente, un metaloceno es un metal de transición del grupo 4 a 6, adecuadamente titanoceno, zirconoceno o hafnoceno, que contiene al menos un ligando  $\eta^5$ , que es, por ejemplo, un ciclopentadienilo opcionalmente sustituido, un indenilo opcionalmente sustituido, un tetrahidroindenilo opcionalmente sustituido o un fluorenilo opcionalmente sustituido.

## ES 2 321 806 T3

El compuesto de metalloceno puede tener una fórmula II:



5 cada Cp es independientemente un ligando homo- o heterociclopentadienilo no sustituido o sustituido y/o condensado, por ejemplo un ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido; el uno o más sustituyentes opcionales se seleccionan preferiblemente entre halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C1-C20, alquenilo C2-C20, alquinilo C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20 o arilalquilo C7-C20), cicloalquilo C3-C12 que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el resto anillo, heteroarilo C6-C20, haloalquilo C1-C20, -SiR''<sub>3</sub>, -OSiR''<sub>3</sub>, -SR'', -PR''<sub>2</sub> o -NR''<sub>2</sub>, cada R'' es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C1-C20, alquenilo C2-C20, alquinilo C2-C20, cicloalquilo C3-C12 o arilo C6-C20; o por ejemplo en el caso de -NR''<sub>2</sub>, los dos sustituyentes R'' pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos; R es un enlace de 1-7 átomos, por ejemplo un enlace de 1-4 átomos de C y 0-4 heteroátomos, en la que los heteroátomos puede ser, por ejemplo, átomos de Si, Ge y/u O, con lo que cada uno de los átomos de enlace puede llevar independientemente sustituyentes, tales como sustituyentes alquilo C1-C20, tri(alquil C1-C20)sililo, tri(alquil C1-C20)siloxi o arilo C6-C20); o un enlace de 1-3, por ejemplo uno o dos, heteroátomos, tales como un átomo de silicio, germanio y/u oxígeno, por ejemplo -SiR'<sup>1</sup><sub>2</sub>-, en la que cada R'<sup>1</sup> es independientemente un resto alquilo C1-C20, arilo C6-C20 o tri(C1-C20-alquil)silil-, tal como trimetilsilil-; M es un metal de transición del grupo 4 a 6, tal como del grupo 4, por ejemplo Ti, Zr o Hf, cada X es independientemente un ligando sigma, tal como H, halógeno, alquilo C1-C20, alcoxi C1-C20, alquenilo C2-C20, alquinilo C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20, ariloxi C6-C20, arilalquilo C7-C20, arilalquenilo C7-C20, -SR'', -PR''<sub>3</sub>, -SiR''<sub>3</sub>, -OSiR''<sub>3</sub> o -NR''<sub>2</sub>; cada R'' es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C1-C20, alquenilo C2-C20, alquinilo C2-C20, cicloalquilo C3-C12 o arilo C6-C20; o, por ejemplo, en el caso de -NR''<sub>2</sub>, los dos sustituyentes R'' pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos;

y cada de los resto de anillo mencionados anteriormente en solitario o como una parte de un resto como el sustituyente para Cp, X, R'' o R'<sup>1</sup> puede estar sustituido adicionalmente por ejemplo con alquilo C1-C20 que puede contener átomos de Si y/o O;

n es 0 ó 1,

m es 1, 2 ó 3, por ejemplo 1 ó 2,

q es 1, 2 ó 3, por ejemplo 2 ó 3,

m+q es igual a la valencia de M.

Dichos metallocenos II y su preparación se conocen bien en la técnica.

Cp es preferiblemente ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente y puede llevar adicionalmente un anillo condensado de 3 a 7 átomos, por ejemplo 4, 5 o 6, pudiendo ser dicho anillo aromático o parcialmente saturado.

En un subgrupo adecuado de los compuestos de fórmula II cada Cp lleva independientemente uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo C1-C20, arilo C6-C20, arilalquilo C7-C20 (en la que el anillo de arilo en solitario o como parte de un resto adicional puede estar sustituido como se ha indicado anteriormente), -OSiR''<sub>3</sub>, en la que R'' es como se ha indicado anteriormente, preferiblemente alquilo C1-C20; X es H, halógeno, alquilo C1-C20, alcoxi C1-C20, arilo C6-C20, arilalquenilo C7-C20 o -NR''<sub>2</sub> como se ha definido anteriormente, por ejemplo -N(alquil C1-C20)<sub>2</sub>; R es un metileno, etileno o un enlace de sililo, con lo que el sililo puede estar sustituido como se ha definido anteriormente, por ejemplo un enlace dimetilsilil=, metilfenilsilil= o trimetilsililmetilsilil=;

n es 0 ó 1; m es 2 y q es dos.

Preferiblemente, R'' es distinto de hidrógeno.

Un subgrupo específico incluye los metallocenos bien conocidos de Zr, Hf y Ti con uno o dos, por ejemplo dos, ligandos  $\eta^5$  que pueden ser ligandos ciclopentadienil enlazados o no enlazados opcionalmente sustituidos por ejemplo con siloxi, alquilo y/o arilo como se ha definido anteriormente, o con dos ligandos indenilo no enlazados o enlazados opcionalmente sustituidos en cualquiera de los restos de anillo por ejemplo con siloxi, alquilo y/o arilo como se ha definido anteriormente, por ejemplo en las posiciones 2, 3, 4 y/o 7. Como ejemplos específicos puede mencionarse, por ejemplo, bis(alquilciclopentadienil)Zr (o Ti o Hf) dihalogenuros, tales como bis(n-butilciclopentadienil)ZrCl<sub>2</sub> y bis(n-butilciclopentadienil)HfCl<sub>2</sub>, véase por ejemplo el documento EP-A-129 368. Los ejemplos de compuestos en los que el átomo metálico lleva un ligando -NR''<sub>2</sub> se revelan, entre otros en los documentos WO-A-9856831 y WO-A-0034341. Los contenidos de los documentos anteriores se incorporan en este documento como referencia. Se revelan metallocenos adicionales por ejemplo, en el documento EP-A-260130. Como otros ejemplos de metallocenos utilizables pueden encontrarse también, por ejemplo, en los documentos WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208,

## ES 2 321 806 T3

WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, WO-A-0034341, EP-A-423 101 y EP-A-537 130 así como V. C. Gibson *et al.*, en Angew. Chem. Int. Ed., engl., vol 38, 1999, pág. 428-447, cuyas descripciones se incorporan en este documento por referencia.

5 Como alternativa, en un subgrupo adicional de los compuestos de metaloceno, el metal lleva un grupo Cp como se ha definido anteriormente y adicionalmente a un ligando  $\eta^1$  o  $\eta^2$ , en el que dichos ligandos pueden estar enlazados o no entre sí. Este subgrupo incluye los denominados "compuestos escorpionato" (con geometría forzada) en los que el metal se compleja con un ligando  $\eta^5$  enlazado a un ligando  $\eta^1$  o  $\eta^2$ , preferiblemente un ligando  $\eta^1$  (por ejemplo, uno con enlace  $\sigma$ ), por ejemplo un complejo metálico de un grupo Cp como se ha definido anteriormente, por ejemplo un  
10 grupo ciclopentadienilo, que lleva, mediante un miembro de enlace, un grupo acíclico o cíclico que contiene al menos un heteroátomo, por ejemplo -NR<sup>2</sup>, como se ha definido anteriormente. Dichos compuestos se revelan por ejemplo en el documento WO-A-9613529, cuyos contenidos se incorporan en este documento por referencia.

15 Cualquier resto alquilo, alquenilo o alquinilo al que se ha hecho referencia anteriormente o como parte de un resto puede ser lineal o ramificado, y contiene preferiblemente hasta 9, por ejemplo hasta 6, átomos de carbono. Arilo es preferiblemente fenilo o naftaleno. Halógeno se refiere a F, Cl, Br o I, preferiblemente Cl.

Otro subgrupo de los organocompuestos de metal de transición de fórmula I que pueden usarse en la presente invención se conocen como no-metalocenos en los que el metal de transición (preferiblemente un metal de transición del grupo 4 a 6, adecuadamente Ti, Zr o Hf) tiene un ligando de coordinación distinto de un ligando  $\eta^5$  (es decir, distinto de un ligando ciclopentadienilo). Como ejemplos de dichos compuestos, entre otros, complejos de metal de transición con ligandos alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, basados en nitrógeno, por ejemplo tales como aquellos descritos en la solicitud anterior del solicitante WO-A-9910353 o en la revisión de V.C. Gibson *et al.*, en Angew. Chem. Int. Ed., engl., vol 38, 1999, pág. 428-447 o con ligandos basados en oxígeno, tales como complejos  
25 metálicos del grupo 4 que llevan ligandos alcóxido bidentados, alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, por ejemplo, ligandos bisfenólicos enlazados, opcionalmente sustituidos (véase, entre otros, la revisión anterior de Gibson *et al.*). Otros ejemplos específicos de ligandos que no son  $\eta^5$  son amidas, amida-difosfano, amidinato, aminopiridinato, benzamidinato, triazaciclonoona, alilo, hidrocarbilo, beta-dicetimato y alcóxido. Las descripciones de los documentos anteriores se incorporan en este documento por referencia. Debe observarse que la diversidad no afecta a la aplicabilidad del procedimiento de la invención, cuyas medidas de forma de partícula esenciales permanecen no afectadas por  
30 el contenido particular de las partículas a conformar.

La preparación de metalocenos y no-metalocenos, y los ligandos orgánicos de los mismos, que pueden usarse en la invención está bien documentada en la técnica anterior, y se hace referencia, por ejemplo, a los documentos citados anteriormente. Algunos de dichos compuestos también están disponibles en el mercado. Por lo tanto, dichos compuestos de metal de transición pueden prepararse de acuerdo con o de forma análoga a los procedimientos descritos en la bibliografía, por ejemplo, preparando en primer lugar el resto ligando orgánico y metalizando después dicho ligando orgánico (ligando  $\eta$ ) con un metal de transición. Como alternativa, un ión metálico de un metaloceno existente puede intercambiar por otro ión metálico por transmetalación.

40 Otro subgrupo adecuado de compuestos de metal de transición incluye los catalizadores de Ziegler-Natta bien conocidos que comprenden un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC) y un compuesto del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC), y adicionalmente otros aditivos, tales como un donador. El catalizador preparado por la invención puede formar preferiblemente un componente catalítico de Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio y opcionalmente un compuesto donador interno. Dicho componente de Ziegler-Natta puede usarse tal cual o, preferiblemente, junto con un cocatalizador y/o un donador externo. Como alternativa, un cocatalizador y/o un donador externo pueden incorporarse a dicho componente de Ziegler-Natta cuando se prepara el catalizador de acuerdo con el procedimiento de la invención. Los compuestos, composiciones y los procedimientos de preparación están bien documentados en la bibliografía de la técnica anterior, entre otros, en libros de textos y bibliografía de patentes, para los compuestos y sistemas pueden mencionarse, por ejemplo, el documento EP-A-688 794 y los documentos de patente finlandesa N° 86866, 96615, 88047 y 88048, incorporándose los contenidos de cada uno de los documentos anteriores en este documento por referencia.

55 Los compuestos de metal de transición incluyen también un grupo de sistemas catalíticos que contiene cromo o níquel.

Si se usan diversos metales de transición diferentes (sistemas mixtos, dobles o multicatalíticos), éstos pueden ser cualquier combinación de los compuestos de metal de transición anteriores o de los compuestos de metal de transición anteriores con otros compuestos catalíticos, por ejemplo una combinación al menos dos o más metalocenos, de un metaloceno y un no-metaloceno, así como de un metaloceno y/o un no-metaloceno con un sistema catalítico de Ziegler-Natta.

65 En todos los casos es necesario asegurar que la cantidad total de material catalítico disuelto introducida en el procedimiento, cuando se impregna en las partículas de soporte, proporcionará una concentración activa de metal de transición en el soporte del 0,001 al 10%, por ejemplo del 0,01 al 4%, preferiblemente del 0,01 al 1%, tal como del 0,05 al 0,8 o del 0,1 al 0,5% en peso del sistema catalítico seco en el caso de metalocenos y no-metalocenos como se ha definido anteriormente. En el caso de un catalizador de Ziegler-Natta una concentración activa del metal de transición

## ES 2 321 806 T3

en el soporte puede estar en el intervalo del 0,01 al 10%, por ejemplo del 0,1 al 4%, especialmente del 0,5 al 3,0%, tal como del 1,0 al 3,0% o del 1,0 al 2,0% en peso del sistema catalítico seco.

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

Los cocatalizadores preferidos para metalocenos y no-metalocenos como se han definido anteriormente, si se desea, son los aluminóxanos, en particular los alquil C1-C10 aluminóxanos, más particularmente el metilaluminóxano (MAO). Dichos aluminóxanos pueden usarse como el único cocatalizador o junto con otro cocatalizador o cocatalizadores. De esta manera, aparte de o además de los aluminóxanos, pueden usarse otros catalizadores activadores formadores de complejos catiónicos. Respecto a esto, cabe mencionar particularmente los compuestos de boro conocidos en la técnica. Dichos activadores están disponibles en el mercado o pueden prepararse de acuerdo con la bibliografía de la técnica anterior.

Otros cocatalizadores de aluminóxano adicionales se revelan, entre otros, en el documento WO 94/28034 que se incorpora en este documento como referencia. Estos son oligómeros lineales o cíclicos que tienen hasta 40, preferiblemente de 3 a 20, unidades repetidas  $-(Al(R'''))O-$  (en la que  $R'''$  es hidrógeno, alquilo C1-C10 (preferiblemente metilo) o arilo C6-C18 o mezclas de los mismos).

El uso y las cantidades de dichos activadores están dentro de las capacidades de un experto en el campo. Como un ejemplo, con los activadores de boro, puede usarse una proporción 5:1 a 1:5, preferiblemente 2:1 a 1:2, tal como 1:1, del metal de transición al activador de boro. En el caso de los aluminóxanos, tal como metilaluminóxano (MAO), la cantidad de Al, proporcionada por el aluminóxano, puede elegirse proporcionando una proporción molar de Al:metal de transición por ejemplo en el intervalo de 2:1 a 1000:1, de 25:1 a 750:1, tal como de 25:1 a 750:1, preferiblemente de 50:1 a 500:1, tal como de 75:1 a 400:1, particularmente de 100:1 a 300:1, por ejemplo de 100:1 a 200:1.

La cantidad de cocatalizador a emplear en el catalizador de la invención es, por lo tanto, variable, y depende de las condiciones y del compuesto de metal de transición particular elegido de una manera bien conocida para una persona especialista en la técnica.

Cualquier componente adicional que contenga la solución que comprende el compuesto de metal de transición puede añadirse a dicha solución antes o, como alternativa, después de la etapa de mezcla/dispersión y/o de la etapa de impregnación.

Como se ha indicado anteriormente, particularmente, antes de la recuperación del procedimiento de impregnación de la invención, dicha solución impregnada en dichas partículas de soporte puede someterse a solidificación.

Esto puede realizarse por polimerización de un monómero olefínico presente en la solución en los poros del soporte impregnado, estando esto de acuerdo con una realización de un alcano empleado como disolvente para formar dicha solución.

En una realización más de la invención la prepolimerización se realiza añadiendo un monómero, en estado líquido o, preferiblemente, gaseoso al soporte impregnado con suspensión en dicho disolvente inmiscible continuo con la solución impregnada. El componente de metal de transición catalíticamente activo presente en la solución dentro de dichos poros del soporte provoca que los monómeros polimericen en dicha solución. La matriz polimérica formada provoca a su vez que el contenido de los poros solidifique. También es posible usar una combinación del monómero o monómeros líquidos y gaseosos que pueden contener el mismo monómero o un monómero diferente.

Naturalmente, el grado de prepolimerización puede variar sustancialmente. La cantidad de monómero usada puede corresponder por ejemplo a del 1 al 500%, preferiblemente del 1 al 300%, tal como del 5 al 200%, por ejemplo del 10 al 100% o del 30 al 80% en peso del catalizador inicial.

El monómero usado para prepolimerizar las gotas del sistema bifásico puede ser cualquier monómero gaseoso o líquido convencional. Cuando el disolvente usado para formar la solución del componente o componentes catalíticos no es el monómero que solidifica, se usa preferiblemente un monómero gaseoso. Como ejemplos, pueden usarse monómeros de olefina cada uno de los cuales tiene de 2 a 20 átomos de carbono. La olefina puede ser lineal o ramificada, cíclica o acíclica, aromática o alifática, incluyendo etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 2-etil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 1-octeno, estireno, vinilciclohexano, etc.

El monómero usado para la prepolimerización puede ser igual o diferente, preferiblemente igual que el usado para la etapa de polimerización real; también puede usarse un comonómero en la preetapa de polimerización. Las condiciones de prepolimerización (temperatura, periodo de tiempo, etc.) pueden elegirse análogamente a las descritas en la técnica. Pueden usarse los principios de la prepolimerización como se revelan, por ejemplo, en el documento EP 279 863, cuyos contenidos se incorporan en este documento por referencia. En el caso de que un monómero líquido

se use como solución para los componentes catalíticos, la reacción de prepolimerización/etapa de inmovilización real puede iniciarse y/o controlarse por ejemplo mediante la temperatura. Además, en general, por ejemplo un suministro de monómero gaseoso puede diluirse con nitrógeno u otro gas inerte. También puede usarse un hidrógeno de una manera conocida durante la prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero.

Además la inmovilización de los componentes catalíticos impregnado puede efectuarse reticulando un componente catalítico, por ejemplo un activador, presente en dicha solución con un agente de reticulación. Por ejemplo, la reticulación de un aluminóxano, tal como MAO, puede efectuarse de una manera conocida usando los principios descritos por ejemplo en el documento EP-A-685 494, cuyos contenidos se incorporan en este documento por referencia.

La solidificación puede efectuarse también induciendo una reacción química entre uno o más compuestos catalíticos en la solución impregnada. Este puede ser particularmente el caso con catalizadores que contienen componentes catalíticos de de Ziegler-Natta, con lo que, por ejemplo, puede hacerse que los compuestos del Grupo 2 y/o 4 de la Tabla Periódica (IUPAC) reacciones con un agente precipitación, por ejemplo un agente de halogenación y/o reducción, para formar un componente catalítico que solidifica en los poros del soporte. Puede usarse también un cambio de temperatura del sistema para inducir y/o acelerar la reacción química entre los compuestos presentes en los poros del soporte, especialmente en el caso de componentes catalíticos de Ziegler-Natta. Los procedimientos y agentes que provocan la solidificación están dentro de las capacidades de un experto en el campo de la química de Ziegler-Natta.

Por consiguiente, las partículas formadas pueden tener un intervalo de tamaño medio de 1 a 500  $\mu\text{m}$ , por ejemplo de 5 a 500  $\mu\text{m}$ , ventajosamente de 5 a 200  $\mu\text{m}$ , tal como de 20 a 50  $\mu\text{m}$  y, ventajosamente, son esencialmente de forma esférica. De esta manera, el tamaño de partícula de las partículas catalíticas de la invención se determina por el tamaño de las partículas de soporte suspendidas. El tamaño de partícula de soporte inicial puede aumentarse, si se desea, por el procedimiento de solidificación.

El sistema catalítico de la invención puede usarse entonces solo o junto con un cocatalizador o cocatalizadores adicionales en la etapa de polimerización real de una manera conocida en la técnica.

La olefina a polimerizar usando el sistema catalítico de la invención puede ser cualquier olefina polimerizable en una polimerización de coordinación incluyendo una alfa-olefina sola o como una mezcla con uno o más comonómeros. Las olefinas preferibles son etileno o propeno, o una mezcla de etileno o propeno con una o más alfa-olefina(s). Los comonómeros preferibles son olefinas C2-C12, preferiblemente olefinas C4-C10, tales como 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, así como dieno, tales como butadieno, 1,7-octadieno y 1,4-hexadieno, u olefinas cíclicas, tales como norborneno, y cualquier mezclas de los mismos.

El polietileno y cualquier copolímero del mismo se contemplan particularmente, como los homopolímeros de polipropileno y cualquier copolímero de los mismos.

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

La polimerización puede efectuarse en uno o más, por ejemplo en uno, dos o tres reactores de polimerización, usando técnicas de polimerización convencionales, en particular polimerización en fase gas, en fase solución, en suspensión o a granel. La polimerización puede ser un procedimiento de polimerización continuo o discontinuo. Generalmente se prefiere una combinación de la suspensión (o la masa de reacción) y al menos un reactor en fase gas, particularmente siendo posterior la operación en fase gas.

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

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

Generalmente la cantidad de catalizador usada dependerá de la naturaleza del catalizador, los tipos y condiciones del reactor y las propiedades deseadas para el producto polimérico. Pueden usarse las cantidades de catalizador convencionales, tal como se revela en las publicaciones a las que hace referencia en este documento.

Con el procedimiento de la invención se obtiene un sistema catalítico con una alta densidad volumétrica aparente y una buena morfología y el catalizador presenta una alta actividad catalítica. La densidad volumétrica aparente y la morfología están correlacionadas con la densidad volumétrica aparente y la morfología del producto - lo que se denomina "efecto réplica". De esta manera, el catalizador conduce a un polímero con una alta densidad volumétrica aparente ventajosa.

## ES 2 321 806 T3

La invención es también industrialmente ventajosa, puesto que permite realizar la preparación de partículas catalíticas sólidas inmovilizadas como un procedimiento de una sola etapa.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención.

### Ejemplos

Preparación de complejo/solución de MAO en un frasco con tabique interno (en una caja de manipulación con guantes): complejo de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio (Eurocen 5031, disponible en Witco) se disolvió en una solución de MAO-tolueno (MAO al 30% en peso, suministrada por Albemarle) a temperatura ambiente y la mezcla obtenida se agitó durante una hora.

La cantidad de complejo corresponde a la proporción Al/Zr deseada, pudiendo ajustarse la carga de Zr variando la cantidad del complejo y/o solución de MAO en tolueno.

#### *Cantidades de componentes catalíticos en los ejemplos 1 a 4*

| Nº de Ejemplo | Al/Zr | w <sub>Zr</sub> [%p] | m <sub>complejo</sub> [mg] | V <sub>MAO,30%</sub> [ml] |
|---------------|-------|----------------------|----------------------------|---------------------------|
| Ej. 1         | 200   | 0,220                | 47,3                       | 5,17                      |
| Ej.2          | 300   | 0,315                | 24                         | 4                         |
| Ej.3          | 445   | 0,093                | 16,4                       | 4                         |
| Ej.4          | 1200  | 0,035                | 6                          | 4                         |

#### *Preparación del catalizador*

En un reactor de vidrio de 200 ml se añadieron 3 ml de un complejo/solución de MAO en tolueno (preparado de acuerdo con uno de los ejemplos 1 a 4 anteriores) a una suspensión bien agitada (200 rpm) de 2 g de soporte de sílice (SP9-391 de Grace, calcinada durante 10 h a 600°C, añadida en una caja de manipulación con guantes al reactor) en 40 ml de octadecafluorooctano (= perfluorooctano, disponible en Aldrich, separado durante 10 minutos con nitrógeno) a temperatura ambiente. La cantidad de la solución de los componentes catalíticos correspondía al volumen de poros de la sílice. Se continuó agitando la mezcla bifásica durante 10 minutos después de lo cual el complejo/solución de MAO se había absorbido completamente en la sílice, dando como resultado una suspensión de la sílice impregnada en el octadecafluorooctano.

A esta suspensión se le añadió después, a temperatura ambiente, 500 mbars de etileno. Cuando se consumió el etileno añadido (disminuyó la presión) se añadió más etileno. La cantidad total de etileno correspondía al grado de prepolimerización deseado. Por cada gramo de polietileno, se añadió un total de aproximadamente 3,5 bar de etileno.

A las partículas prepolimerizadas se le añadieron después 20 ml de pentano, la mezcla se agitó durante un minuto y después se retiró todo el líquido (octadecafluorooctano+pentano). El catalizador se secó durante 1 h a 50°C.

#### *Resultados de la prepolimerización*

| Nº de Ejemplo | m <sub>sílice</sub> [g] | rendimiento [g] |
|---------------|-------------------------|-----------------|
| Ej. 1         | 2,0                     | 3,89            |
| Ej.2          | 2,2                     | 3,85            |
| Ej.3          | 2,15                    | 3,82            |
| Ej.4          | 2,04                    | 3,65            |

## ES 2 321 806 T3

### *Polimerizaciones de ensayo*

El catalizador obtenido de los ejemplos 1 a 4 se sometió a una polimerización en suspensión convencional de etileno en isobutano, en un reactor de polimerización 2-1

#### *Condiciones:*

Temperatura: 80°C

Medio de suspensión: 1200 ml de isobutano (Messer Griesheim 2,5)

Comonómero: 30 ml de 1-hexeno (Borealis de calidad para polimerización), suministrado de forma discontinua

Monómero: 5 bars de presión parcial de etileno (Borealis de calidad para polimerización)

Cantidad de catalizador: 200 mg

### *Resultados de la polimerización*

| Nº de Ejemplo | Actividad [kg <sub>PE</sub> /(h·g <sub>Zr</sub> )] | Densidad volumétrica aparente [kg/m <sup>3</sup> ] | Tiempo de ejecución [h] | Observaciones |
|---------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------|---------------|
| Ej. 1         | 955                                                | 388                                                | 1                       |               |
| Ej.2          | 1130                                               | 403                                                | 1                       |               |
| Ej.3          | 2070                                               | 410                                                | 1                       |               |
| Ej.3          | 2660                                               | 470                                                | 3                       | 3 horas ejec. |
| Ej.4          | 3653                                               |                                                    | 1                       |               |

Como puede observarse a partir de los resultados los catalizadores preparados de acuerdo con la invención producen un producto polimérico con altas densidades volumétricas aparentes.

# REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un catalizador soportado para polimerización de olefinas, que comprende un compuesto de un metal de transición del Grupo 3 al 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), en el que
  - un material de soporte particulado poroso se suspende en un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una solución de uno o más componentes catalíticos en un disolvente orgánico seleccionado entre alcano o alqueno lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contiene halógeno y un disolvente inerte inmiscible con el mismo,
  - los poros del material de soporte se llenan con dicha solución de uno o más componentes catalíticos para impregnar dicho material de soporte con dicha solución, y posteriormente
  - dicha solución impregnada presente en los poros de dichas partículas de soporte se solidifica.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la etapa de
  - recuperar dichas partículas de soporte de dicho disolvente inmiscible.
3. Un procedimiento para producir un catalizador soportado para polimerización de olefinas que comprende un compuesto de un metal de transición del Grupo 3 al 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), que comprende
  - suspender partículas de soporte porosas, en las que los poros contienen una solución de uno o más componentes o componentes catalíticos, en un disolvente inmiscible con dicha solución que forma un sistema al menos bifásico líquido/líquido, y
  - solidificar dicha fase de solución dentro de los poros del soporte dispersado.
4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho disolvente inmiscible que forma la fase continua comprende un hidrocarburo fluorado o un derivado funcionalizado del mismo.
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho disolvente inmiscible que forma la fase continua comprende un hidrocarburo perfluorado o un derivado funcionalizado del mismo.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el que dicha fase continua comprende un hidrocarburo perfluorado.
7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dichas partículas se suspenden en dicho disolvente inmiscible antes o después de mezclar dicha solución con el mismo.
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dichas partículas se suspenden en dicha solución antes de mezclar dicha solución con dicho disolvente inmiscible.
9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicha mezcla es una emulsión de la cual la solución constituye la fase dispersada.
10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la mezcla se hace de una fase líquida ajustando la temperatura, las partículas de soporte se añaden a la mezcla y la temperatura se cambia para romper la única fase en una emulsión.
11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el volumen de dicha solución no supera el volumen de poro total de las partículas de soporte en dicha suspensión.
12. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la solución impregnada en dichas partículas de soporte se somete a solidificación.
13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 en el que dicha solidificación se realiza por polimerización de un monómero olefínico presente en dicha solución.
14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 en el que el monómero olefínico es el disolvente usado para formar dicha solución.
15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 en el que un monómero olefínico gaseoso se añade al sistema bifásico líquido/líquido para realizar la prepolimerización de dicho monómero en dicha solución impregnada que contiene la partícula o partículas catalíticas.

## ES 2 321 806 T3

16. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 en el que la solidificación se realiza reticulando un activador con un agente de reticulación.

5 17. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 en el que la solidificación se realiza induciendo dentro de dichas gotas una reacción química que produce un producto sólido que contiene dicho catalizador.

18. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto de metal de transición es del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC).

10 19. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto de metal de transición es un compuesto de fórmula (I)



15 en la que M es un metal de transición como se ha definido en la reivindicación 1 ó 22 y cada X es independientemente un ligando  $\sigma$ , cada L es independientemente un ligando orgánico que se coordina a M, R es un grupo de enlace que une dos ligandos L, m es 1, 2 ó 3, n es 0 ó 1, q es 1, 2 ó 3, y m+q es igual a la valencia del metal.

20 20. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 en el que el compuesto de metal de transición es un metalloceno.

21. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 en el que el compuesto de metal de transición es un no metalloceno.

25 22. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 en el que el compuesto de metal de transición forma un sistema catalítico de Ziegler-Natta.

30 23. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho catalizador comprende adicionalmente un activador/cocatalizador que contiene aluminio o boro como dicho componente catalítico.

35 24. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho catalizador se forma *in situ* a partir de los componentes catalíticos en dicha solución.

25. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las partículas catalíticas sólidas se recuperan de dicho disolvente inmiscible y se someten a lavado y secado.

40 26. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las partículas recuperadas tienen un intervalo de tamaño medio de 5 a 200  $\mu\text{m}$ .

27. Un procedimiento para (co)polimerizar una olefina en presencia de un catalizador producido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

45 28. Uso de un catalizador producido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la homo- o copolimerización de olefinas.

50 29. Un catalizador para polimerizar una olefina que puede obtenerse por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27.

55

60

65