

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 998 660**

51 Int. Cl.:

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2014** **PCT/BR2014/050029**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015** **WO15081409**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2014** **E 14867336 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2024** **EP 3078680**

54 Título: **Catalizador metaloceno basado en un metal de transición de los grupos 4 o 5 de la tabla periódica inmovilizado sobre un soporte modificado con sílice soluble híbrida, proceso de obtención del mismo y uso de él**

30 Prioridad:

05.12.2013 US 201361912355 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2025

73 Titular/es:

BRASKEM S.A. (100.00%)
Rua Eteno 1561, Complexo Petroquímico de
Camaçari
42810-000 Camaçari - BA, BR

72 Inventor/es:

BRAMBILLA, RODRIGO;
MIRANDA, MÁRCIA, SILVA, LACERDA;
MOREIRA, ANA CRISTINA, FONTES;
ROCHA, ETIENNE, MARCOS, DE ALMEIDA y
GOLLMANN, MARIA ANGÉLICA, CARDOSO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 998 660 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

Catalizador metaloceno basado en un metal de transición de los grupos 4 o 5 de la tabla periódica inmovilizado sobre un soporte modificado con sílice soluble híbrida, proceso de obtención del mismo y uso de él

Campo técnico

La presente invención se refiere a un catalizador preparado por inmovilización de un complejo metaloceno sobre un soporte modificado con sílice soluble híbrida, preparado mediante un proceso sol-gel no hidrolítico. También se describe un procedimiento para preparar dicho catalizador.

Descripción del estado de la técnica

Los beneficios de los polietilenos producidos utilizando catalizador metaloceno son bien conocidos en el estado de la técnica y han sido comercializados para productores de películas desde 1991 en el mundo. Actualmente, existe una cantidad de familias bien establecidas de polietilenos producidos con metalocenos y constantemente se introducen nuevos polímeros en el mercado. Cada familia se fabrica utilizando una combinación diferente de catalizador/reactor y cada uno de ellos produce un único conjunto de propiedades del polímero.

Los polímeros mPEBDL (Polietileno Lineal de Baja Densidad obtenido con metalocenos) pueden producirse típicamente en reactores de fase gaseosa, entre otros, y sus propiedades les permiten ser utilizados en películas especiales, sacos industriales y envases flexibles para alimentos. Dos ejemplos específicos de aplicación del mPEBDL son los envases plásticos extensibles para alimentos congelados y el film plástico retráctil para envolver envases primarios como botellas o latas, ampliamente utilizados en Brasil. [CEH Linear Low Density Polyethylene LLDPE Resins 2011 - SRI Consulting]

Para utilizar los metalocenos en plantas industriales de polimerización de etileno que operan con procesos en fase gaseosa, estos catalizadores deben ser heterogeneizados mediante inmovilización de los mismos sobre soportes sólidos. Entre los diferentes soportes ya descritos en el estado de la técnica, la sílice es con diferencia el más utilizado.

Las rutas de inmovilización de metalocenos sobre la superficie de la sílice descritas en el estado de la técnica se pueden dividir, mayoritariamente, en tres grandes grupos: (i) inmovilización directa (Véase, por ejemplo, Dos Santos et al, Macromol. Chem. Phys. 198 (1997) 3529; Dos Santos et al, J. Mol. Catal A; 139 (1999) 199; Dos Santos et al, Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) 751); (b) inmovilización sobre sílice modificada con metilaluminoxano o con otros cocatalizadores; (Véase, por ejemplo, US6239058, US4808561, US5057475, US5466649, US5968864, US6605560, US236365, EP1234837, EP1412420) y (c) inmovilización sobre sílice modificada con organoboranos (Véase, por ejemplo, EP 628574, US6403732, US6908876, US20110230630). El estado de la técnica también se refiere al tema del metaloceno soportado sobre una sílice poliédrica oligomérica modificada con silsesquioxano (véase, por ejemplo: "Metalocene supported on a polyhedral oligomeric silsesquioxane-modified silica: Structural characterization and catalytic activity for ethylene polymerization" (IVAN GARCÍA-OROZCO ET AL, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 48, no. 24, 3 de noviembre de 2010 (2010-11-03), páginas 5938-5944) y "Metalocene supported on a polyhedral oligomeric silsesquioxane-modified silica with high catalytic activity for ethylene polymerization" (DANIELA BIANCHINI ET AL, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 43, no. 22, 15 de noviembre de 2005 (2005-11-15), páginas 5465-5476).

Generalmente, los catalizadores metalocenos soportados para uso en un proceso en fase gaseosa dan como resultado copolímeros de etileno y α -olefinas con propiedades inferiores a aquellas observadas para los copolímeros obtenidos mediante el uso de complejos homogéneos, tales como, por ejemplo, los del tipo catalizador de geometría restringida (CGC, constrained geometry catalyst), en procesos en solución. Por lo tanto, se considera un desafío tecnológico, a la luz del estado de la técnica, desarrollar un catalizador metaloceno soportado, para un proceso en fase gaseosa, que produzca mPEBDL con distribución uniforme de comonomero en las cadenas poliméricas.

La patente US7452947B2 enseña la preparación de catalizadores metalocenos soportados mediante un proceso sol-gel no hidrolítico. En el protocolo de preparación utilizado, se sintetiza una sílice híbrida condensando un organosilano que contiene ligandos aniónicos, un silano halogenado y un alcoxisilano. La sílice híbrida generada se somete posteriormente a una reacción de metalación y el catalizador resultante es activo, en presencia de un cocatalizador, en la polimerización de olefinas. Sin embargo, la ruta propuesta no permite la formación de una sílice soluble híbrida en hidrocarburos y, en consecuencia, el control morfológico del catalizador soportado. Además, los polímeros obtenidos no muestran una distribución uniforme del comonomero incorporado.

Como se puede observar en la técnica, no se describe ni se espera que la inmovilización de un metaloceno sobre un soporte modificado con una sílice híbrida dotada de grupos alifáticos dé como resultado un catalizador que combine las siguientes características: alta actividad catalítica, morfología adecuada para el proceso industrial y capacidad para producir copolímeros con distribución homogénea de comonomero.

Objetivos de la invención

La presente invención proporciona un catalizador metalloceno basado en un metal de transición de los grupos 4 o 5 de la tabla periódica inmovilizado sobre un soporte modificado con sílice soluble híbrida, que comprende

(I)- al menos un metalloceno derivado de un compuesto de fórmula 1:



donde,

M es un metal de transición de los grupos 4 o 5;

Q, que puede ser igual o diferente, comprende: radical halógeno, radical arilo, radical alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono o radical alcoxi que contiene de 1 a 5 átomos de carbono; y

L es un ligando voluminoso del tipo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no por hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquenilo, alquilarilo, arilalquilo o arilalquenilo, unido al metal de transición mediante enlace.

(II)- una sílice soluble híbrida preparada mediante un proceso sol-gel no hidrolítico donde un haluro metálico actúa como catalizador de la reacción sol-gel;

(III)- un soporte de catalizador inorgánico modificado con la sílice soluble híbrida, donde la sílice soluble híbrida se obtiene mediante la ruta sol-gel no hidrolítica y tiene una estructura constituida por grupos siloxano (SiOSi), grupos alcoxi y grupos orgánicos alifáticos, unidos covalentemente a los átomos de silicio, y que se reacciona con

(IV)- al menos un reactivo organometálico que contenga aluminio.

También se describe un procedimiento de obtención de un catalizador metalloceno soportado que comprende las siguientes etapas:

- a. Preparar una sílice soluble híbrida;
- b. Hacer reaccionar una sílice soluble híbrida obtenida en la etapa (a) con un soporte inorgánico;
- c. Eliminar el disolvente del producto de reacción obtenido en la etapa (b);
- d. Hacer reaccionar el producto obtenido en la etapa (c) con un reactivo organometálico que contiene aluminio;
- e. Eliminar el disolvente del producto de reacción obtenido en la etapa (d);
- f. Hacer reaccionar el producto obtenido en la etapa (e) con un complejo de metalloceno;
- g. Eliminar el disolvente del producto de reacción obtenido en la etapa (f).

Por último, la presente invención también se refiere al uso del catalizador metalloceno soportado utilizado en el proceso de copolimerización de etileno con alfa-olefinas, dando como resultado polímeros con distribución uniforme del comonomero incorporado y con alto valor de masa molar en la fracción de masa molar ultra alta (Mz).

El catalizador metalloceno soportado de la presente invención presenta ventajas sobre el estado del arte tales como alta actividad catalítica, morfología, además del hecho de producir copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen comportamiento molecular que traerá beneficios en propiedades mecánicas, tales como resistencia al desgarro, perforación e impacto, así como propiedades ópticas y de soldabilidad mejoradas.

Descripción resumida de los dibujos

A continuación, se describirá con mayor detalle la presente invención basándose en ejemplos de ejecución representados en los dibujos. Los dibujos muestran:

Figura 1 - Espectro infrarrojo de la sílice soluble híbrida obtenida en el Ejemplo 1.

Figura 2 - Espectro de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si de la sílice soluble híbrida obtenida en el Ejemplo 1.

Figura 3 - Espectro infrarrojo del soporte modificado obtenido en el Ejemplo 2.

Figura 4 - Imágenes de microscopía electrónica de barrido del soporte inorgánico y del soporte modificado con sílice soluble híbrida, obtenidos en el Ejemplo 2.

Figura 5 - Cromatogramas de permeación en gel para polietilenos lineales de baja densidad preparados con los catalizadores de los Ejemplos 3 y 4 (Comparativos).

Figura 6 - Curva de cristalización fraccionada de polietilenos lineales de baja densidad preparados con los catalizadores de los Ejemplos 3 y 4 (Comparativo).

Descripción detallada de la invención

Para una mejor comprensión, a continuación se presentan ciertas abreviaturas y explicaciones sobre los términos mencionados en la presente especificación:

Sílice híbrida soluble: sílice que contiene grupos orgánicos unidos por enlace covalente del tipo carbono-sílice. La presencia de los grupos orgánicos hace que la sílice sea soluble en el medio disolvente, siempre que la polaridad de los grupos orgánicos sea similar a la polaridad del disolvente.

TEOS: tetraetoxisilano.

Soporte ácido: soporte inorgánico que contiene sitios ácidos de Lewis y Brönsted en la superficie.

Contenido de C: porcentaje en masa de carbono de los grupos orgánicos de la sílice soluble híbrida en el catalizador, calculado por balance de masa.

Contenido de metal de transición: porcentaje en masa de metal de transición de los grupos IV o V de la tabla periódica en el catalizador, calculado por balance de masa.

Contenido de Al: porcentaje en masa de aluminio respecto al soporte, calculado por balance de masa.

Relación molar Al/M: relación entre el número de moles de aluminio del compuesto organometálico y el número de moles del metal de transición de los grupos 4 o 5 de la tabla periódica en el catalizador.

Actividad catalítica: representa el rendimiento en kilogramos (kg) de polímero producido por gramo (g) de catalizador.

FT-IR: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

RMN de ^{29}Si : espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si .

SEM: microscopía electrónica de barrido.

GPC: cromatografía de permeación en gel.

Mw: masa molar media ponderada.

Mz: masa molar de promedio-z.

Mn: masa molar promedio numérica.

Crystaf: análisis de cristalización fraccionada con gradiente de temperatura.

La presente invención se refiere a un catalizador metaloceno basado en un metal de transición de los grupos 4 o 5 de la tabla periódica soportado sobre un soporte modificado con sílice soluble híbrida, preparado mediante un proceso sol-gel no hidrolítico.

El catalizador metaloceno soportado sobre un soporte modificado con sílice soluble híbrida de la presente invención comprende:

(I) al menos un metaloceno derivado de un compuesto de fórmula 1:



donde,

M es un metal de transición de los grupos 4 o 5;

Q, que puede ser igual o diferente, comprende: radical halógeno, radical arilo, radical alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono o radical alcoxi que contiene de 1 a 5 átomos de carbono; y

L es un ligando voluminoso del tipo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no por hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquenilo, alquilarilo, arilalquilo o arilalquenilo, unido al metal de transición mediante enlace.

Ejemplos representativos pero no limitativos de compuestos que tienen la fórmula 1 incluyen: Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , Cp_2HfCl_2 , Cp_2VCl_2 , $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $\text{Ind}_2\text{TiCl}_2$, $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Ind}_2\text{HfCl}_2$, Ind_2VCl_2 , $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $\text{Ind}_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $\text{Ind}_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $\text{Ind}_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $\text{Ind}_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $\text{Flu}_2\text{TiCl}_2$, $\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Flu}_2\text{HfCl}_2$, Flu_2VCl_2 , $\text{Flu}_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $\text{Flu}_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $\text{Flu}_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $\text{Flu}_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $\text{Flu}_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $\text{Flu}_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $\text{Flu}_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $\text{Flu}_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $\text{Flu}_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $(\text{MeCp})_2\text{TiCl}_2$, $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{MeCp})_2\text{HfCl}_2$, $(\text{MeCp})_2\text{VCl}_2$, $(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(\text{MeCp})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $(\text{MeCp})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $(\text{MeCp})_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $(\text{MeCp})_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $(\text{MeCp})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(\text{MeCp})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{TiCl}_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{HfCl}_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{VCl}_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{Zr}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{Hf}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(\text{nBuCp})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{HfCl}_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{VCl}_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{VCl}_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{TiCl}_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{HfCl}_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{VCl}_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{TiCl}_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{ZrCl}_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{HfCl}_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{VCl}_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{VCl}_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{TiCl}_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{ZrCl}_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{HfCl}_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{VCl}_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$.

El contenido de metal de transición del complejo de metalloceno definido en (I) en el catalizador de la presente invención está en el rango de 0,1 a 6%.

(II) una sílice soluble híbrida, preparada mediante el proceso sol-gel no hidrolítico;

Una sílice soluble híbrida presente en el catalizador de la presente invención tiene una estructura que consiste en grupos siloxano (SiOSi), grupos alcoxi y grupos orgánicos alifáticos. En esta estructura, los grupos orgánicos alifáticos están unidos covalentemente a los átomos de silicio.

(III) un soporte de catalizador inorgánico;

El soporte de catalizador inorgánico del catalizador de la presente invención es un compuesto perteneciente al grupo de los óxidos. Los ejemplos de soportes utilizados se seleccionan entre sílice, alúmina, magnesia, óxidos mixtos de sílice-alúmina, sílice-magnesia, alúmina-magnesia y cloruro magnesio-sílice, modificados o no con grupos electroceptores tales como flúor, cloruro, fosfato y sulfato.

En el catalizador de la presente invención, una sílice soluble híbrida se adsorbe física o químicamente sobre la superficie del soporte del catalizador inorgánico. El contenido de C, de los grupos orgánicos alifáticos de la sílice soluble híbrida, en el catalizador está comprendido entre 0,5% y 20% respecto a la masa del soporte inorgánico.

(IV) al menos un reactivo organometálico que contenga aluminio.

El reactivo organometálico que contiene aluminio es un compuesto de aluminóxano del tipo metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano (EAO) o un compuesto de fórmula 2



donde:

C es un grupo orgánico alifático que contiene de 1 a 6 átomos de carbono;

Al es el elemento químico aluminio;

x es un número entero que puede variar entre 0 y 1;

y es un número entero que puede variar entre 2 y 3.

Ejemplos de reactivos organometálicos que contienen aluminio de fórmula 2 presentes en el catalizador de la presente invención son: trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio. El catalizador de la presente invención presenta contenidos de Al, del reactivo organometálico, en el rango de 1 a 20%.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de catalizadores metalocenos soportados basados en un metal de transición de los grupos 4 o 5, que comprende:

- a) Preparar una sílice soluble híbrida;
- b) Hacer reaccionar la sílice soluble híbrida obtenida en la etapa (a) con un soporte inorgánico;
- c) Eliminar el disolvente del producto de reacción obtenido en la etapa (b);
- d) Hacer reaccionar el producto obtenido en la etapa (c) con un reactivo organometálico que contenga aluminio;
- e) Eliminar el disolvente del producto de reacción obtenido en la etapa (d);
- f) Hacer reaccionar el producto obtenido en la etapa (e) con un complejo de metaloceno;
- g) Eliminar el disolvente del producto de reacción obtenido en la etapa (f).

En la etapa (a) del procedimiento de obtención de catalizadores metalocenos soportados basados en un metal de transición de los grupos 4 o 5 de la presente invención, se prepara una sílice soluble híbrida.

Una sílice soluble híbrida de la presente invención se obtiene mediante una ruta sol-gel no hidrolítica, donde un haluro metálico actúa como catalizador de la reacción sol-gel. Este catalizador acelera las reacciones de condensación de los reactivos presentes en dicha reacción.

En una realización preferida, se prepara una sílice soluble híbrida de acuerdo con las siguientes etapas:

- i) Preparar una suspensión de un haluro metálico en un disolvente orgánico;
- ii) Añadir tetracloruro de silicio a la suspensión preparada en (i);
- iii) Preparar una mezcla que contenga un alcoxisilano, un organoalcoxisilano y un disolvente orgánico;
- iv) Añadir la mezcla preparada en (iii) sobre la suspensión obtenida en (ii);
- v) Reacción química entre los reactivos presentes en la mezcla preparada en (iv).

En la etapa (i) del proceso de preparación de la sílice soluble híbrida, se prepara una suspensión de un haluro metálico en un disolvente orgánico. La concentración de haluro metálico en esta suspensión debe estar en el rango de 0,5 mg a 10 mg por ml de disolvente orgánico.

Ejemplos de haluros metálicos que se pueden utilizar en la etapa (i) del procedimiento de preparación de la sílice soluble híbrida se seleccionan del grupo que comprende cloruro de hierro III, cloruro de aluminio, cloruro de titanio IV y cloruro de circonio IV. Se utiliza preferentemente cloruro de hierro III.

Ejemplos no limitativos de disolventes que pueden utilizarse para la suspensión del haluro metálico se seleccionan del grupo que comprende tolueno, ciclohexano, n-hexano, n-heptano, n-octano y/o mezclas de los mismos.

En la etapa (ii) del proceso de preparación de la sílice soluble híbrida, se añade tetracloruro de silicio a la suspensión preparada en (i). La relación molar de tetracloruro de silicio/haluro metálico está en el rango entre 10 y 100, preferiblemente entre 20 y 60.

En la etapa (iii) del proceso de preparación de la sílice soluble híbrida, se elabora una mezcla que contiene un alcoxisilano, un organo-alcoxisilano y un disolvente orgánico. La concentración de silano total (alcoxisilano + organoalcoxisilano) en esta mezcla debe estar en el rango de 0,1 mmol a 10 mmol por mL de disolvente orgánico.

Los ejemplos no limitativos de los alcoxisilanos utilizados en la presente invención se seleccionan del grupo que comprende tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano. Se debe utilizar preferentemente tetraetoxisilano.

- 5 El organoalcoxisilano tiene una cadena de carbono de 1 a 40 átomos de carbono. Se utiliza preferentemente un organoalcoxisilano que tenga de 8 a 22 átomos de carbono.

La agrupación alcóxido de dicho reactivo debe tener de 1 a 4 átomos de carbono. Se utiliza preferentemente el grupo alcóxido que tiene 1 átomo de carbono.

- 10 Los ejemplos no limitativos de los organo-alcoxisilanos utilizados en la presente invención se seleccionan del grupo que comprende metiltrietoxisilano, propiltrietoxisilano, octiltrietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano y octadeciltrimetoxisilano.

- 15 Los ejemplos no limitativos de disolventes utilizados en la etapa (iii) del proceso para preparar la sílice soluble híbrida se seleccionan del grupo que comprende tolueno, ciclohexano, n-hexano, n-heptano, n-octano y/o mezclas de los mismos.

- 20 La relación molar de organo-alcoxisilano/alcoxisilano en la mezcla preparada en la etapa (iii) puede variar de 0,05 a 20, preferiblemente entre 0,1 y 5.

En la etapa (iv) del proceso de preparación de la sílice soluble híbrida, la mezcla preparada en (iii) se añade a la suspensión obtenida en (ii);

- 25 La relación molar total silano/tetracloruro de silicio utilizada en la preparación de la sílice soluble híbrida puede variar de 1 a 10.

La temperatura durante la adición en la etapa (iv) puede variar entre los límites de 10 a 40°C.

- 30 En la etapa (v) del procedimiento de preparación de la sílice soluble híbrida, la reacción química ocurre entre los reactivos presentes en la mezcla preparada en (iv).

La temperatura de la reacción del paso (v) puede variar entre 50 y 200°C, preferiblemente entre 80 y 150°C.

- 35 El tiempo de reacción del paso (v) puede variar de 0,5 a 50 h, preferiblemente de 5 a 25 h.

- 40 En la etapa (b) del procedimiento de obtención de catalizadores metalocenos soportados basados en un metal de transición de los grupos 4 o 5 de la presente invención, la sílice soluble híbrida se hace reaccionar con un soporte inorgánico. El soporte inorgánico puede utilizarse en su forma natural (*in natura*) o calcinado hasta un límite de temperatura de 800°C. El contenido de sílice soluble híbrida añadido al soporte inorgánico puede variar entre el 0,5% y el 20% en masa de carbono por masa de soporte inorgánico.

- 45 Ejemplos no limitativos de disolventes que se pueden utilizar en la etapa (b) del proceso de preparación del catalizador de la presente invención se seleccionan del grupo que comprende tolueno, ciclohexano, n-hexano, n-heptano y/o mezclas de los mismos.

- 50 La temperatura de la reacción de la etapa (b) puede variar entre 10 y 200°C, preferiblemente entre 20 y 50°C. La velocidad de agitación se mantiene entre 50 y 500 rpm. La temperatura en la etapa (b) puede variar entre 10 y 80°C, preferiblemente entre 20 y 40°C. La reacción de la etapa (b) se mantiene durante un tiempo entre 0,1 y 24 h.

- 55 En la etapa (c) del procedimiento de obtención de los catalizadores metalocenos de la presente invención, el disolvente se elimina del producto de reacción obtenido en la etapa (b) preferiblemente mediante técnicas de evaporación en flujo de gas nitrógeno, sedimentación/sifonación, evaporación por presión reducida o evaporación por calentamiento, utilizadas de forma aislada o en combinación.

- En la etapa (d), el producto obtenido en la etapa (c) se hace reaccionar con un reactivo organometálico que contiene aluminio.

- 60 El contenido de reactivo organometálico que contiene aluminio añadido al producto de la etapa (c) puede variar de 0,1% a 20% en masa de aluminio por masa de producto del paso (c).

- Los ejemplos de reactivos organometálicos utilizados en la etapa (d) se seleccionan preferiblemente entre metilaluminoxano, etilaluminoxano, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio.

65

Ejemplos no limitativos de disolventes que se pueden utilizar en la etapa (d) se seleccionan preferiblemente entre tolueno, ciclohexano, n-hexano, n-heptano, n-octano y/o mezclas de los mismos.

La temperatura de la reacción de la etapa (d) puede variar entre 0 y 40°C, preferiblemente entre 10 y 30°C.

La velocidad de agitación en la etapa (d) del procedimiento se mantiene entre 0 y 500 rpm.

La reacción de la etapa (d) se mantiene durante un tiempo comprendido entre 0,1 y 8 h, concretamente entre 0,5 y 2 h.

En la etapa (e) del procedimiento de obtención de catalizadores metallocenos, el disolvente se elimina del producto de reacción obtenido en la etapa (d) preferiblemente mediante técnicas de evaporación en flujo de gas nitrógeno, sedimentación/sifonación, evaporación por presión reducida o evaporación por calentamiento, utilizadas de forma aislada o en combinación.

En la etapa (f) del procedimiento de obtención de catalizadores metallocenos, el producto obtenido en la etapa (e) se hace reaccionar con un complejo de metalloceno.

El metalloceno utilizado en la etapa (f) del procedimiento comprende un compuesto derivado de la siguiente fórmula:



donde,

M es un metal de transición de los grupos 4 o 5;

Q, que puede ser igual o diferente, comprende: radical halógeno, radical arilo, radical alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono o radical alcoxi que contiene de 1 a 5 átomos de carbono; y

L es un ligando voluminoso del tipo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no por hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, alqueno, alquilarilo, arilalquilo o arilalqueno, unido al metal de transición mediante enlace.

Ejemplos representativos pero no limitativos de compuestos que tienen la fórmula 1 incluyen: Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , Cp_2HfCl_2 , Cp_2VCl_2 , $Cp_2Ti(Me)_2$, $Cp_2Zr(Me)_2$, $Cp_2Hf(Me)_2$, $Cp_2Ti(OMe)_2$, $Cp_2Zr(OMe)_2$, $Cp_2Hf(OMe)_2$, $Cp_2Ti(OEt)_2$, $Cp_2Zr(OEt)_2$, $Cp_2Hf(OEt)_2$, Ind_2TiCl_2 , Ind_2ZrCl_2 , Ind_2HfCl_2 , Ind_2VCl_2 , $Ind_2Ti(Me)_2$, $Ind_2Zr(Me)_2$, $Ind_2Hf(Me)_2$, $Ind_2Ti(OMe)_2$, $Ind_2Zr(OMe)_2$, $Ind_2Hf(OMe)_2$, $Ind_2Ti(OEt)_2$, $Ind_2Zr(OEt)_2$, $Ind_2Hf(OEt)_2$, Flu_2TiCl_2 , Flu_2ZrCl_2 , Flu_2HfCl_2 , Flu_2VCl_2 , $Flu_2Ti(Me)_2$, $Flu_2Zr(Me)_2$, $Flu_2Hf(Me)_2$, $Flu_2Ti(OMe)_2$, $Flu_2Zr(OMe)_2$, $Flu_2Hf(OMe)_2$, $Flu_2Ti(OEt)_2$, $Flu_2Zr(OEt)_2$, $Flu_2Hf(OEt)_2$, $(MeCp)_2TiCl_2$, $(MeCp)_2ZrCl_2$, $(MeCp)_2HfCl_2$, $(MeCp)_2VCl_2$, $(MeCp)_2Ti(Me)_2$, $(MeCp)_2Zr(Me)_2$, $(MeCp)_2Hf(Me)_2$, $(MeCp)_2Ti(OMe)_2$, $(MeCp)_2Zr(OMe)_2$, $(MeCp)_2Hf(OMe)_2$, $(MeCp)_2Ti(OEt)_2$, $(MeCp)_2Zr(OEt)_2$, $(MeCp)_2Hf(OEt)_2$, $(nBuCp)_2TiCl_2$, $(nBuCp)_2ZrCl_2$, $(nBuCp)_2HfCl_2$, $(nBuCp)_2VCl_2$, $(nBuCp)_2Ti(Me)_2$, $(nBuCp)_2Zr(Me)_2$, $(nBuCp)_2Hf(Me)_2$, $(nBuCp)_2Ti(OMe)_2$, $(nBuCp)_2Zr(OMe)_2$, $(nBuCp)_2Hf(OMe)_2$, $(nBuCp)_2Ti(OEt)_2$, $(nBuCp)_2Zr(OEt)_2$, $(nBuCp)_2Hf(OEt)_2$, $(Me_5Cp)_2TiCl_2$, $(Me_5Cp)_2ZrCl_2$, $(Me_5Cp)_2HfCl_2$, $(Me_5Cp)_2VCl_2$, $(Me_5Cp)_2Ti(Me)_2$, $(Me_5Cp)_2Zr(Me)_2$, $(Me_5Cp)_2Hf(Me)_2$, $(Me_5Cp)_2Ti(OMe)_2$, $(Me_5Cp)_2Zr(OMe)_2$, $(Me_5Cp)_2Hf(OMe)_2$, $(Me_5Cp)_2Ti(OEt)_2$, $(Me_5Cp)_2Zr(OEt)_2$, $(Me_5Cp)_2Hf(OEt)_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2TiCl_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2ZrCl_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2HfCl_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2VCl_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2Ti(Me)_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2Zr(Me)_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2Hf(Me)_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2Ti(OMe)_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2Zr(OMe)_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2Hf(OMe)_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2Ti(OEt)_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2Zr(OEt)_2$, $(4,7-Me_2Ind)_2Hf(OEt)_2$, $(2-MeInd)_2TiCl_2$, $(2-MeInd)_2ZrCl_2$, $(2-MeInd)_2HfCl_2$, $(2-MeInd)_2VCl_2$, $(2-MeInd)_2Ti(Me)_2$, $(2-MeInd)_2Zr(Me)_2$, $(2-MeInd)_2Hf(Me)_2$, $(2-MeInd)_2Ti(OMe)_2$, $(2-MeInd)_2Zr(OMe)_2$, $(2-MeInd)_2Hf(OMe)_2$, $(2-MeInd)_2Ti(OEt)_2$, $(2-MeInd)_2Zr(OEt)_2$, $(2-MeInd)_2Hf(OEt)_2$, $(2-arilInd)_2TiCl_2$, $(2-arilInd)_2ZrCl_2$, $(2-arilInd)_2HfCl_2$, $(2-arilInd)_2VCl_2$, $(2-arilInd)_2Ti(Me)_2$, $(2-arilInd)_2Zr(Me)_2$, $(2-arilInd)_2Hf(Me)_2$, $(2-arilInd)_2Ti(OMe)_2$, $(2-arilInd)_2Zr(OMe)_2$, $(2-arilInd)_2Hf(OMe)_2$, $(2-arilInd)_2Ti(OEt)_2$, $(2-arilInd)_2Zr(OEt)_2$, $(2-arilInd)_2Hf(OEt)_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2TiCl_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2ZrCl_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2HfCl_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2VCl_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2Ti(Me)_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2Zr(Me)_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2Hf(Me)_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2Ti(OMe)_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2Zr(OMe)_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2Hf(OMe)_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2Ti(OEt)_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2Zr(OEt)_2$, $(4,5,6,7-H_4Ind)_2Hf(OEt)_2$, $(9-MeFlu)_2TiCl_2$, $(9-MeFlu)_2ZrCl_2$, $(9-MeFlu)_2HfCl_2$, $(9-MeFlu)_2VCl_2$, $(9-MeFlu)_2Ti(Me)_2$, $(9-MeFlu)_2Zr(Me)_2$, $(9-MeFlu)_2Hf(Me)_2$, $(9-MeFlu)_2Ti(OMe)_2$, $(9-MeFlu)_2Zr(OMe)_2$, $(9-MeFlu)_2Hf(OMe)_2$, $(9-MeFlu)_2Ti(OEt)_2$, $(9-MeFlu)_2Zr(OEt)_2$, $(9-MeFlu)_2Hf(OEt)_2$.

El contenido de metalloceno añadido en la etapa (f) del procedimiento puede variar entre 0,1 y 6% en masa de metal de transición por masa de catalizador soportado.

Ejemplos no limitativos de disolventes que pueden emplearse en la etapa (f) del procedimiento se seleccionan entre tolueno, ciclohexano, n-hexano, n-heptano, n-octano y/o mezclas de los mismos.

En una realización preferida, el complejo de metalloceno puede hacerse reaccionar con un compuesto organometálico que contenga aluminio y posteriormente añadirse al producto obtenido en la etapa (e). Los compuestos organometálicos que se pueden utilizar se seleccionan entre metilaluminóxano, etilaluminóxano, trimetilaluminio,

triethylaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio. La relación molar Al/M que se puede utilizar está en el rango de 2 a 100.

La temperatura de la reacción de la etapa (f) del procedimiento puede variar entre 10 y 80°C, preferiblemente entre 20 y 40°C.

La velocidad de agitación en la etapa (f) del procedimiento se mantiene entre 0 y 500 rpm.

La reacción de la etapa (f) del procedimiento se mantiene durante un tiempo en el rango de 0,1 a 8 h, específicamente entre 0,5 y 2 h.

En la etapa (g) del procedimiento de obtención de catalizadores metallocenos, el disolvente se elimina del producto de reacción obtenido en la etapa (f) preferiblemente mediante técnicas de evaporación en flujo de gas nitrógeno, sedimentación/sifonación, evaporación por presión reducida o evaporación por calentamiento, utilizadas de forma aislada o en combinación.

Los catalizadores metallocenos soportados de la presente invención son adecuados para ser utilizados en un proceso de copolimerización del etileno con alfa-olefinas en procesos de suspensión o en fase gaseosa. Las alfa-olefinas se seleccionan entre: propeno, 1-buteno, 1-octeno y 1-deceno.

Los catalizadores metallocenos soportados de la presente invención exhiben una actividad catalítica de 0,4 a 12 kg pol/g cat.

Durante el proceso de copolimerización del etileno con alfa-olefinas, además del catalizador soportado de la presente invención, se puede utilizar un cocatalizador alquilaluminio, y las formas preferidas se seleccionan entre metilaluminoxano, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio.

La relación molar Al/M en el proceso de copolimerización de etileno con alfa-olefinas es de 100 a 2000.

Los copolímeros de etileno con α -olefinas, obtenidos con los catalizadores metallocenos soportados de la presente invención, exhiben una distribución uniforme del comonomero incorporado y un alto valor de masa molar en la fracción de masa molar ultra alta, características combinadas que conducen a la formación de un material mecánicamente más resistente, con propiedades ópticas y de soldabilidad mejoradas.

Para una mejor comprensión de la invención y de las mejoras obtenidas, se presentan a continuación unos ejemplos comparativos y de realización, que no deben considerarse como limitativos del ámbito y alcance de la invención.

En los ejemplos de la presente invención se utilizan cloruro de hierro (Sigma-Aldrich, 99% de pureza), tetracloruro de silicio (Merck, 99% de pureza), tetraetoxisilano (Merck, 98% de pureza), octadeciltrimetoxisilano (Sigma-Aldrich, 90% de pureza), trimetilaluminio (Akzo Nobel, 9,0% en Al en hexano), trietilaluminio (Akzo Nobel, 9,0% en Al en hexano), tri-isobutilaluminio (Akzo Nobel, 9,0% en Al en hexano) y metilaluminoxano (Sigma-Aldrich, 13% en Al en tolueno), (n-BuCp)₂ZrCl₂ (Boulder, 98% de pureza), sílice Sylopol 948 (Grace) sin purificación previa.

El hexano (Merck, 95% de pureza), el octano (Sigma-Aldrich, 98%) y el 1-hexeno, utilizados en la preparación del catalizador metalloceno soportado y en la copolimerización del etileno con alfa-olefinas, se secan según técnicas convencionales.

Toda la manipulación se realiza utilizando atmósfera inerte de nitrógeno con un límite máximo de 1,5 ppm de humedad.

Ejemplo 1: Preparación de la sílice soluble híbrida

Se suspendieron 100 mg de cloruro de hierro en 20 mL de octano. A esta suspensión se añadieron dos (2) mL (18 mmol) de tetracloruro de silicio. Se preparó por separado una mezcla que contenía 10 mL de TEOS (45 mmol) y 4,2 mL de ODS (9,0 mmol) en 20 mL de octano. Esta mezcla se añadió a la suspensión de tetracloruro de silicio y cloruro de hierro en octano, bajo agitación magnética y temperatura de 25°C. Después de la adición, el recipiente se selló y la mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación magnética a 120°C durante un período de 8 h. El espectro FT-IR de la sílice soluble híbrida preparada en las condiciones del Ejemplo 1 (Figura 1) muestra una banda centrada a 1080 cm⁻¹, que puede atribuirse al estiramiento asimétrico $\nu_{as}(\text{Si-O})$ de los grupos Si-O-Si. Este resultado prueba la formación de la sílice soluble.

El espectro RMN de ²⁹Si de la sílice soluble híbrida, preparada en las condiciones del Ejemplo 1 (Figura 2), exhibe dos picos centrados a -58 y -64 ppm, que pueden atribuirse, respectivamente, a los tipos de silicio T² y T³. Este resultado demuestra el vínculo de los grupos octadecilsilano en la estructura de la sílice.

Ejemplo 2: Preparación del soporte modificado

Se suspendieron 12 g de sílice Sylopol 948 activada a 600 °C en 83 mL de octano. A esta suspensión se le añadieron 17 mL de la solución de sílice soluble híbrida (0,6 g de C_{618}) bajo agitación mecánica a 200 rpm y temperatura de 25°C. La suspensión se dejó bajo agitación mecánica de 200 rpm a una temperatura de 25°C durante 2 h. Después de este período, el producto se secó al vacío durante 12 h.

El espectro FTIR del soporte modificado del Ejemplo 2 (Figura 3) exhibe una banda centrada en, aproximadamente, 2930 cm^{-1} , que puede atribuirse al estiramiento asimétrico $\nu_{as}(CH_2)$ de los grupos octadecilsilano. Este resultado demuestra el recubrimiento de la superficie del soporte por la sílice soluble híbrida. El análisis elemental por CHN mostró un contenido de carbono de 4,7% en este soporte modificado, a partir de los grupos orgánicos alifáticos de la sílice soluble híbrida.

La figura 4 muestra las imágenes SEM para el soporte modificado y para el soporte *in natura*. Según la Figura 4, el soporte modificado exhibió la misma morfología que el soporte comercial inicial.

Ejemplo 3: Preparación del catalizador soportado

Se suspendieron cinco (5) g del soporte modificado en 50 mL de hexano. A esta suspensión se le añadieron, gota a gota, 50 mL de una solución conteniendo 5,2 mL de disolución en metilaluminoxano (MAO) (13% en Al) en 45 mL de hexano (25 mmol en Al), bajo agitación mecánica de 200 rpm y temperatura de 25°C. Esta suspensión se mantuvo bajo agitación mecánica de 200 rpm y a una temperatura de 25°C durante 1 h. Después de este período, el disolvente se eliminó por evaporación con flujo de nitrógeno. Luego, el sólido resultante se suspendió en 50 mL de hexano. Se preparó por separado una solución catalítica haciendo reaccionar 50 mg de $n-BuCp_2ZrCl_2$ (0,25 mmol) con 9,0 mL de solución de TMA 9,0% (5,0 mmol) en 50 mL de hexano. Esta solución se añadió a la suspensión que contenía el soporte impregnado con MAO bajo agitación de 200 rpm y temperatura de 25°C. Después de agitar mecánicamente durante 1 h, el disolvente se eliminó por evaporación con flujo de nitrógeno.

El contenido de Zr en el catalizador metalloceno soportado del Ejemplo 3 es 0,15% (p/p).

Ejemplo 4: Preparación del catalizador soportado (Comparativo)

Se suspendieron cinco (5) g de sílice Sylopol 948 activado a 600°C en 50 mL de hexano. A esta suspensión, bajo agitación mecánica de 200 rpm y temperatura de 25°C, se añadieron, gota a gota, 50 mL de una solución conteniendo 5,2 mL de solución de MAO (13% en Al) en 45 mL de hexano (25 mmol en Al). Esta suspensión se mantuvo bajo agitación mecánica de 200 rpm y a una temperatura de 25°C durante 1 h. Después de este período, el disolvente se eliminó por evaporación con flujo de nitrógeno. El sólido resultante se suspendió luego en 50 mL de hexano. Se preparó por separado una solución catalítica haciendo reaccionar 50 mg de $n-BuCp_2ZrCl_2$ (0,25 mmol) con 9,0 mL de solución de TMA 9,0% (5,0 mmol) en 50 mL de hexano. Esta solución se añadió a la suspensión que contenía el soporte impregnado con MAO bajo agitación de 200 rpm y una temperatura de 25°C. Después de agitar mecánicamente durante 1 h, el disolvente se eliminó por evaporación con flujo de nitrógeno.

El contenido de Zr en el metalloceno catalizador soportado del ejemplo comparativo es 0,16% (p/p).

Ejemplo 5: Polimerizaciones

En un reactor de acero con capacidad de 300 mL, y con agitación mecánica, se añadieron 200 mL de hexano en atmósfera de nitrógeno. La temperatura se ajusta a 60°C con la ayuda de un baño controlado termostáticamente. Se añade una cantidad de 100 μL de TEA para lavar el reactor. El tiempo de lavado es de al menos treinta minutos y la temperatura de lavado es de 80°C. El líquido de lavado se extrae del reactor mediante sifonación. Después del lavado, el reactor recibe 200 mL de hexano, TIBA, catalizador soportado y 10 mL de 1-hexeno. La concentración de Zr es 3×10^{-5} mol/L y la relación Al/Zr (externa) de 292. La presión de etileno se ajusta a 8,0 bar y la polimerización se lleva a cabo durante 1 h.

Los polímeros obtenidos con el catalizador de la presente invención y con el catalizador del ejemplo comparativo fueron caracterizados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) y fraccionamiento por temperatura de cristalización (Crystaf), exhibiendo las siguientes características:

Tabla 1. Datos de masa molar y distribución de masa molar del polímero producido con el catalizador de la presente invención y con el catalizador del ejemplo comparativo.

Catalizador	Mw	Mz	Mn	Mw/Mn
Ejemplo 4 (comparativo)	135	280	65	2,1
Ejemplo 3	187	460	81	2,3

La Tabla 1 muestra el desplazamiento del perfil de la curva hacia masas molares elevadas, pero manteniéndose una distribución estrecha de la masa molar. El aumento de la masa molar es más significativo en la fracción de masa molar ultra alta (Mz). La figura 5 muestra de forma más evidente este desplazamiento de la curva (b) hacia la derecha.

5 Este comportamiento molecular probablemente traerá beneficios en las propiedades mecánicas, con resistencia al desgarro, a la perforación y al impacto. Mantener la distribución estrecha de la masa molar puede mantener el nivel de oligómeros o amorfos bajo en la fracción soluble, lo que contribuye a un bajo nivel de bloqueo.

10 La figura 6 muestra el perfil de Crystaf para el ejemplo de esta patente y el polímero comparativo. La curva también mostró un desplazamiento importante hacia temperaturas de cristalización más bajas. Esto significa que el material tiene una distribución de comonómeros diferenciada, llevándolo a un mejor nivel de producto. Las ramificaciones cortas (comonómero) estaban mucho mejor distribuidas a lo largo de las cadenas, lo que condujo a una menor temperatura de cristalinidad, es decir, un mayor número de fallas en la secuencia del etano. Por lo tanto, se dificulta la formación de la estructura cristalina, dando lugar a la formación de cristales más pequeños y finos, y, por tanto, con menor temperatura de cristalización.

15 El Crystaf reveló la tendencia de un material a cristalizar con la reducción de la temperatura en solución. El polímero producido con el catalizador de la presente invención tiene una distribución más homogénea que el polímero obtenido con el sistema comparativo.

20 En consecuencia, es posible obtener polímeros con mayor masa molar (Mw y Mz), distribución estrecha de masa molar (~ 2) y distribución de comonómeros más homogénea. Estas características combinadas conducen a la formación de un material mecánicamente más resistente, con propiedades ópticas y de soldabilidad mejoradas.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador metalloceno basado en un metal de transición de los grupos 4 o 5 de la tabla periódica inmovilizado sobre un soporte modificado con sílice híbrida soluble, que comprende:

(I)- al menos un metalloceno derivado de un compuesto de fórmula 1:



donde,

M es un metal de transición de los grupos 4 o 5;

Q, que puede ser igual o diferente, comprende: radical halógeno, radical arilo, radical alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono o radical alcoxi que contiene de 1 a 5 átomos de carbono; y

L es un ligando voluminoso del tipo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no por hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, alqueno, alquilarilo, arilalquilo o arilalqueno, unido al metal de transición mediante enlace.

(II)- una sílice soluble híbrida, preparada mediante un proceso sol-gel no hidrolítico donde un haluro metálico actúa como catalizador de la reacción sol-gel;

(III)- un soporte de catalizador inorgánico modificado con la sílice soluble híbrida, donde la sílice soluble híbrida se obtiene mediante la ruta sol-gel no hidrolítica y tiene una estructura constituida por grupos siloxano (SiOSi), grupos alcoxi y grupos orgánicos alifáticos, unidos covalentemente a los átomos de silicio, y que se reacciona con

(IV)- al menos un reactivo organometálico que contenga aluminio.

2. El catalizador según la reivindicación 1, caracterizado donde el soporte de catalizador inorgánico es un compuesto perteneciente al grupo de los óxidos.

3. El catalizador según la reivindicación 1, caracterizado donde el reactivo organometálico que contiene aluminio es un compuesto de aluminóxano del tipo metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano (EAO) o un compuesto de fórmula 2



donde:

C es un grupo orgánico alifático que contiene de 1 a 6 átomos de carbono;

Al es el elemento químico aluminio;

x es un número entero que puede variar entre 0 y 1;

y es un número entero que puede variar entre 2 y 3.

4. El catalizador según la reivindicación 1, caracterizado donde la sílice soluble híbrida se adsorbe física o químicamente sobre la superficie de soporte de catalizador inorgánico.

5. El catalizador según la reivindicación 1, caracterizado donde el contenido de C, de los grupos orgánicos alifáticos de la sílice soluble híbrida, en el catalizador está entre el 0,5% y el 20% con respecto a la masa del soporte inorgánico.

6. El catalizador según la reivindicación 1, caracterizado donde el contenido de Al, del reactivo organometálico, varía entre el 1 y el 20%.

7. El catalizador según la reivindicación 1, caracterizado donde el contenido de metal de transición, del complejo de metalloceno de fórmula 1, varía entre el 0,1 y el 6%.

8. Un procedimiento para la obtención de un catalizador metalloceno soportado según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por comprender las siguientes etapas:

a. Preparar una sílice soluble híbrida;

b. Hacer reaccionar la sílice soluble híbrida obtenida en la etapa (a) con un soporte inorgánico;

c. Eliminar el disolvente del producto de reacción obtenido en la etapa (b);

- d. Hacer reaccionar el producto obtenido en la etapa (c) con un reactivo organometálico que contiene aluminio;
- e. Eliminar el disolvente del producto de reacción obtenido en la etapa (d);

f. Hacer reaccionar el producto obtenido en la etapa (e) con un complejo de metalloceno;

g. Eliminar el disolvente del producto de reacción obtenido en la etapa (f).

9. El procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado donde la etapa (a) comprende las siguientes etapas:

i) Preparar la suspensión de un haluro metálico en un disolvente orgánico;

ii) Añadir tetracloruro de silicio a la suspensión preparada en la etapa (i)

iii) Preparar una mezcla que contiene un alcoxisilano, un organoalcoxisilano y un disolvente orgánico;

iv) Añadir la mezcla preparada en la etapa (iii) sobre la suspensión obtenida en la etapa (ii);

v) Reacción química entre los reactivos presentes en la mezcla preparada en la etapa (iv).

10. El procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado donde en la etapa (b) el soporte inorgánico puede utilizarse en su forma natural o calcinado hasta un límite de temperatura de 800°C.

11. El procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado donde la sílice soluble híbrida añadida al soporte inorgánico en la etapa (b) varía entre el 0,5% y el 20% en masa de carbono por masa de soporte inorgánico.

12. El procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado donde el disolvente se elimina del producto de la etapa (b) mediante una técnica seleccionada entre evaporación con flujo de gas nitrógeno, sedimentación/sifonación, evaporación por presión reducida o evaporación por calentamiento, utilizadas de forma aislada o en combinación.

13. El procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado donde el reactivo organometálico que contiene aluminio añadido en la etapa (d) es un compuesto de aluminóxano del tipo metilaluminóxano, etilaluminóxano o un compuesto de fórmula 2



donde:

C es un grupo orgánico alifático que contiene de 1 a 6 átomos de carbono;

Al es el elemento químico aluminio;

x es un número entero que puede variar entre 0 y 1;

y es un número entero que puede variar entre 2 y 3.

14. El procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado donde el contenido de reactivo organometálico que contiene aluminio añadido al producto de la etapa (c) varía entre el 0,1% y el 20% en masa de aluminio por masa de producto de la etapa (c).

15. El procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado donde el disolvente se elimina del producto de reacción obtenido en la etapa (d) mediante una técnica seleccionada entre evaporación con flujo de gas nitrógeno, sedimentación/sifonación, evaporación por presión reducida o evaporación por calentamiento, utilizadas de forma aislada o en combinación.

16. El procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado donde el metalloceno utilizado en la etapa (f) comprende un compuesto derivado de la siguiente fórmula:



donde,

M es un metal de transición de los grupos 4 o 5;

Q, que puede ser igual o diferente, comprende: radical halógeno, radical arilo, radical alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono o radical alcoxi que contiene de 1 a 5 átomos de carbono; y

5 L es un ligando voluminoso del tipo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no por hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquenilo, alquilarilo, arilalquilo o arilalquenilo, unido al metal de transición mediante enlace.

17. El procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado donde el contenido de metalloceno añadido en la etapa (f) varía entre el 0,1 y el 6% en masa de metal de transición por masa de catalizador soportado.

10 18. El procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado donde el disolvente se elimina del producto de reacción obtenido en la etapa (f) mediante una técnica seleccionada entre evaporación con flujo de gas nitrógeno, sedimentación/sifonación, evaporación por presión reducida o evaporación por calentamiento, utilizadas de forma aislada o en combinación.

15 19. Uso del catalizador metalloceno soportado según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado donde se utiliza en un proceso de copolimerización de etileno con alfa-olefinas.

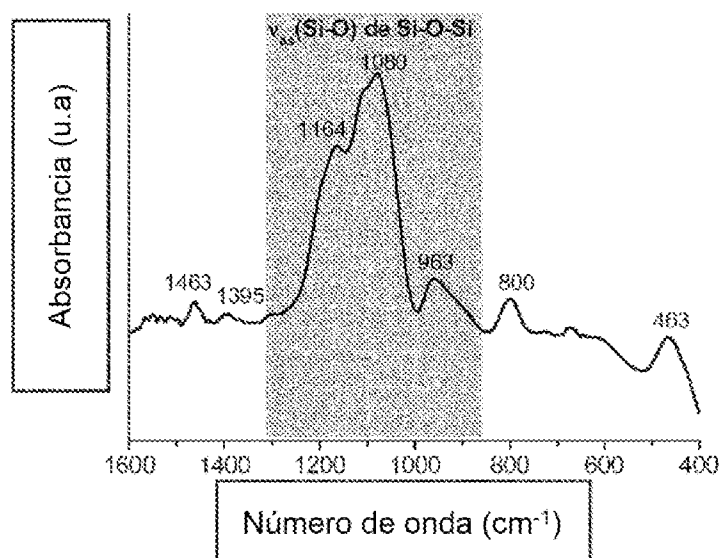


FIG. 1

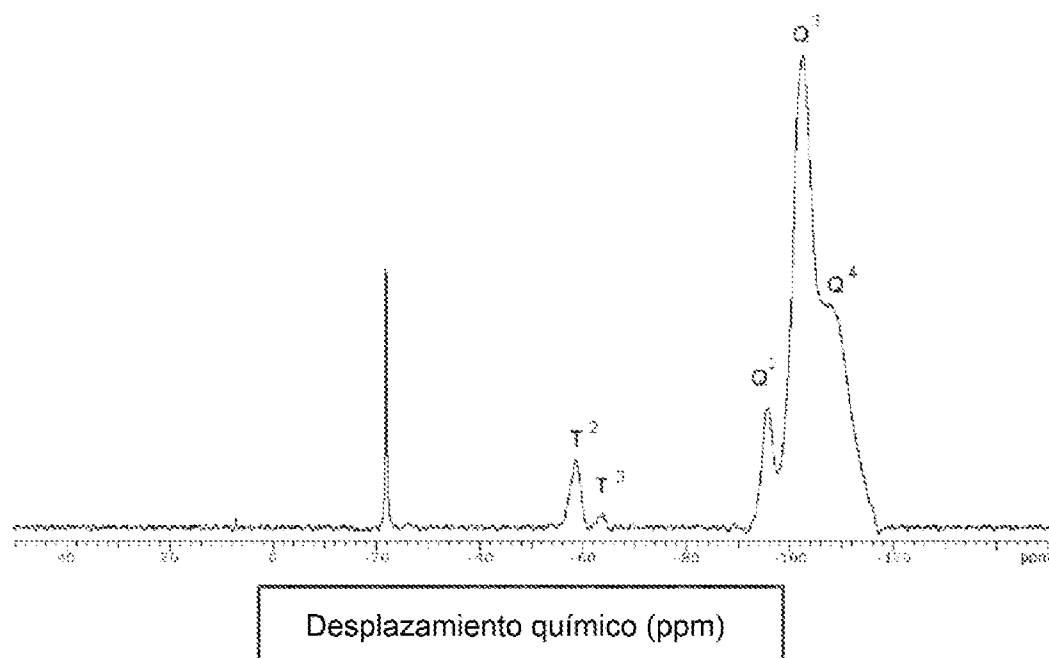


FIG. 2

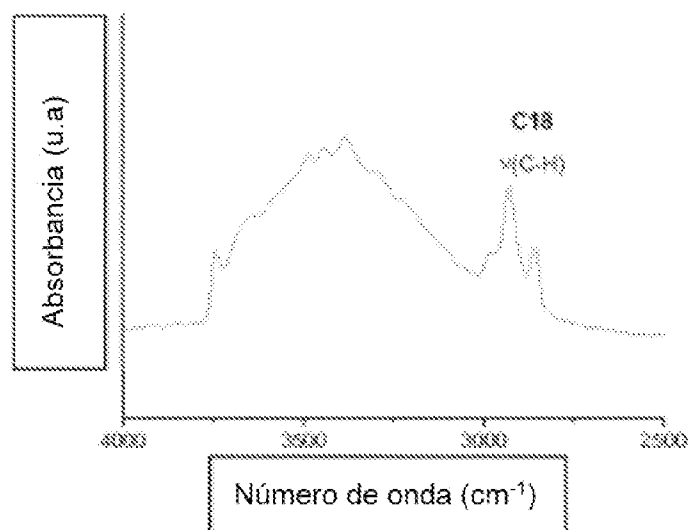
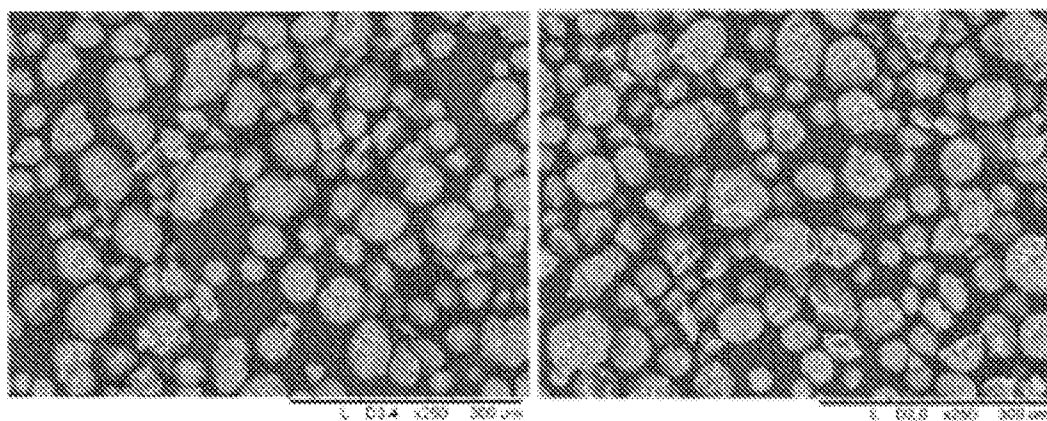


FIG. 3



(a)

(b)

FIG. 4

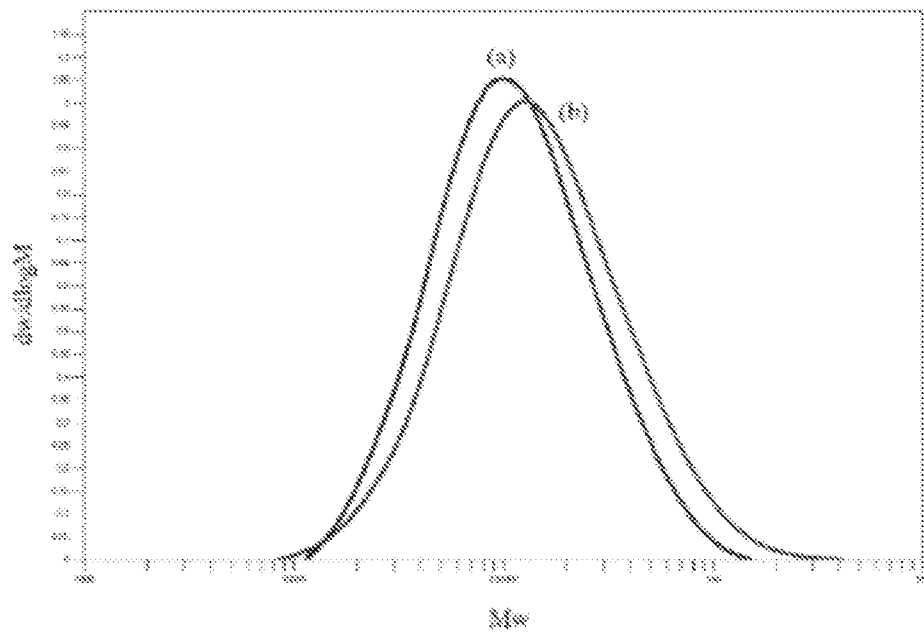


FIG. 5

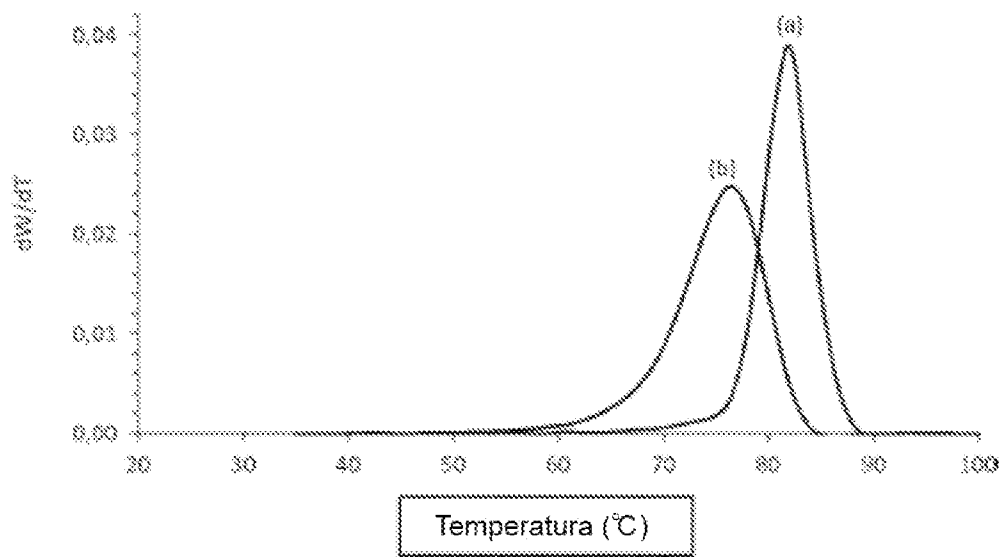


FIG. 6