

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 687**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/70** (2006.01)

**C08F 4/02** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777985 .0**

96 Fecha de presentación: **26.07.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1913034**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2008**

54 Título: **ACTIVACIÓN DE SOPORTES FLUORADOS CON COMPLEJOS NO METALOCENOS A BASE DE HIERRO.**

30 Prioridad:  
**03.08.2005 EP 05291668**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.02.2012**

73 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY  
ZONE INDUSTRIELLE C  
7181 SENEFFE (FELUY), BE y  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (CNRS)**

72 Inventor/es:  
**PRADES, Florian;  
SPITZ, Roger;  
BOISSON, Christophe;  
SIROL, Sabine y  
RAZAVI, Abbas**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 373 687 T3**

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

## DESCRIPCION

Activación de soportes fluorados con complejos no metallocenos a base de hierro

La invención se refiere al campo de la polimerización de olefinas con complejos no metallocenos soportados sobre soporte de activación. Estos catalizadores tienen una vida del catalizador más larga, tal como 30 minutos y mayor, que la de uno que contenga un costoso oxi-compuesto de órgano-aluminio o compuesto de órgano-boro.

Es sabido en la técnica que las mono-1-olefinas, tales como etileno y propileno, pueden polimerizarse con un sistema de catalizador que usa metales de transición tales como titanio, vanadio, cromo, níquel y/o otros metales, tanto no soportados como sobre un soporte tal como alúmina, sílice, óxido de titanio, y otros metales refractarios. Los sistemas de catalizadores de polimerización soportados se usan frecuentemente con un co-catalizador, tal como compuestos de alquil boro y/o compuestos de alquil aluminio y/o compuestos de alquil aluminóxi. Los sistemas de catalizadores órgano-metálicos o sistemas de catalizadores del tipo Ziegler-Natta, usualmente son no soportados y frecuentemente se usan con un co-catalizador, tal como metil aluminóxano. Además del catalizador y del co-catalizador pueden usarse otros componentes.

Igualmente, es bien sabido en la técnica que, mientras que un procedimiento de producción de un no polímero es fácil, los procedimientos de polimerización, de suspensión, o de ciclo, son más comercialmente deseables que otros procedimientos de polimerización, debido a la facilidad de operación. Además, el tipo de procedimiento de polimerización usado puede tener un efecto sobre el polímero resultante. Por ejemplo, altas temperaturas en el reactor pueden dar como consecuencia baja actividad y productividad del catalizador, así como un producto polímero de bajo peso molecular. Igualmente, altas presiones en el reactor pueden disminuir la cantidad de ramificación deseable en el polímero resultante.

La mayoría de los productos polímeros obtenidos usando procedimientos de suspensión, especialmente los productos polímeros obtenidos usando sistemas de catalizadores de cromo soportado, tienen una distribución de peso molecular amplia y, en consecuencia, el producto polímero es muy fácil de transformar en un producto final. Los polímeros obtenidos mediante otros procedimientos, tales como, por ejemplo, procedimientos en solución a alta temperatura y/o alta presión, pueden producir polímeros que tienen una distribución de peso molecular estrecha; estos polímeros pueden ser muy difíciles de transformar en un artículo de fabricación.

Muchos sistemas de catalizadores órgano-metálicos homogéneos tienen baja actividad, alto consumo de co-catalizadores muy costosos del tipo metil aluminóxano (MAO), y pueden producir polímeros de bajo peso molecular con una distribución de peso molecular estrecha. Además, incluso considerando que el MAO puede ser útil o incluso necesario para producir un polímero con características deseadas, un exceso de MAO puede dar como resultado una disminución en la actividad del sistema de catalizador. Adicionalmente, estos tipos de sistemas de catalizadores homogéneos se usan preferiblemente únicamente en procedimientos de polimerización en solución o en fase gaseosa.

El Documento US-A-5.852.145, divulga procedimientos de polimerización para olefinas que usan sistemas de catalizadores que contienen un complejo de níquel o paladio alfa-diimina, un compuesto de hidrocarbilación que contiene metal, y un ácido de Lewis seleccionado. El compuesto de hidrocarbilación que contiene metal se definió como un compuesto que podría transferir un grupo hidrocarbilo a un compuesto de níquel o paladio. La patente divulga que los agentes de alquilación útiles (definidos como una forma de compuesto de hidrocarbilación que contienen un metal) podrían representarse mediante las fórmulas  $MX_2R_n^{\ominus}$  o  $[Al(O)R^{11}]_q$ , las cuales incluyen compuestos de alquil aluminio y alquil cinc con o sin grupos halógenos, así como alquil aluminóxanos. En dicha patente, a los ácidos de Lewis seleccionados se les denominan como compuesto (II) y adicionalmente se especificó que, cuando el compuesto de hidrocarbilación no era un compuesto de alquil aluminio que contenía uno o más átomos de halógeno unidos a un átomo de aluminio o un alquil aluminio, el compuesto (II) era obligatorio.

El Documento US-A-6.583.235 divulga el uso de aluminofosfato en sistemas de catalizadores que comprenden catalizadores de níquel y paladio y co-catalizadores alquil metal.

El Documento DE-A-19959251 divulga sistemas de catalizadores activos a base de complejos de metales de los grupos 8, 9, 10.

Los complejos diimina dihaluro de níquel adecuados para la homo- o copolimerización de etileno se divulgan en el Documento EP-A-884331.

El Documento US-A-4.716.208 divulga igualmente una amplia variedad de complejos de metales de transición lejanos que son adecuados para la polimerización de olefinas y más particularmente, Ittel y otros (Ittel, S.D., Johnson, L.K. y Brookhart, M.; en Chem. Rev., vol. 100, pag. 1169, (2000)), divulga catalizadores de metales de transición lejanos que pueden usarse en la homo- y copolimerización de etileno.

Todos estos componentes de catalizadores tienen la desventaja que deben usarse con agentes de activación, más preferiblemente con aluminóxano, con el fin de llegar a ser adecuados para la polimerización de olefinas.

La Patente EP 1238989 divulga catalizadores de polimerización y un procedimiento para la producción de un catalizador de olefinas, los cuales no contienen un oxi-compuesto de órgano-aluminio ni un compuesto de órgano-boro. Estos catalizadores tienen actividad de polimerización superior sin el costoso oxi-compuesto de órgano-aluminio o compuesto de órgano-boro y el cual tiene una actividad superior durante una larga vida del catalizador. El catalizador de polimerización de olefina comprende:

(A) un compuesto de metal de transición o compuesto lantanoide que contiene dos o más átomos seleccionados entre el grupo que consiste en boro, nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y selenio, denominado en esta patente complejos no metallocenos;

(B) un ácido de Lewis que pudiera tener compuestos de unión iónica con una estructura cristalina en capas de un tipo  $CdCl_2$  tal como  $MgCl_2$ -aluminio, se excluye de la lista de metales, arcilla-minerales de arcilla, o compuestos en capas de intercambio de iones, o heteropoli compuestos, o compuestos lantanoides halogenados;

(C) un compuesto que contiene oxígeno o un compuesto que contiene nitrógeno;

(D) un compuesto de inactivación que es capaz de reaccionar con el compuesto que contiene oxígeno o el compuesto que contiene nitrógeno para hacer que el compuesto que contiene oxígeno o el compuesto que contienen nitrógeno (C) sea inactivo al compuesto (A).

Es sabido cómo usar soportes de activación con componentes de catalizadores de metalloceno tal como se divulga, por ejemplo, en la Patente FR-2.769.245, con o sin el costoso oxi-compuesto de órgano-aluminio.

Por ello, existe una necesidad de preparar sistemas de catalizadores activos a base de complejos de metales de transición que no requieran aluminóxano y sean sencillos de preparar.

Es un objetivo de la presente invención el preparar un sistema de catalizador activo producido o bien con complejos no metallocenos tal como se han descrito anteriormente, o bien no metalloceno (II) a (III) descrito en la Patente EP 1.238.989, en el que la etapa de activación dispone de un soporte de activación, el cual contiene un ácido de Lewis de aluminio fluorado en combinación con un agente de alquilación para el compuesto no metloceno.

Otro objetivo de la presente invención es preparar poliolefina conteniendo una buena morfología.

Es un objetivo adicional de la presente invención el proporcionar sistemas de catalizadores que tienen una actividad de tiempo de vida alta compatible con un procedimiento industrial convencional, típicamente de 30 minutos o más.

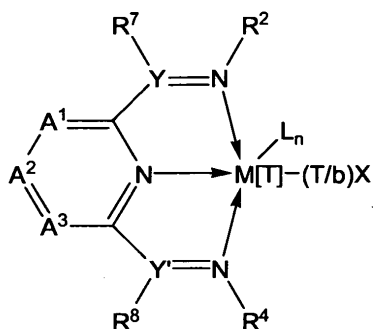
De acuerdo con ello, la presente invención divulga un sistema de catalizador que comprende:

a) un complejo de coordinación no metalloceno que contienen dos o más átomos seleccionados entre el grupo que consiste en boro, nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y selenio, preferiblemente nitrógeno u oxígeno;

b) un soporte de activación que contiene un ácido de Lewis de aluminio fluorado;

c) un compuesto órgano-metálico que tiene al menos un enlace metal-carbono capaz de generar un enlace metal-carbono sobre el complejo no metalloceno.

En una realización preferida de acuerdo con la presente invención, el componente a base de metal puede representarse mediante la fórmula I:



(I)

en la que L es un ligando que contiene heteroátomo; n es un número entero de 1, 2 ó 3;

en la que X representa un átomo o grupo covalentemente o iónicamente unido al metal de transición M;

5 en la que R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> están cada una independientemente seleccionada entre hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido, heterohidrocarbilo sustituido o no sustituido o SiR'<sub>3</sub>, en la que R' está independientemente seleccionada entre hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido, heterohidrocarbilo sustituido o no sustituido y cualquier R' adyacente puede unirse conjuntamente para formar un anillo; en la que M es Fe;

en la que T es el estado de oxidación del metal de transición y b es la valencia del átomo o del grupo X;

en la que Y e Y' están cada una independientemente seleccionada entre C o P(R<sup>3</sup>);

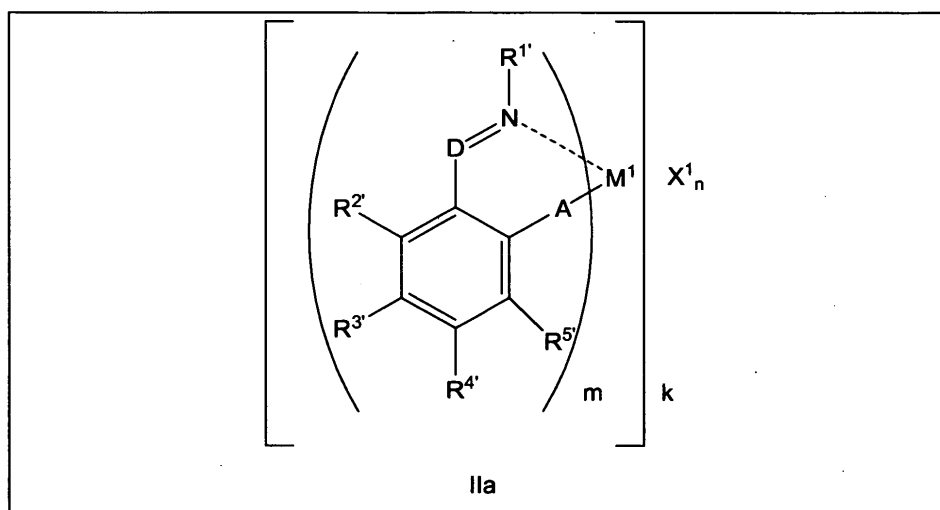
en la que A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> y A<sup>3</sup> son cada una independientemente N, P o CR<sup>9</sup>, con la condición de que al menos una sea CR<sup>9</sup>;

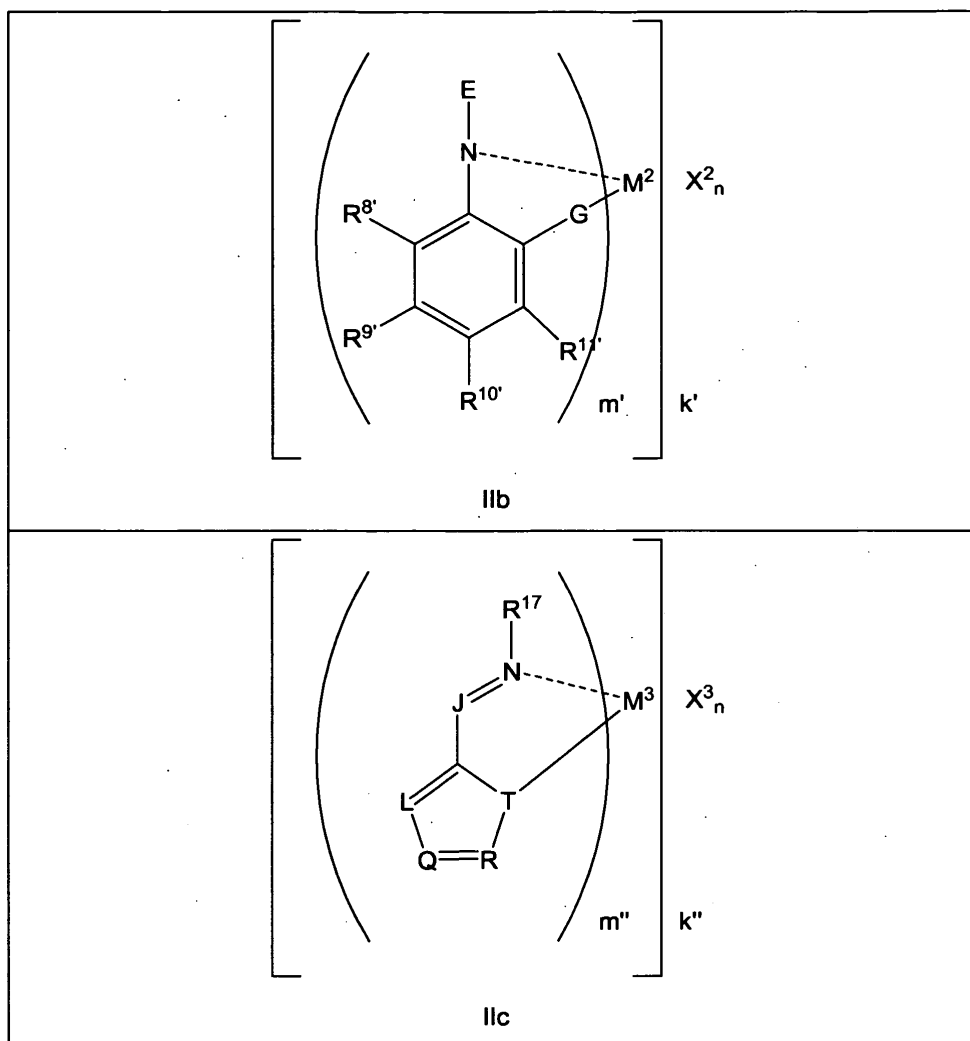
10 en la que R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> están cada una independientemente seleccionada entre hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido, heterohidrocarbilo sustituido o no sustituido o SiR'<sub>3</sub>, en la que R' está independientemente seleccionada entre hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido, heterohidrocarbilo sustituido o no sustituido.

15 Preferiblemente, Y o Y' es C. Preferiblemente A<sup>1</sup> a A<sup>3</sup> son cada una independientemente CR<sup>9</sup>, o A<sup>1</sup> y A<sup>3</sup> son ambas N y A<sup>2</sup> es CR<sup>9</sup>, o una de A<sup>1</sup> o A<sup>3</sup> es N y las otras dos son independientemente CR<sup>9</sup> y más preferiblemente, CR<sup>9</sup> es CH.

20 Preferiblemente, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> están independientemente seleccionadas entre grupos alicíclicos, heterocíclicos o aromáticos sustituidos o no sustituidos tales como, por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 2-metilfenilo, 2-etilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo, 2,3-diisopropilfenilo, 2,4-diisopropilfenilo, 2,6-di-n-butilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2-di-t-butilfenilo, 2,6-difenilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-trifluorometilfenilo, 4-bromo-2,6-dimetilfenilo, 3,5-dicloro-2,6-dietilfenilo, 2,6-bis(2,6-dimetilfenil)fenilo, ciclohexilo, pirolilo, 2,5-dimetilpirolilo y piridinilo.

En otra realización de acuerdo con la presente invención, el complejo no metaloceno puede representarse mediante las fórmulas IIa, IIb o IIc:





n las cuales todos los símbolos están descritos en el Documento EP-A-1238989 desde la página 4, línea 32 hasta la página 9, línea 17, con la restricción de que M es Fe.

5 El complejo de coordinación no metaloceno o una combinación de complejos de coordinación metaloceno y/o no metaloceno es/son depositados sobre y hechos reaccionar con un soporte de activación, en el que dicho soporte de activación se prepara mediante las etapas de:

- a) proporcionar un soporte preparado a partir de uno o más óxidos de mineral porosos;
- b) opcionalmente, calentamiento del soporte bajo gas inerte;
- c) funcionalización del soporte con una solución que contiene un agente de alquilación;
- 10 d) fluoración del soporte con una solución que contiene un agente de fluoración;
- e) recuperación de un soporte fluorado activo.

Opcionalmente, la funcionalización y la fluoración pueden llevarse cabo en una etapa, mediante el suministro de una solución apropiada que contenga un agente de funcionalización y de fluoración.

15 La presente invención se caracteriza por el hecho de que el soporte funcionalizado y fluorado no necesita calentarse y oxidarse con el fin de activar el complejo de hierro. Este no es el caso cuando se necesitan activar metales distintos del hierro.

El óxido de mineral poroso está seleccionado de manera ventajosa entre sílice, alúmina y mezclas de las mismas. Preferiblemente, es sílice.

Las partículas de óxido de mineral poroso tienen preferiblemente al menos una de las características siguientes:

- Incluyen poros que tiene un diámetro que varía desde 7,5 hasta 30 nm;
- tienen una porosidad que varía desde 1 hasta 4 cm<sup>3</sup>/g;
- tienen un área superficial específica que varía desde 100 hasta 1000 m<sup>2</sup>/g; y
- tienen un diámetro promedio que varía desde 1 hasta 100 µm.

5 Antes de ser funcionalizado, el soporte tiene radicales -OH sobre su superficie, en particular desde 0,25 hasta 10, e incluso más preferiblemente desde 0,5 hasta 4 radicales -OH, por nm<sup>2</sup>, que resultan o bien procedentes de un tratamiento térmico bajo gas inerte a una temperatura de desde 100 hasta 1000°C, preferiblemente a una temperatura de desde 120 a 800°C y más preferiblemente a una temperatura de desde 140 hasta 700°C, durante al menos 60 minutos, o bien procedentes de un tratamiento químico. Después de haberse funcionalizado, dicho soporte tiene tantos como al menos sitios de ácido de Lewis de aluminio y/o magnesio parcialmente fluorados por nm<sup>2</sup>.

10 El soporte puede ser de distintos tipos. Dependiendo de su naturaleza, su estado de hidratación y su capacidad para retener agua, pueden experimentar tratamientos de deshidratación de mayor o menor intensidad, dependiendo del contenido superficial deseado de radicales -OH.

15 Los expertos en la técnica pueden determinar, mediante ensayos rutinarios, el tratamiento de deshidratación que debería aplicarse al soporte que hayan elegido, dependiendo del contenido superficial deseado de radicales -OH.

20 Más preferiblemente, el soporte de partida está hecho de sílice. Típicamente, la sílice puede calentarse entre 100 y 1000°C, preferiblemente entre 120 y 800°C, más preferiblemente entre 140 y 700°C bajo una atmósfera de gas inerte, tal como, por ejemplo, bajo nitrógeno o argón, a presión atmosférica o bajo vacío de aproximadamente 1x10<sup>3</sup> kPa, durante al menos 60 minutos. Para dicho tratamiento térmico, la sílice puede mezclarse, por ejemplo, con NH<sub>4</sub>Cl con el fin de acelerar la deshidratación.

Como alternativa, el tratamiento térmico puede llevarse a cabo a una temperatura de desde 100 hasta 450°C, en combinación con un tratamiento de silanización. Esto da como resultado unas especies obtenidas a partir de silicio que ha sido injertado sobre la superficie del soporte, haciendo, de esta forma, que dicha superficie sea más hidrófoba.

25 El silano puede ser, por ejemplo, un alcoxitrialquilsilano, tal como, por ejemplo, metoxitrimetilsilano, o un trialquiloclorosilano, tal como, por ejemplo, trimetilclorosilano o trietilclorosilano. Este típicamente se aplica sobre el soporte mediante la formación de una suspensión de este soporte en una solución de silano orgánica, teniendo dicha solución de silano una concentración de entre 0,1 y 10 mol por mol de radicales OH sobre el soporte. El disolvente para esta solución puede seleccionarse entre hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados, tales como hexano o heptano, hidrocarburos alicíclicos, opcionalmente substituidos, tal como ciclohexano, e hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, benceno o xileno. El tratamiento del soporte mediante la solución de silano se lleva cabo, generalmente, bajo agitación a una temperatura de desde 50 hasta 150°C, durante 1 a 48 horas.

Después de la silanización, se elimina el disolvente, por ejemplo, mediante sifonado o filtración y, a continuación, el soporte se lava intensamente, usando, por ejemplo, 0,3 litros de disolvente por gramo de soporte.

35 El contenido de radical -OH de la superficie del soporte puede ensayarse usando técnicas conocidas, tales como, por ejemplo, mediante la reacción de un compuesto de órgano-magnesio tal como CH<sub>3</sub>MgI con el soporte y midiendo la cantidad de metano desprendido, tal como se describe en McDaniel (McDaniel, M.P., en J. Catal., vol. 67, pág. 71, (1981)) o mediante la reacción de trietilaluminio con el soporte y midiendo la cantidad de etano desprendido, tal como se describe por Gachard-Pasquet (Thesis of Veronique Grachard-Pasquet, Université Claude Bernard, Lyon 1, Francia, págs. 221-224, (1985)).

40 En una primera realización de acuerdo con la presente invención, la funcionalización y fluoración se llevan a cabo como dos etapas separadas. A continuación, los soportes de activación se forman mediante la reacción de los radicales -OH portados por las partículas base del soporte con al menos un agente de funcionalización. En la presente invención, puede usarse cualquier agente de funcionalización o mezcla de los mismos descritos en la Patente FR-2.769.245, desde la página 5, línea 9 hasta la página 6, línea 11.

45 En una realización preferida de la presente invención, la etapa de funcionalización se lleva a cabo mediante el tratamiento de una suspensión de las partículas de soporte en un medio disolvente que contiene el agente de funcionalización a una temperatura que varía desde -150 hasta +150°C durante un período de tiempo que varía desde 1 minutos hasta 12 horas y, a continuación, mediante la recuperación de las partículas injertadas después de lavado. El disolvente está seleccionado, preferiblemente, entre hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos. Preferiblemente, el tratamiento se lleva a cabo a una temperatura de desde 30 hasta 100°C durante un período de tiempo de desde 1 hasta 3 horas. Preferiblemente, la concentración del agente de funcionalización es desde 0,5 hasta 20 mmol por g de partículas de soporte.

A continuación, el soporte funcionalizado se trata con un agente de fluoración el cual reemplaza parcialmente los radicales del agente de funcionalización con flúor. A continuación, las partículas del soporte funcionalizado pueden ponerse en contacto con ácido fluorhídrico gaseoso con el fin de llevar a cabo el tratamiento de fluoración. Esta etapa de puesta en contacto se lleva a cabo durante un período de tiempo que varía desde 1 minuto hasta 24 horas, a una temperatura de desde 20 hasta 800°C. Como alternativa, el ácido fluorhídrico puede reemplazarse de manera ventajosa por  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  en polvo; el tratamiento fluoración con  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  se lleva a cabo fluidificando suavemente la mezcla de las partículas del soporte y el  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  bajo un gas inerte, tal como argón o nitrógeno, y sometiéndole a un tratamiento térmico a una temperatura de desde 300 hasta 500°C durante un período de tiempo de desde 1 hasta 10 horas. Para el tratamiento de fluoración, se usa una cantidad de flúor de desde 1 hasta 10% en peso, en base al peso total del soporte. La cantidad mínima preferida de flúor es del 3% en peso. La cantidad máxima preferida es del 7% en peso, más preferiblemente 6% en peso, lo más preferiblemente 5% en peso.

En una segunda realización de acuerdo con la presente invención, la etapa de fluoración se suprime y el soporte se trata con un compuesto que comprende al menos un aluminio, un flúor y un grupo orgánico, opcionalmente en combinación con uno o más compuestos seleccionados entre  $\text{M}''\text{F}$ ,  $\text{M}''\text{R}^{\text{P}}$ ,  $\text{M}'\text{F}_2$ ,  $\text{M}'\text{R}^{\text{P}}\text{F}$ , o  $\text{M}'\text{R}^{\text{P}}_2$ , en los que  $\text{M}''$  es un metal del grupo 1,  $\text{M}'$  es un metal del grupo 2 y  $\text{R}^{\text{P}}$  es un alquilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono. El grupo orgánico es, preferiblemente, un hidrocarbilo y más preferiblemente un alquilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono. Preferiblemente, el agente de funcionalización y fluoración es de la fórmula III:



en la que los grupos  $\text{R}'$ , pueden ser el mismo o diferente y son grupos alquilo que tienen desde 1 hasta 20 átomos de carbono. Preferiblemente,  $\text{R}$  es metilo, etilo, butilo y hexilo, y más preferiblemente los grupos  $\text{R}'$  son el mismo. El compuesto el más preferido de fórmula (III) es fluoruro de dietil aluminio. El alquilaluminio fluorado puede obtenerse tal como ha sido descrito por H. Roesky, en la revista *Journal of Fluorinated Chemistry*, vol. 122, pág. 125, (2003).

El agente de funcionalización puede usarse solo o en combinación con uno o más grupos seleccionados entre  $\text{M}''\text{F}$ ,  $\text{M}''\text{R}^{\text{P}}$ ,  $\text{M}'\text{F}_2$ ,  $\text{M}'\text{R}^{\text{P}}\text{F}$ , o  $\text{M}'\text{R}^{\text{P}}_2$ , en los que  $\text{M}''$  es un metal del grupo 1, preferiblemente Na,  $\text{M}'$  es un metal del grupo 2, preferiblemente Mg y  $\text{R}^{\text{P}}$  es un alquilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono.

El complejo de coordinación no metaloceno tal como se describe en una cualquiera de la fórmula I o las fórmulas IIa, IIb o IIc, o una combinación de las mismas, se impregna sobre y hace reaccionar con el soporte de activación.

La naturaleza, el tamaño y la posición de los sustituyentes determinan la estructura del polímero; por ello, se seleccionan de acuerdo con las propiedades y estructura deseada del polímero resultante. El polímero obtenido puede ser isotáctico o sindiotáctico, dependiendo de la naturaleza y posición de los sustituyentes.

En la presente invención, debe llevarse a cabo una etapa de alquilación con un compuesto órgano-metálico que sea capaz de alquilar el complejo sin activarlo. El agente de alquilación es un compuesto órgano-metálico o una mezcla del mismo que sea capaz de transformar un enlace de un metal-grupo L en un enlace metal-carbono o un enlace metal-hidrógeno. Este puede seleccionarse a partir de un derivado alquilado de Al, Li o Mg o Zn. Preferiblemente, está seleccionado a partir de un derivado alquilado de aluminio de fórmula (IV):



en la que los grupos  $\text{R}^{\text{m}}$ , pueden ser el mismo o diferente, y son un alquilo sustituido o no sustituido, que contienen desde 1 hasta 12 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, etilo, isobutilo, n-hexilo y n-octilo,  $\text{X}'$  es un halógeno o hidrógeno y  $n$  es un número entero de desde 1 hasta 3, con la restricción de que al menos uno grupo  $\text{R}^{\text{m}}$  es un alquilo. Igualmente, este puede ser cualquier compuesto órgano-metálico capaz de crear un enlace metal-carbono, siempre y cuando que no interfiera con la actividad del sistema catalítico final.

Preferiblemente, el agente de alquilación es un alquil aluminio, y más preferiblemente es triisobutilaluminio (TIBAL) o trietilaluminio (TEAL).

Como una alternativa, el agente de alquilación es dietil cinc.

Para preparar un sistema de catalizador activo, se agregan, en cualquier orden, el soporte funcionalizado de activación, el agente de alquilación y el complejo no metaloceno.

En una realización de acuerdo con la presente invención, el agente de alquilación se agrega primero al soporte funcionalizado de activación. A continuación, el complejo no metaloceno se disuelve en un disolvente aromático y se agrega al soporte tratado.

En otra realización de acuerdo con la presente invención, el agente de alquilación se mezcla con el complejo no metaloceno y la mezcla se agrega al soporte de activación.

La cantidad de agente de alquilación es variable y la relación Al/M es desde 1 hasta 10.000. La cantidad de soporte de activación es desde 0,01 hasta 2000 mg de soporte por micromol de complejo no metaloceno a base de hierro.

Los monómeros que pueden usarse en la presente invención son alfa-olefinas o etileno, preferiblemente etileno y propileno.

- 5 Las condiciones de polimerización no están particularmente limitadas y dependen del monómero y del complejo de metal de transición lejano. La temperatura de polimerización es típicamente de desde 0 hasta 120°C y la presión definida como la presión del monómero puede ser desde la atmosférica hasta de 10000 kPa, preferiblemente entre 300 y 5000 kPa.

Puede agregarse hidrógeno al sistema con el fin de controlar la longitud de cadena.

Cuando se compara con la polimerización homogénea, el sistema de catalizador de la presente invención tiene la gran ventaja de dejar el reactor limpio.

- 10 Otra ventaja de la presente invención es un tiempo de vida del catalizador superior al de un costoso oxi-compuesto de órgano-aluminio o compuesto de órgano-boro.

### Ejemplos

- 15 Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo argón y con las técnicas de Schlenk clásicas. Los disolventes de heptano y tolueno se secaron sobre un tamiz molecular de 0,3 nm. El peso molecular promedio en número  $M_n$ , el peso molecular promedio en peso  $M_w$ , el índice de polidispersidad  $M_w/M_n$  se determinaron todos ellos mediante Cromatografía de exclusión estérica (SFC) con disolvente de triclorobenceno (TCB) a 135°C, con escalado de poliestireno y con coeficientes de Mark-Houwink para polietileno de  $K=5,25 \times 10^{-4}$  y  $\alpha=0,76$ .

Las temperaturas de fusión se midieron mediante el procedimiento de Calorimetría de escaneado diferencial (DSC) y la densidad se midió siguiendo el procedimiento de ensayo normalizado de ASTM 1505 a una temperatura de 23°C.

- 20 Las morfologías del polímero se determinaron o bien mediante análisis granulométrico si se produjo suficiente cantidad de polímero, o bien con un microscopio electrónico en caso contrario.

### Ejemplo 1

#### Síntesis de soporte S1

La sílice de partida fue una sílice Grace Davidson® tipo 332 con las características siguientes:

- 25
- tamaño de partícula media = 70  $\mu\text{m}$
  - área específica media = 300  $\text{m}^2/\text{g}$
  - volumen del poro = 1,65  $\text{mUg}$
  - densidad aparente = 0,35  $\text{g}/\text{cm}^3$

#### Etapa A

- 30 Se calentaron 5 g de la sílice bajo vacío dinámico ( $1 \times 10^{-3}$  kPas) de acuerdo con el esquema de temperatura siguiente:

- desde 30°C hasta 100°C en una hora;
- desde 100°C hasta 130°C en 30 minutos;
- desde 130°C hasta 450°C en una hora;

- 35 - mantenimiento a 450°C durante cuatro horas.

La sílice resultante tenía una cantidad de silanol superficial de 1,3 mmol/g.

#### Etapa B

- 40 En un matraz de tres bocas de 250  $\text{cm}^3$  provisto con un agitador mecánico, se suspendieron 2,32 g de la sílice calentada en 100 ml de heptano anhidro. Dicha suspensión se trató con 15 ml de una solución 0,6 M en tolueno de fluoruro de dietilaluminio (DEAF), o 3 equivalentes con respecto al silanol, durante un período de tiempo de una hora, a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). A continuación, se agregaron 100 ml de tolueno y la solución se mantuvo bajo agitación durante un período de tiempo de 10 minutos. A continuación, la suspensión se decantó para recuperar el sobrenadante. El producto se lavó tres veces con 30 ml de heptano. A continuación, el soporte impregnado se secó bajo vacío ( $1 \times 10^{-3}$  kPa) durante un período de tiempo de una hora.

El análisis elemental del soporte tratado mediante espectroscopia de emisión atómica (Plasma acoplado de manera inductiva), proporcionó 4,56% de Al y 2,21% de F.

### Ejemplo 2

#### Síntesis del complejo de 2,6-bis[1,2,6-bis(isopropil)fenil]imido)etil]piridina dicloruro de Fe(II) C1

- 5 El ligando 2,6-bis[1,2,6-bis(isopropil)fenil]imido)etil]piridina se preparó siguiendo el procedimiento divulgado en Gibson (Gibson, V.C., en *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, pág. 8728, (1999)).

El análisis elemental de (C<sub>33</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>) proporcionó los resultados siguientes:

- predicho: %C = 82,32; %H = 8,94; %N = 8,73.
- medido: %C = 82,11; %H = 8,91; %N = 8,69.

- 10 RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ 8,52 (d, 2H, <sup>3</sup>J(HH) = 7,8 Hz, Py-H<sub>m</sub>), 7,94 (t, 1H, Py-H<sub>p</sub>), 7,1 (m, 6H, Ar-H), 2,78 (sept, 4H, <sup>3</sup>J(HH) = 5,6 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 2,28 (s, 6H, N=CMe), 1,18 (d, 24H, CHMe<sub>2</sub>).

El complejo azul de 2,6-bis[1,2,6-bis(isopropil)fenil]imido)etil]piridina dicloruro de Fe(II), preparado a partir del ligando anterior, se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito igualmente en Gibson.

- 15 El análisis elemental de (C<sub>33</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>FeCl<sub>2</sub>) proporcionó los resultados siguientes:

- predicho: %C = 64,19; %H = 7,18; %N = 6,8.
- medido: %C = 64,19; %H = 6,9; %N = 6,7.

### Ejemplo 3 (Ejemplo de referencia)

#### Activación del complejo C1 con MAO

- 20 En un matraz de 1 litro, acondicionado bajo argón, se agregaron a 300 ml de heptano, 1,17 ml de solución de MAO (Albemarle, 10% en peso en tolueno). Mediante una jeringuilla, se introdujeron en el matraz 5 ml de una suspensión del complejo C1, (1,046 M en tolueno), correspondientes a 15 μmol/l y una relación Al/Fe de 333.

- 25 El medio de color amarillo se mantuvo bajo agitación manual durante un período de tiempo de 5 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y, a continuación, se introdujo mediante una jeringuilla dentro de un reactor tipo Büchi de 500 ml.

La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 50°C bajo una presión de etileno de 300 kPa y durante un período de tiempo de 25 minutos.

El polímero se filtró, se lavó con metanol y se secó bajo vacío. Se obtuvieron 24,29 g de polímero correspondientes a una actividad de 1,1×10<sup>7</sup> g/molFe/hora y que tenía las características siguientes:

- 30
- Mw = 250.000
  - D = 27,1
  - Tm = 137,3°C
  - Cristalinidad = 46%
  - Sin morfología.

### 35 Ejemplo 4

#### Activación del complejo C1 con soporte S1 y TlIBAL

En un matraz de 50 ml, acondicionado bajo argón, se agregaron 0,52 ml de TIBAL (solución 1 M en heptano) a 2 ml de suspensión de complejo azul C1 ([Fe] = solución 2,669 M en tolueno); la solución se volvió inmediatamente de color amarillo.

- 40 En un matraz de 50 ml, acondicionado bajo argón, se pesaron 194 mg de soporte S1 y se agregaron 1,57 ml de la solución de color amarillo de complejo C1/TIBAL. El soporte se volvió de color amarillo y la solución remanente se volvió incolora.

En un matraz de 1 litro, acondicionado bajo argón, a 333 ml de heptano, se agregó la suspensión completa de soporte S1 impregnado con la solución de complejo C1/TIBAL. El sobrenadante se volvió incoloro y se mantuvo incoloro durante la polimerización.

5 El medio se mantuvo bajo agitación manual durante un período de tiempo de 5 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y, a continuación, se introdujo mediante una jeringuilla dentro de un reactor tipo Büchi de 500 ml.

La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 50°C bajo una presión de etileno de 300 kPa y durante un período de tiempo de 60 minutos.

10 El polímero se filtró, se lavó con metanol y se secó bajo vacío. Se obtuvieron 1,02 g de polímero correspondientes a una actividad de 5 g/g<sub>soporte</sub> y que tenía las características siguientes:

- Mw = 837.000
- D = 18,7
- Tm = 137,2°C
- Cristalinidad = 46%

15 - Morfología.

En conclusión, en todos los ejemplos de acuerdo con la presente invención, el sistema de catalizador tenía un tiempo de vida de catalizador superior que uno conteniendo el costoso oxi-compuesto de órgano-aluminio o compuesto de órgano-boro descrito en el Ejemplo 3 y los polímeros producidos tenían una morfología excelente. El tiempo de vida de los sistemas presentes es superior a 30 minutos.

20

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un sistema de catalizador soportado activo que comprende las etapas de:

a) preparación de un soporte de activación;

5 b) reacción de un complejo de coordinación no metaloceno a base de hierro con el soporte de activación;

c) adición de un compuesto órgano-metálico que tiene al menos un enlace metal-carbono;

en el que el soporte de activación se prepara mediante las etapas de:

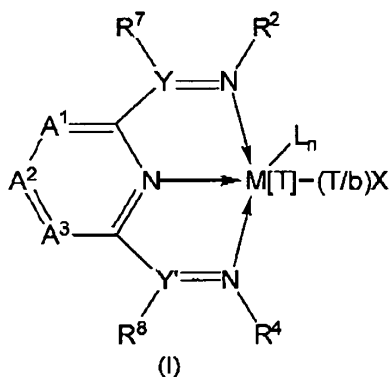
-proporcionar un soporte preparado a partir de uno o más óxidos de mineral poroso;

-opcionalmente, calentamiento del soporte bajo gas inerte;

10 -funcionalización del soporte con una solución que contiene un agente de alquilación;

-recuperación de un soporte fluorado;

y en el que el complejo de coordinación no metaloceno con base de hierro es de la fórmula I



15 en la que X representa un átomo o grupo covalentemente o iónicamente unido al hierro; en la que L es un ligando que contiene heteroátomo;

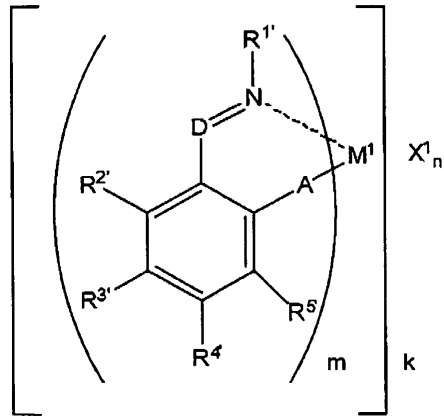
en la que n es un número entero desde 1 hasta 3;

en la que T es el estado de oxidación del metal de transición y b es la valencia del átomo o del grupo X;

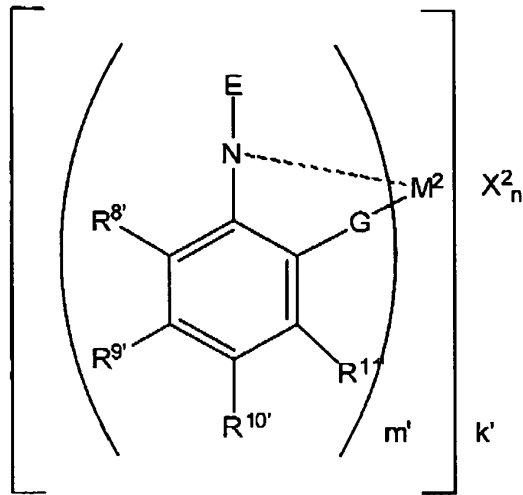
20 en la que R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> están cada una independientemente seleccionada entre hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido, heterohidrocarbilo sustituido o no sustituido o SiR<sub>3</sub>, en la que R<sup>1</sup> está independientemente seleccionada entre hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido, heterohidrocarbilo sustituido o no sustituido y cualquier R<sup>1</sup> adyacente puede unirse conjuntamente para formar un anillo; en la que Y e Y' están cada una independientemente seleccionada entre C o P(R<sup>3</sup>);

en la que A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> y A<sup>3</sup> son cada una independientemente N, P o CR<sup>9</sup>, con la condición de que al menos una sea CR<sup>9</sup>;

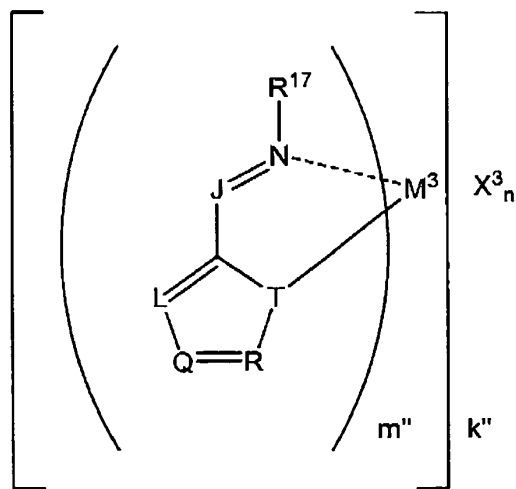
25 en la que R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> están cada una independientemente seleccionada entre hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido, heterohidrocarbilo sustituido o no sustituido o SiR<sub>3</sub>, en la que R<sup>1</sup> está independientemente seleccionada entre hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido, heterohidrocarbilo sustituido o no sustituido, o un complejo de fórmula IIa, IIb o IIc



IIa



IIb



IIc

en la que todos los símbolos son tal como se han descrito en el Documento EP-A-1238989 desde la página 4, línea 32, hasta la página 9, línea 17, con la restricción de que M es hierro.

estando caracterizado dicho sistema de catalizador soportado activo porque no requiere ningún aluminóxano como agente de activación.

- 5     **2.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que Y y/o Y' es C.
- 3.** El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> están cada una independientemente seleccionada entre grupos alicíclicos, heterocíclicos o aromáticos sustituidos o no sustituidos.
- 4.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las etapas de funcionalización y fluoración se llevan a cabo en una etapa con un agente que contiene al menos un aluminio, un flúor y un grupo orgánico.
- 10    **5.** El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el agente de funcionalización es Al(R)<sub>2</sub>F, en el que los grupos R' pueden ser el mismo o diferente y son grupos alquilo que tienen desde 1 hasta 20 átomos de carbono.
- 6.** El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto órgano-metálico es alquil aluminio.
- 15    **7.** Un sistema de catalizador a base de hierro activo obtenible mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 8.** Un procedimiento para la homo- o copolimerización de olefinas que comprende las etapas de:
- a) proporcionar el sistema de catalizador soportado activo de la reivindicación 7;
- b) inyección de un monómero y opcionalmente comonómero(s) en la zona de reacción;
- c) mantenimiento bajo condiciones de polimerización;
- 20    d) recuperación de un polímero.
- 9.** El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el monómero es etileno o propileno.
- 10.** Uso del sistema de catalizador soportado activo de la reivindicación 7 para el mantenimiento de un tiempo de vida catalítico mayor de 30 minutos.