



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 334**

51 Int. Cl.:
C08F 4/608 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03776879 .3**
96 Fecha de presentación : **03.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1569968**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Preparación de composiciones catalizadoras que tienen actividad mejorada.**

30 Prioridad: **04.11.2002 DE 102 51 491**
27.11.2002 US 429495 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2010

73 Titular/es: **Basell Polyolefine GmbH**
Brühler Strasse 60
50389 Wesseling, DE

72 Inventor/es: **Roland, Kratzer**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 341 334 T3

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

DESCRIPCIÓN

Preparación de composiciones catalizadoras que tienen actividad mejorada.

5 La presente invención se relaciona con un proceso para preparar una composición catalizadora para polimerización de olefinas, en el cual se prepara un catalizador sólido en una primera etapa poniendo en contacto entre sí al menos un soporte, al menos un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo funcional que contiene hidrógeno activo, al menos un compuesto organometálico y al menos un compuesto orgánico con metal de transición, este catalizador sólido es luego puesto en contacto con al menos un compuesto orgánico de aluminio en una segunda etapa y posteriormente se usa la mezcla para la polimerización sin una elaboración adicional. La invención se relaciona además con sistemas catalizadores para la polimerización de olefinas que contienen a tales composiciones catalizadoras, su uso para la polimerización de olefinas y un proceso para la polimerización de olefinas.

15 Los compuestos orgánicos con metal de transición tales como complejos de metalloceno son de gran interés como catalizadores para polimerización de olefinas ya que ellos hacen posible la síntesis de poliolefinas que no pueden ser obtenidas utilizando catalizadores convencionales de Ziegler-Natta. Por ejemplo, tales catalizadores de un solo sitio conducen a polímeros que tienen una distribución estrecha de masa molar y una incorporación uniforme de comonomeros. Para que estos puedan ser utilizados exitosamente en procesos de polimerización en fase gaseosa o en suspensión, a menudo es conveniente utilizar los metallocenos en la forma de un sólido, es decir para aplicar éstos a un soporte sólido. Además, los catalizadores soportados deben mostrar una alta productividad y conducir a polímeros que tienen una buena morfología.

25 Para que compuestos orgánicos con metal de transición tales como los complejos de metalloceno sean activos como catalizadores para polimerización de olefinas, es necesario que ellos sean reactivos con compuestos adicionales que sirven como cocatalizadores. Una clase frecuentemente utilizada de cocatalizadores consiste de aluminóxanos tales como metil-aluminóxano (MAO). Sin embargo, estos tienen la desventaja de que tienen que ser utilizados en un gran exceso. Además, los compuestos que convierten los compuestos orgánicos con metal de transición en complejos catiónicos pueden ser utilizados también como cocatalizadores, y estos pueden ser utilizados en proporciones estequiométricas o virtualmente estequiométricas.

30 WO 99/40129, WO 00/62928 y WO 01/47635 describen, por ejemplo, sistemas catalizadores que pueden obtenerse aportando un apoyo, un compuesto orgánico que tiene un grupo funcional que contiene hidrógeno activo, un compuesto organometálico y un compuesto orgánico con metal de transición en contacto entre sí. Los sistemas catalizadores muestran una actividad relativamente alta de polimerización y conducen a polímeros que tienen una buena morfología de polímero.

40 EP-A 1 153 938 describe sistemas catalizadores en los cuales se prepara primero un soporte modificado por medio de partículas reactivas como soporte con un compuesto organometálico y un compuesto orgánico que tiene grupos funcionales que contienen hidrógeno activo o una base de Lewis. El soporte modificado es luego puesto en contacto con un compuesto orgánico con metal de transición y un compuesto organometálico adicional.

Sin embargo, existe la necesidad de lograr un incremento mayor en la actividad del sistema catalizador utilizando los mismos materiales de partida aunque manteniendo una buena morfología de los polímeros.

45 Un objetivo de la presente invención es encontrar un proceso para preparar una composición catalizadora para polimerización de olefinas que haga posible obtener sistemas catalizadores que tengan una mayor actividad de polimerización sin conducir a inconvenientes con respecto a la morfología del polímero.

50 Hemos encontrado que se logra este objetivo por medio de un proceso para preparar una composición catalizadora para polimerización de olefina, que comprende la preparación de un catalizador sólido en una primera etapa poniendo

A) al menos un soporte,

B) al menos un compuesto orgánico de fórmula (II)



60 donde

A es un átomo del grupo principal 13 de la Tabla Periódica o un grupo parcialmente halogenado o perhalogenado alquilo C₁-C₂₀ o arilo C₆-C₄₀,

65 R⁴ son idénticos o diferentes y son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, haloarilo C₆-C₂₀, ariloxi C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₄₀, haloarilalquilo C₇-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o haloalquilarilo C₇-C₄₀ o un grupo OSiR₃⁵, donde

ES 2 341 334 T3

R⁵ son idénticos o diferentes y son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, haloarilo C₆-C₂₀, ariloxi C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₄₀, haloarilalquilo C₇-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o haloalquilarilo C₇-C₄₀,

5 y es al menos 1 y

x es un entero de 0 a 41,

C) al menos un compuesto organometálico y

10 D) al menos un compuesto orgánico con metal de transición

en contacto entre sí, poniendo luego en contacto este catalizador sólido con

15 E) al menos un compuesto de organoaluminio de la fórmula (I)



20 donde

R¹ es alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₅, haloalquilo C₁-C₁₀, haloarilo C₆-C₁₅, arilalquilo C₇-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, alcoxi C₁-C₁₀ o haloalquilarilo C₇-C₄₀, haloarilalquilo C₇-C₄₀ o haloalcoxi C₁-C₁₀ y

25 R² y R³ son idénticos o diferentes y son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₅, haloalquilo C₁-C₁₀, haloarilo C₆-C₁₅, arilalquilo C₇-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, alcoxi C₁-C₁₀ o haloalquilarilo C₇-C₄₀, haloarilalquilo C₇-C₄₀ o haloalcoxi C₁-C₁₀,

30 en una segunda etapa y luego utilizando esta mezcla para la polimerización sin elaboración adicional, en donde el catalizador sólido obtenido poniendo en contacto los componentes A), B), C) y D) entre sí y el compuesto de organoaluminio E) son puestos en contacto entre sí entre -10°C y 80°C durante un período de 0,5 minutos a 10 horas antes de utilizar el producto de reacción para la polimerización, siendo posible utilizar con él

F) al menos una base de Lewis

35 además de los componentes A), B), C) y D) para preparar el catalizador sólido que es puesto en contacto con el compuesto de organoaluminio E).

40 Además, hemos encontrado sistemas catalizadores para la polimerización de olefinas que incluyen tales composiciones catalizadoras, el uso de las composiciones catalizadoras o los sistemas catalizadores para la polimerización de olefinas y un proceso para la polimerización de olefinas.

45 Las composiciones catalizadoras preparadas de acuerdo con la presente invención son adecuadas para la polimerización de olefinas y especialmente para la polimerización de α -olefinas, es decir hidrocarburos que tienen enlaces dobles terminales. Los monómeros adecuados también incluyen compuestos insaturados olefínicamente funcionalizados tales como derivados de éster o amida de ácido acrílico o metacrílico, por ejemplo acrilatos, metacrilatos o acrilonitrilo. Se da preferencia a compuestos olefínicos no polares, incluidas las α -olefinas aril-sustituidas. Las α -olefinas particularmente preferidas son 1-alquenos C₂-C₁₂ lineales o ramificados, en particular 1-alquenos C₂-C₁₀ lineales tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno o 1-alquenos C₂-C₁₀ ramificados tales como 4-metil-1-penteno, dienos conjugados y no conjugados tales como 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno ó 1,7-octadieno o compuestos vinilaromáticos tales como estireno o estireno sustituido.

55 Las olefinas adecuadas también incluyen aquellas en las cuales el doble enlace es parte de una estructura cíclica que puede tener uno o más sistemas de anillo. Son ejemplos ciclopenteno, norborneno, tetraciclododeceno o metilnorborneno o dienos tales como 5-etiliden-2-norborneno, norbornadieno o etilnorbornadieno.

También es posible polimerizar mezclas de dos o más olefinas.

60 Las composiciones catalizadoras de la presente invención son particularmente útiles para la polimerización o copolimerización de etileno o propileno. Como comonómeros en la polimerización de etileno, se da preferencia al uso de α -olefinas C₃-C₈, en particular 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y/o 1-octeno. Los comonómeros preferidos en la polimerización de propileno son etileno y/o 1-buteno.

65 El componente A) utilizado en la preparación del catalizador sólido es un soporte. Se da preferencia a la utilización de soportes finamente divididos que pueden ser cualquier sólido inerte, orgánico o inorgánico. En particular, el componente A) de soporte puede ser un soporte poroso tal como talco, una lámina de silicato, un óxido inorgánico o un polímero en polvo finamente dividido.

ES 2 341 334 T3

Los óxidos inorgánicos adecuados como soporte pueden encontrarse entre los óxidos de elementos de los grupos 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 y 16 de la Tabla Periódica de los Elementos. Se da preferencia a óxidos u óxidos mezclados de los elementos calcio, aluminio, silicio, magnesio o titanio y también las correspondientes mezclas de óxidos. Otros óxidos inorgánicos que pueden ser utilizados solos o en combinación con los soportes de óxido anteriormente mencionados son, por ejemplo, ZrO_2 o B_2O_3 . Los óxidos preferidos son dióxido de silicio, en particular en la forma de un gel de sílice o un sílice pirogénico, y óxido de aluminio. Una mezcla preferida de óxidos es, por ejemplo, hidrotalcita calcinada.

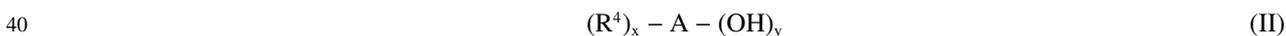
Los materiales de soporte utilizados tienen preferiblemente un área superficial específica en el rango de 10 a 1000 m^2/g , preferiblemente de 50 a 500 m^2/g y en particular de 200 a 400 m^2/g , y un volumen de poro en el rango de 0,1 a 5 ml/g , preferiblemente de 0,5 a 3,5 ml/g y en particular de 0,8 a 3,0 ml/g . El tamaño promedio de partícula de los soportes finamente divididos está generalmente en el rango de 1 a 500 μm , preferiblemente de 5 a 350 μm y en particular de 10 a 100 μm .

El soporte inorgánico puede ser sometido a un tratamiento térmico, por ejemplo para remover agua adsorbida. Tal tratamiento de secado es generalmente llevado a cabo entre 80 y 300°C, preferiblemente entre 100 y 200°C. El secado se realiza preferiblemente a presión reducida y/o en una corriente de gas inerte, por ejemplo nitrógeno o argón. El soporte inorgánico puede también ser calcinado, en cuyo caso se trata el soporte entre 200 y 1000°C para establecer la concentración de grupos OH sobre la superficie y, si se desea, alterar la estructura del sólido. El soporte puede ser tratado también químicamente utilizando desecantes habituales tales como alquilos metálicos, preferiblemente alquilos de aluminio, clorosilanos o $SiCl_4$, o también metilaluminoxano. Métodos apropiados de tratamiento están descritos, por ejemplo, en WO 00/31090.

El material inorgánico de soporte puede también ser modificado químicamente. Por ejemplo, el tratamiento de gel de sílice con NH_4SiF_6 conduce a fluoración de la superficie del gel de sílice, o el tratamiento de los geles de sílice con silanos que contienen grupos que contienen nitrógeno, flúor o azufre produce las superficies correspondientemente modificadas de gel de sílice.

Otros materiales posibles de soporte son polímeros en polvo finamente divididos, por ejemplo polvos de poliolefinas tales como polvos de polietileno o polipropileno o poliestireno. Ellos están preferiblemente libres de humedad, residuos de solvente u otras impurezas por medio de purificación adecuada a través de operaciones apropiadas de purificación o secado antes de utilizarlos. También es posible utilizar soportes poliméricos funcionalizados, por ejemplo aquellos basados en poliestirenos, a través de cuyos grupos funcionales, por ejemplo grupos amonio o hidroxilo, se puede fijar al menos uno de los componentes del catalizador o cuyos grupos funcionales pueden actuar como el componente F).

Como componente B) para la preparación del catalizador sólido, se hace uso al menos de un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo funcional que contiene hidrógeno activo de la fórmula (II)



donde

A es un átomo del grupo principal 13 de la Tabla Periódica o un grupo parcialmente halogenado o perhalogenado alquilo C_1-C_{20} o arilo C_6-C_{40} , preferiblemente boro o aluminio y en particular boro,

R^4 son idénticos o diferentes y son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_{20} , haloalquilo C_1-C_{20} , alcoxi C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{20} , haloarilo C_6-C_{20} , ariloxi C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{40} , haloarilalquilo C_7-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} o haloalquilarilo C_7-C_{40} o un grupo $OSiR_3^5$, donde

R^5 son idénticos o diferentes y son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_{20} , haloalquilo C_1-C_{20} , alcoxi C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{20} , haloarilo C_6-C_{20} , ariloxi C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{40} , haloarilalquilo C_7-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} o haloalquilarilo C_7-C_{40} ,

y R^4 es preferiblemente hidrógeno, halógeno, arilo C_6-C_{14} , haloarilo C_6-C_{14} , alquilo C_1-C_{14} , haloalquilo C_1-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{30} , haloarilalquilo C_7-C_{30} , alquilarilo C_7-C_{30} o haloalquilarilo C_7-C_{30} y

es particularmente preferiblemente arilo C_6-C_{10} , haloarilo C_6-C_{10} , alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alquilarilo C_7-C_{20} o haloalquilarilo C_7-C_{20} ,

y es al menos 1 y es preferiblemente de 1 a 5, en particular 1 ó 2 y muy particularmente preferiblemente 1 y

x es un entero de 0 a 41 y es particularmente preferiblemente 2 cuando $y = 1$ y particularmente preferiblemente 1 cuando $y = 2$.

65

Los ejemplos de compuestos preferidos de la fórmula (II) son ácidos borónicos de la fórmula $R^4_2B(OH)$ o ácidos borónicos de la fórmula $R^4B(OH)_2$.

ES 2 341 334 T3

Los componentes B) particularmente preferidos también incluyen compuestos que tienen grupos arilo parcialmente fluorados o perfluorados, por ejemplo pentafluorofenol o nonafluorobifenil-1-ol o dihidroxioctafluorobifenilo. Los compuestos B) de este tipo pueden ser utilizados también en la forma de un aducto con de 1 a 10 partes de agua. Estos son entonces compuestos que preferiblemente contienen dos grupos OH, por ejemplo 4,4'-dihidroxioctafluorobifenilo-
5 (s-H₂O), 1,2-dihidroxioctafluorobifenilo-(s-H₂O), 1,8-dihidroxihexafluoronaftaleno-(s-H₂O) o 1,2-dihidroxihexafluoronaftaleno-(s-H₂O), donde s es de 1 a 10.

Además, al menos un compuesto organometálico es usado como componente C) en la preparación del catalizador sólido.

Los compuestos organometálicos adecuados C) son compuestos de la fórmula (III),



donde

M¹ es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un metal del grupo 13 de la Tabla Periódica, es decir boro, aluminio, galio, indio o talio,

R⁶ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₅, haloalquilo C₁-C₁₀, haloarilo C₆-C₁₅, arilalquilo C₇-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, alcoxi C₁-C₁₀ o haloalquilarilo C₇-C₄₀, haloarilalquilo C₇-C₄₀ o haloalcoxi C₁-C₁₀,

R⁷ y R⁸ son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₅, haloalquilo C₁-C₁₀, haloarilo C₆-C₁₅, arilalquilo C₇-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, alcoxi C₁-C₁₀ o haloalquilarilo C₇-C₄₀, haloarilalquilo C₇-C₄₀ o haloalcoxi C₁-C₁₀,

r es un entero de 1 a 3

y

s y t son enteros de 0 a 2, con la suma r+s+t correspondiente al balance de M¹.

Entre los compuestos metálicos de la fórmula (III), se da preferencia a aquellos en los cuales

M¹ es litio, boro, magnesio o aluminio y

R⁶, R⁷ y R⁸ son cada uno alquilo C₁-C₁₀.

Los compuestos metálicos particularmente preferidos de la fórmula (III) son n-butillitio, n-butil-n-octil-magnesio, n-butil-n-heptilmagnesio, trifenilaluminio, triisoprenilaluminio, tri-n-octilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, trietilaluminio, trispentafluorofenilborano y trimetilaluminio y mezclas de los mismos.

También es posible utilizar mezclas de diferentes compuestos metálicos de la fórmula (III).

En una modalidad preferida del proceso de la presente invención, se utiliza una mezcla de al menos dos compuestos organometálicos diferentes como componente C) para la preparación del catalizador sólido. Esta puede ser una mezcla de al menos un compuesto organometálico que contiene aluminio y al menos un compuesto organometálico que contiene boro. Sin embargo, el componente C) puede incluir también al menos dos compuestos organometálicos diferentes que contienen aluminio. Además, se pueden utilizar también mezclas de diferentes compuestos organometálicos que contienen aluminio junto con compuestos organometálicos que contienen boro como componente C) en la preparación del catalizador sólido.

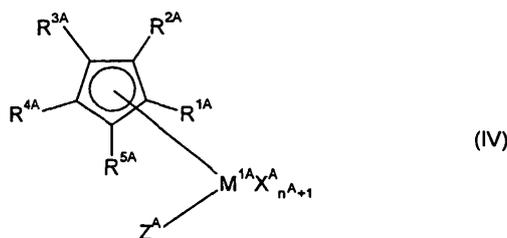
También es posible añadir el componente C) o partes del componente C) un poco cada vez en una pluralidad de etapas en la preparación del catalizador sólido, es decir una adición múltiple de compuestos organometálicos individuales o se pueden llevar a cabo mezclas de compuestos organometálicos. Por ejemplo, se puede poner en contacto primero un compuesto organometálico o una mezcla de compuestos organometálicos con uno de los otros componentes y esta mezcla puede ser luego combinada con los otros componentes de los cuales uno o más pueden haber sido pretratados también con uno o más de los compuestos organometálicos. Sin embargo, también es posible, por ejemplo, llevar a cabo una adición múltiple de uno o más de los compuestos organometálicos a la mezcla total.

Los compuestos orgánicos posibles con metal de transición D) son en principio todos los compuestos de metales de transición de los grupos 3 a 12 de la Tabla Periódica o de los lantánidos que contienen grupos orgánicos y preferiblemente de catalizadores activos para polimerización de olefinas después de reacción con los componentes A) hasta C). Estos son usualmente compuestos en los cuales al menos un ligando monodentado o polidentado es enlazado a

ES 2 341 334 T3

través de enlaces sigma o pi al átomo central. Los ligandos adecuados incluyen tanto ligandos que contienen radicales ciclopentadienilo y ligandos que están libres de radicales ciclopentadienilo. Chem. Rev. 2000, Vol. 100, No. 4 describe muchos de tales compuestos D) adecuados para polimerización de olefinas. Además, complejos multinucleares ciclopentadienilo son también adecuados para polimerización de olefinas.

Los compuestos orgánicos adecuados con metal de transición D) son, en particular, aquellos que contienen al menos un ligando tipo ciclopentadienilo; los compuestos que tienen dos ligandos tipo ciclopentadienilo son generalmente denominados como complejos de metalloceno. Los compuestos orgánicos de metal de transición particularmente útiles con metal de transición D) que tienen al menos un ligando tipo ciclopentadienilo son aquellos de la fórmula (IV)



donde los sustituyentes e índices tienen el siguiente significado:

M^{1A} es titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno o tungsteno, o un elemento del grupo 3 de la Tabla Periódica y los lantánidos,

X^{1A} son idénticos o diferentes y son cada uno, independientemente entre sí, flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , alqueno C_2-C_{10} , arilo C_6-C_{15} , alquilarilo C_7-C_{40} , arilalquilo C_7-C_{40} , $-OR^{6A}$ o $-NR^{6A}R^{7A}$ o dos radicales X^A están unidos entre sí y forman, por ejemplo, un ligando dieno sustituido o no sustituido, en particular un ligando 1,3-dieno, o un grupo biariloxi, donde

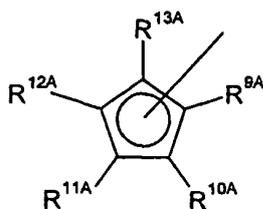
R^{6A} y R^{7A} son cada uno alquilo C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{15} , arilalquilo C_7-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} , fluoroalquilo o fluoroarilo teniendo cada uno de 1 a 16 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6 a 21 átomos de carbono en el radical arilo,

n^A es 1, 2 ó 3, con n^A teniendo un valor dependiendo de la valencia de M que es tal que el complejo de metalloceno de la fórmula (IV) no está cargado,

R^{1A} a R^{5A} son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , cicloalquilo o cicloalqueno de 5 a 7 miembros que a su vez pueden soportar grupos alquilo C_1-C_{10} como sustituyentes, alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , arilalquilo C_7-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} , $-NR^{8A}_2$, $-N(SiR^{8A}_3)_2$, $-OR^{8A}$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$, donde los radicales R^{1A} a R^{5A} pueden también ser sustituidos por halógeno y/o dos radicales R^{1A} a R^{5A} , en particular radicales adyacentes, pueden estar unidos de tal manera que ellos junto con los átomos que los conectan forman un anillo preferiblemente de 5, 6 ó 7 miembros o una conexión entre ellos forma un anillo preferiblemente de 5, 6 ó 7 miembros o un heterociclo preferiblemente de 5, 6 ó 7 miembros que contiene al menos un átomo del grupo que consiste de N, P, O y S, donde

R^{8A} puede ser idéntico o diferente y puede ser cada uno alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{15} , alcoxi C_1-C_4 o ariloxi C_6-C_{10} y

Z^A es como se define para X^A o es



donde los radicales

R^{9A} a R^{13A} son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , cicloalquilo o cicloalqueno de 5 a 7 miembros que pueden a su vez soportar grupos alquilo C_1-C_{10} como sustituyentes, alqueno C_2-C_{22} , arilo C_6-C_{22} , arilalquilo C_7-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} , $-NR^{14A}_2$, $-N(SiR^{14A}_3)_2$, $-OR^{14A}$, $-OSiR^{14A}_3$, $-SiR^{14A}_3$,

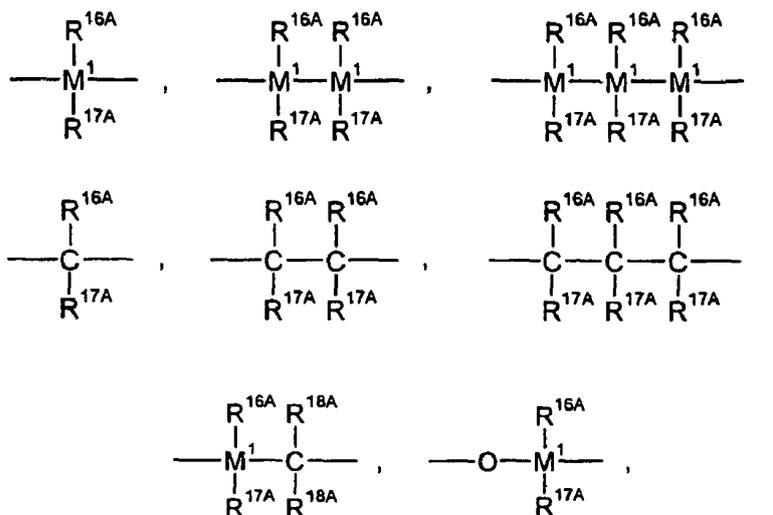
ES 2 341 334 T3

donde los radicales R^{1A} a R^{5A} pueden también ser sustituidos por halógeno y/o dos radicales R^{1A} a R^{5A} , en particular radicales adyacentes, pueden estar unidos de tal manera que ellos junto con los átomos que los conectan forman un anillo preferiblemente de cinco, seis ó siete miembros o un heterociclo preferiblemente de cinco, seis ó siete miembros que contiene al menos un átomo del grupo que consiste de N, P, O y S, donde,

R^{14A} puede ser idéntico o diferente y puede ser cada uno alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{15} , alcoxi C_1-C_4 o ariloxi C_6-C_{10} ,

o los radicales R^{4A} y Z^A juntos forman un grupo $-R^{15A}_vA-A^A-$, donde

R^{15A} es



$-BR^{16A}-$, $-(BNR^{16A}R^{17A})-$, $-AIR^{16A}-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^{16A}-$, $-CO-$, $-PR^{16A}-$ o $-(POR^{16A})-$,

donde

R^{16A} , R^{17A} y R^{18A} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo trimetilsililo, un grupo alquilo C_1-C_{10} , grupo fluoroalquilo C_1-C_{10} , un grupo fluoroarilo C_6-C_{10} , un grupo arilo C_6-C_{10} , un grupo alcoxi C_1-C_{10} , un grupo alquilariloxi C_7-C_{15} , un grupo alquenilo C_2-C_{10} , un grupo arilalquilo C_7-C_{40} , un grupo arilalquenilo C_8-C_{40} o un grupo alquilarilo C_7-C_{40} o dos radicales adyacentes junto con los átomos que los conectan forman un anillo saturado o insaturado que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, y

M^{2A} es silicio, germanio o estaño, preferiblemente silicio,

A^A es $-O-$, $-S-$, $-NR^{19A}-$, $-PR^{19A}-$, $-O-R^{19A}$, $-NR^{19A}_2$, $-PR^{18A}_2$

o un sistema de anillo heterocíclico fusionado sustituido o no sustituido, donde

R^{19A} son cada uno, independientemente entre sí, alquilo C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{15} , cicloalquilo C_3-C_{10} , alquilarilo C_7-C_{18} o $-Si(R^{20A})_3$,

R^{20A} es hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{15} que puede a su vez soportar grupos alquilo C_1-C_4 como sustituyentes o cicloalquilo C_3-C_{10} ,

v^A es 1 o, si A^A es un sistema de anillo heterocíclico fusionado sustituido o no sustituido, 1 ó 0,

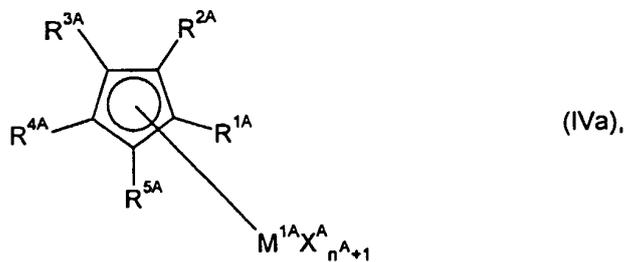
o los radicales R^{4A} y R^{12A} juntos forman un grupo $-R^{15A}-$.

Los radicales X^A en la fórmula (IV) son preferiblemente idénticos y son preferiblemente flúor, cloro, bromo, alquilo C_1-C_7 o arilalquilo, en particular cloro, metilo o bencilo.

ES 2 341 334 T3

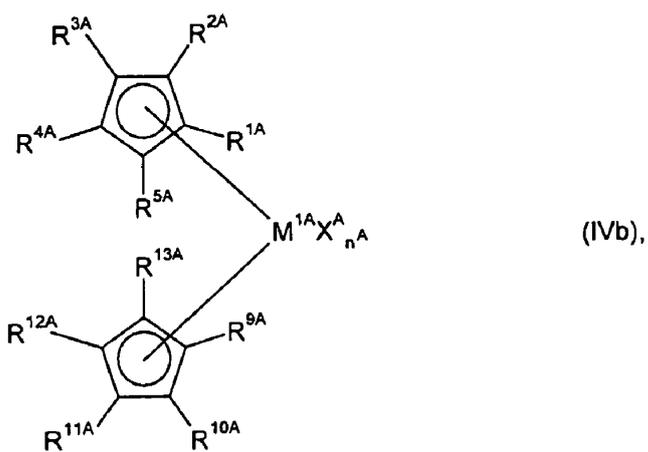
Entre los compuestos orgánicos con metal de transición de la fórmula (IV), se da preferencia a

5



10

15

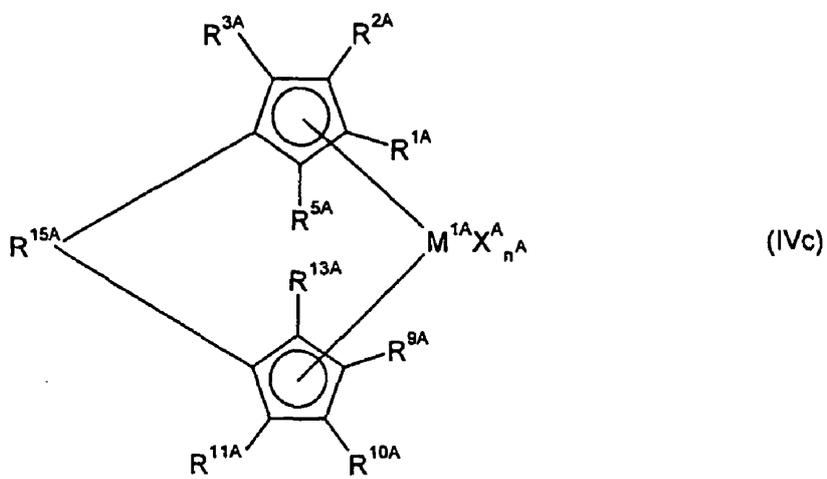


20

25

30

35



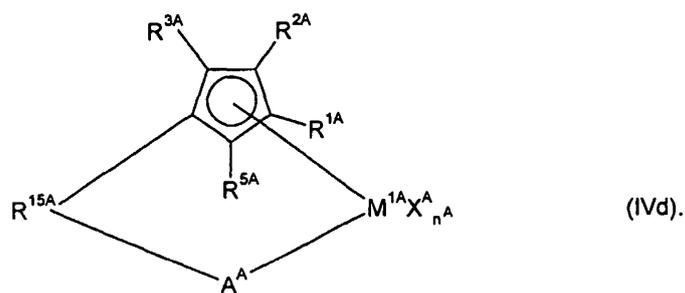
40

45

50

55 y

60



65

ES 2 341 334 T3

Entre los compuestos de la fórmula (IVa), se da preferencia particular a aquellos en los cuales

M^{1A} es titanio o cromo,

5 X^A es cloro, alquilo C_1-C_4 , fenilo, alcoxi o ariloxi,

n^A es 1 ó 2 y

10 R^{1A} a R^{5A} son cada uno hidrógeno o alquilo C_1-C_4 o dos radicales adyacentes R^{1A} a R^{5A} junto con los átomos que los conectan forman un anillo de seis miembros insaturado sustituido o no sustituido.

Entre los metalocenos de la fórmula (IVb), se da preferencia a aquellos en los cuales

15 M^{1A} es titanio, circonio, hafnio o cromo,

X^A son cada uno cloro, alquilo C_1-C_4 o bencilo, o dos radicales X forman un ligando de butadieno sustituido o no sustituido,

20 n^A es 1 ó 2, preferiblemente 2, o, si M^{1A} es cromo, 0,

R^{1A} a R^{5A} son cada uno hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , arilo C_6-C_{10} , $-NR^{8A}_2$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$ o $-Si(R^{8A})_3$ y

25 R^{9A} a R^{13A} son cada uno hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , arilo C_6-C_{10} , $-NR^{8A}_2$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$ o $-Si(R^{8A})_3$,

o dos radicales R^{1A} a R^{5A} y/o R^{9A} a R^{13A} junto con el anillo ciclopentadienilo forman un indenilo o sistema de indenilo sustituido.

30 Los compuestos particularmente útiles de la fórmula (IVb) son aquellos en los cuales los radicales ciclopentadienilo son idénticos.

Los ejemplos de compuestos particularmente adecuados de la fórmula (IVb) son

35 dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio,

dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio,

40 dicloruro de bis(metilciclopentadienil)circonio,

dicloruro de bis(etilciclopentadienil)circonio,

dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio,

45 dicloruro de bis(1-n-butil-3-metilciclopentadienil)circonio,

dicloruro de bis(indenil)circonio,

dicloruro de bis(tetrahidroindenil)circonio y

50 dicloruro de bis(trimetilsililciclopentadienil)circonio

y los correspondientes compuestos dimetilcirconio.

55

Los metalocenos particularmente útiles de la fórmula (IVc) son aquellos en los cuales

R^{1A} y R^{9A} son idénticos o diferentes y son cada uno hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{10} ,

60 R^{5A} y R^{13A} son idénticos o diferentes y son cada uno hidrógeno o un grupo metilo, etilo, isopropilo o tert-butilo,

R^{3A} y R^{11A} son cada uno alquilo C_1-C_4 y

R^{2A} y R^{10A} son cada uno hidrógeno

65

o

ES 2 341 334 T3

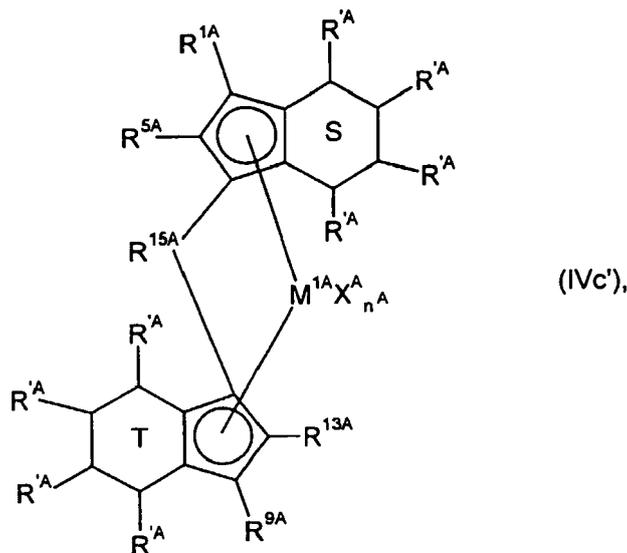
dos radicales adyacentes R^{2A} y R^{3A} o R^{10A} y R^{11A} juntos forman un grupo cíclico saturado o insaturado que tiene de 4 a 44 átomos de carbono,

R^{15A} es $-M^{2A}R^{16A}R^{17A}-$ o $-CR^{16A}R^{17A}-$ o $-BR^{16A}-$ o $-BNR^{16A}R^{17A}-$.

M^{1A} es titanio, circonio o hafnio y

X^A son idénticos o diferentes y son cada uno cloro, alquilo C_1-C_4 , bencilo, fenilo o alquilariloxi C_7-C_{15} .

Los compuestos especialmente útiles de la fórmula (IVc) son aquellos de la fórmula (IVc')



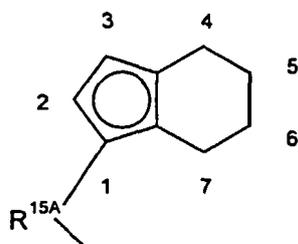
donde

los radicales R'^A son idénticos o diferentes y son cada uno hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} o cicloalquilo C_3-C_{10} , preferiblemente metilo, etilo, isopropilo o ciclohexilo, arilo C_6-C_{20} , preferiblemente fenilo, naftilo o mesitilo, arilalquilo C_7-C_{40} , alquilarilo C_7-C_{40} , preferiblemente 4-tert-butilfenilo o 3,5-di-tert-butilfenilo, o arilalqueno C_8-C_{40} ,

R^{5A} y R^{13A} son idénticos o diferentes y son cada uno hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , preferiblemente metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, n-hexilo o tert-butilo,

y los anillos S y T son cada uno, independientemente entre sí, saturados, insaturados o parcialmente saturados.

Los ligandos indenilo o tetrahydroindenilo de los metallocenos de la fórmula (IVc') están preferiblemente sustituidos en la posición 2, las posiciones 2,4, las posiciones 4,7, las posiciones 2,4,7, las posiciones 2,6, las posiciones 2,4,6, las posiciones 2,5,6, las posiciones 2,4,5,6 ó las posiciones 2,4,5,6,7, en particular en las posiciones 2,4, aplicando la siguiente numeración al sitio de sustitución:



Como los complejos (IVc'), se da preferencia al uso de complejos bisindenilo que forman puente en la forma rac o pseudo-rac, siendo la forma pseudo-rac de complejos en los cuales los dos ligandos indenilo están en disposición rac entre sí cuando todos los otros sustituyentes del complejo son ignorados.

ES 2 341 334 T3

Los ejemplos de metallocenos particularmente útiles (IVc) y (IVc') incluyen

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(ciclopentadienil)circonio,

5 dicloruro de dimetilsilanodiilbis(indenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(tetrahidroindenil)circonio,

etilenbis(ciclopentadienil)circonio,

10

etilenbis(indenil)circonio,

etilenbis(tetrahidroindenil)circonio,

15

tetrametiletilen-9-fluorenilciclopentadienilcirconio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(3-tert-butil-5-metilciclopentadienil)circonio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(3-tert-butil-5-etilciclopentadienil)circonio,

20

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metilindenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-isopropilindenil)circonio,

25

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-tert-butilindenil)circonio,

dibromuro de dietilsilanodiilbis(2-metilindenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(3-metil-5-metilciclopentadienil)circonio,

30

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(3-etil-5-isopropilciclopentadienil)circonio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-etilindenil)circonio,

35

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzindenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4,5-benzindenil)circonio,

40

metilfenilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzindenil)circonio,

metilfenilsilanodiilbis(2-etil-4,5-benzindenil)circonio,

difenilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzindenil)circonio,

45

difenilsilanodiilbis(2-etil-4,5-benzindenil)circonio,

difenilsilanodiilbis(2-metilindenil)hafnio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-fenilindenil)circonio,

50

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4-fenilindenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(1-naftil)indenil)circonio,

55

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4-(1-naftil)indenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-propil-4-(1-naftil)indenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-i-butil-4-(1-naftil)indenil)circonio,

60

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-propil-4-(9-fenantril)indenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-isopropilindenil)circonio,

65

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2,7-dicloruro de dimetil-4-isopropilindenil)circonio,

dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,6-diisopropilindenil)circonio,

ES 2 341 334 T3

- dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-[p-trifluorometilfenil]indenil)circonio,
dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-[3',5'-dicloruro de dimetilfenil]indenil)circonio,
5 dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio,
dietilsilanodiilbis(2-metil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio,
dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-etil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio,
10 dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-propil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio,
dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio,
15 dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-n-butil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio,
dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-hexil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)circonio,
dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-fenilindenil)-(2-metil-4-fenilindenil)circonio,
20 dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-(1-naftil)indenil)-(2-metil-4-(1-naftil)indenil)circonio,
dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)-(2-metil-4-[4'-tert-butilfenil]-indenil)cir-
conio,
25 dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)-(2-etil-4-[4'-tert-butilfenil]-indenil)cir-
conio,
dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)-(2-metil-4-[3',5'-bis-tert-butilfenil]indenil)
30 circonio,
dicloruro de dimetilsilanodiil(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)-(2-metil-4-[1'-naftil]indenil)-circonio y etil-
len(2-isopropil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)-(2-metil-4-[4'-tert-butilfenil]indenil)-circonio
35 y también los correspondientes compuestos dimetilcirconio, monocloromono(alquilariloxi)circonio y di(alquilaril-
oxi)circonio.

Los compuestos particularmente útiles de la fórmula (IVd) son aquellos en los cuales

- 40 M^{1A} es titanio o circonio, en particular titanio, y
 X^A son cada uno cloro, alquilo C_1-C_4 o fenilo o dos radicales X son un ligando de butadieno sustituido o no
sustituido,
45 R^{15A} es $-SiR^{16A}R^{17A}-$ o $-CR^{16A}R^{17A}-CR^{16A}R^{17A}-$,
 A^A es $-O-$, $-S-$ o $-NR^{19A}-$,
50 R^{1A} a R^{3A} y R^{5A} son cada uno hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , preferiblemente metilo, cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{15} o
 $-Si(R^{8A})_3$, o dos radical adyacentes forman un grupo cíclico que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, dándose
preferencia particular a todos R^{1A} a R^{3A} y siendo R^{5A} metilo.

55 Otro grupo de compuestos particularmente útiles de la fórmula (IVd) incluye a aquellos en los cuales

- M^{1A} es titanio o cromo preferiblemente en estado de oxidación III y
 X^A son cada uno cloruro, alquilo C_1-C_4 o fenilo o dos radicales X^A forman un ligando de butadieno sustituido
60 o no sustituido,
 R^{15A} es $-SiR^{16A}R^{17A}-$ o $-CR^{16A}R^{17A}-CR^{16A}R^{17A}-$,
 A^A es $-O-R^{19A}$, $-NR^{19A}_2$, $-PR^{19A}_2$,
65 R^{1A} a R^{3A} y R^{5A} son cada uno hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_{10} , arilo C_6-C_{15} o $-Si(R^{8A})_3$, o dos
radicales adyacentes forman un grupo cíclico que tiene de 4 a 12 átomos de carbono.

ES 2 341 334 T3

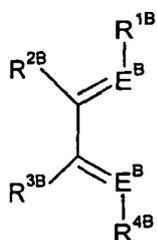
Tales complejos pueden ser sintetizados por medio de métodos bien conocidos, preferiblemente por reacción de aniones de hidrocarburo cíclico apropiadamente sustituidos, con haluros de titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio o cromo.

5 Los ejemplos de métodos preparativos apropiados son descritos, entre otros, en Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370.

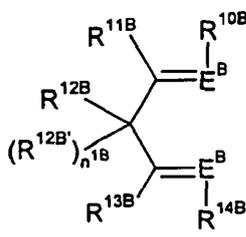
Otros compuestos orgánicos adecuados con metal de transición D) son metallocenos que tienen al menos un ligando que está formado a partir de un ciclopentadienilo o heterociclopentadienilo y un heterociclo fusionado sobre él en el cual al menos un átomo de carbono es reemplazado por un heteroátomo, preferiblemente un heteroátomo del grupo 15 ó 16 de la Tabla Periódica y en particular nitrógeno o azufre. Tales compuestos están descritos, por ejemplo, en WO 98/22486. Estos son, en particular, dicloruro de dimetilsilanediiil(2-metil-4-fenilindenil)(2,5-dimetil-N-fenil-4-azapentalen) circonio, dicloruro de dimetilsilano diilbis(2-metil-4-fenil-4-hidroazulenil)circonio y dicloruro de dimetilsilano diilbis(2-etil-4-fenil-4-hidroazulenil)circonio.

15 Otros compuestos orgánicos con metal de transición D) que son adecuados para los propósitos de la invención son complejos de metal de transición con al menos un ligando de las formulas (Va) a (Ve),

20



(Va)

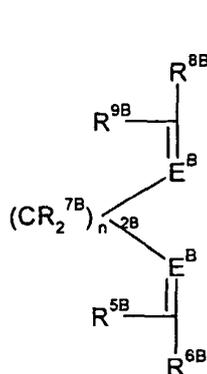


(Vc)

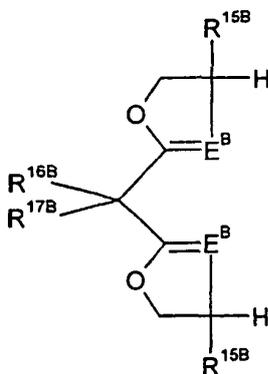
25

30

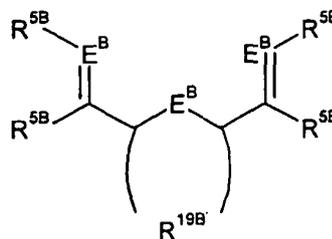
35



(Vb)



(Vd)



(Ve)

45

50 Donde el metal de transición se selecciona entre los elementos Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt y los elementos de los metales de tierras raras. Se da preferencia a compuestos que tienen níquel, hierro, cobalto o paladio como metal central.

55 E^B es un elemento del grupo 15 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente N o P, dándose preferencia particular al N. Los dos o tres átomos de E^B en una molécula pueden ser idénticos o diferentes.

Los radicales R^{1B} a R^{19B}, que pueden ser idénticos o diferentes dentro de un sistema de ligandos de las fórmulas (Va) a (Ve), son los siguientes:

60 R^{1B} y R^{4B} son cada uno, independientemente entre sí, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido, preferiblemente un radical hidrocarbonado en el cual el átomo de carbono adyacente al elemento E^B está enlazado al menos a dos átomos de carbono,

65 R^{2B} y R^{3B} son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido, donde R^{2B} y R^{3B} pueden también formar juntos un sistema de anillo en el cual pueden estar presentes uno o más heteroátomos,

ES 2 341 334 T3

R^{6B} y R^{8B} son cada uno, independientemente entre sí, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido,

R^{5B} y R^{9B} son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido,

donde R^{6B} y R^{5B} o R^{8B} y R^{9B} pueden también formar juntos un sistema de anillo,

R^{7B} son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido, donde dos R^{7A} pueden también formar juntos un sistema de anillo,

R^{10B} y R^{14B} son cada uno, independientemente entre sí, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido,

R^{11B} , R^{12B} , $R^{12B'}$ y R^{13B} son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido, donde dos o más radicales vecinos o geminales R^{11B} , R^{12B} , $R^{12B'}$ y R^{13B} pueden también formar juntos un sistema de anillo,

R^{15B} y R^{18B} son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido,

R^{16B} y R^{17B} son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, un radical hidrocarbonado o un radical hidrocarbonado sustituido,

R^{19B} es un radical orgánico que forma un sistema heterocíclico de anillo de 5 a 7 miembros sustituido o no sustituido, en particular insaturado o aromático, en particular junto con E^B forma un sistema de piridina,

n^{1B} es 0 ó 1, con compuestos de la fórmula (Vc) estando negativamente cargados cuando n^{1B} es 0, y

n^{2B} es un entero de 1 a 4, preferiblemente 2 ó 3.

Los complejos de metal de transición particularmente útiles con ligandos de las fórmulas (Va) a (Vd) son, por ejemplo, complejos de los metales de transición Fe, Co, Ni, Pd y Pt con ligandos de la fórmula (Va). Se da particular preferencia a complejos diimina de Ni o Pd, por ejemplo:

dicloruro de di(2,6-di-i-propilfenil)-2,3-difenildiazabutadienpaladio,

dicloruro de di(di-i-propilfenil)-2,3-difenildiazabutadien níquel,

di(2,6-di-i-propilfenil)-2,3-difenildiazabutadien difenilpaladio,

di(2,6-di-i-propilfenil)-2,3-difenildiazabutadien níquel,

dicloruro de di(2,6-dimetilfenil)-2,3-difenildiazabutadienpaladio,

dicloruro de di(2,6-dimetilfenil)-2,3-difenildiazabutadien níquel,

di(2,6-dimetilfenil)-2,3-difenildiazabutadien difenilpaladio,

di(2,6-dimetilfenil)-2,3-difenildiazabutadien níquel,

dicloruro de di(2-metilfenil)-2,3-difenildiazabutadienpaladio,

dicloruro de di(2-metilfenil)-2,3-difenildiazabutadien níquel,

di(2-metilfenil)-2,3-difenildiazabutadien difenilpaladio,

di(2-metilfenil)-2,3-difenildiazabutadien níquel,

dicloruro de difenil-2,3-difenildiazabutadienpaladio,

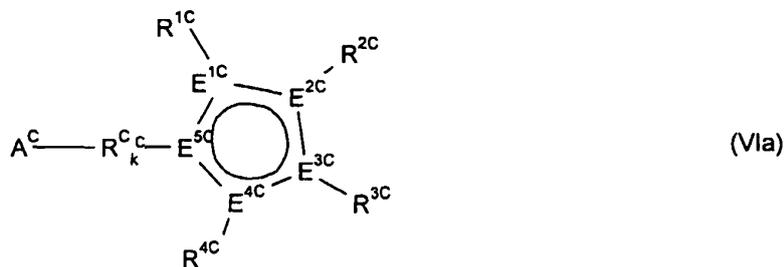
dicloruro de difenil-2,3-difenildiazabutadien níquel,

difenil-2,3-difenildiazabutadien difenilpaladio,

difenil-2,3-difenildiazabutadien níquel,

ES 2 341 334 T3

Z^C tiene la fórmula (VIa)

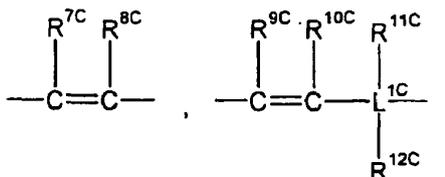


15 donde las variables tienen los siguientes significados:

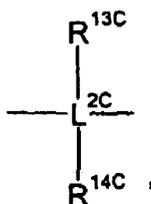
E^{1C}-E^{5C} son cada uno carbono o no más de un átomo de E^{1C} a E^{5C} es fósforo o nitrógeno,

20 A^C es -NR^{5C}R^{6C}, -PR^{5C}R^{6C}, -OR^{5C}, -SR^{5C} o un sistema de anillo heteroaromático o heterocíclico sustituido, no sustituido o fusionado, parcialmente insaturado,

25 R^C es uno de los siguientes grupos:



35 y, si A^C es un sistema de anillo aromático o heterocíclico sustituido, no sustituido o fusionado, parcialmente insaturado, puede ser también



50 donde

L^{1C}, L^{2C} es silicio o carbono,

55 k^C es 1 o cuando A^{1C} es un sistema de anillo heteroaromático o heterocíclico sustituido, no sustituido o fusionado, parcialmente insaturado puede ser también 0,

60 X^C son cada uno, independientemente entre sí, flúor, cloro, bromo, yodo, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₄₀, -NR^{15C}R^{16C}, -OR^{15C}, -SR^{15C}, -SO₃R^{15C}, -OC(O)R^{15C}, -CN, -SCN, β-dicetonato, -CO, BF₄⁻, PF₆⁻ o un anión voluminoso que no es de coordinación,

65 R^{1C}-R^{16C} son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₄₀, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte del alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte del arilo, SiR^{17C}₃, donde los radicales orgánicos R^{1B}-R^{16B} pueden también ser sustituidos por halógenos y se pueden unir también dos radicales vecinos o geminales R^{1C}-R^{16C} para formar un anillo de cinco o seis miembros,

ES 2 341 334 T3

R^{17C} son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilario C₇-C₄₀, y se pueden unir también dos radicales geminales R^{17C} para formar un anillo de cinco o seis miembros,

5 n^C es 1, 2 ó 3 y

m^C es 1, 2 ó 3.

10 El metal de transición M^C es particularmente preferiblemente cromo.

Los ejemplos de compuestos orgánicos con metal de transición de la fórmula (VI) son

15 dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-metil-4-metilciclopentadienilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-quinolil)-3-isopropil-5-metilciclopentadienilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-quinolil)-3-tert-butil-5-metilciclopentadienilcromo(III),

20 dicloruro de 1-(8-quinolil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-quinolil)tetrahidroindenilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-quinolil)indenilcromo(III),

25 dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-metilindenilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-isopropilindenilcromo(III),

30 dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-etilindenilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-tert-butilindenilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-quinolil)bencindenilcromo(III),

35 dicloruro de 1-(8-quinolil)-2-metilbencindenilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-metil-4-metilciclopentadienilcromo(III),

40 dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))tetrahidroindenilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))indenilcromo(III),

45 dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-metilindenilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-isopropilindenilcromo(III),

50 dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-etilindenilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-tert-butilindenilcromo(III),

dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))bencindenilcromo(III) o

55 dicloruro de 1-(8-(2-metilquinolil))-2-metilbencindenilcromo(III).

La preparación de ligandos ciclopentadienilo funcionales ha sido conocida durante mucho tiempo. Diferentes rutas de síntesis para estos ligandos complejantes son descritas, por ejemplo, por M. Enders y colaboradores en Chem. Ber. (1996), 129, 459-463, o P. Jutzi y U. Siemeling en J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185.

Los complejos metálicos, particularmente complejos de cromo, se pueden obtener en una forma simple por reacción de sales metálicas apropiadas, por ejemplo cloruros metálicos, con el anión ligando (por ejemplo por medio de métodos análogos a los ejemplos en DE-A 197 10 615).

ES 2 341 334 T3

Otros compuestos metálicos de transición D) que son adecuados para los propósitos de la presente invención son compuestos imidocromo de la fórmula (VII):



donde las variables tienen los siguientes significados:

R^D es $R^{1D}C=NR^{2D}$, $R^{1D}C=O$, $R^{1D}C=O(OR^{2D})$, $R^{1D}C=S$ (R^{1D})₂ $P=O$, (OR^{1D})₂ $P=O$ SO_2R^{1D} , $R^{1D}R^{2D}C=N$, $NR^{1D}R^{2D}$ o $BR^{1D}R^{2D}$, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₄₀, hidrógeno si este está enlazado a un átomo de carbono, donde los radicales orgánicos R^{1D} y R^{2D} pueden soportar también sustituyentes inertes,

X^D son cada uno, independientemente entre sí, flúor, cloro, bromo, iodo, $-NR^{3D}R^{4D}$, $-NP(R^{3D})_3$, $-OR^{3D}$, $-OSi(R^{3D})_3$, $-SO_3R^{3D}$, $-OC(O)R^{3D}$, β -dicetonato, BF_4^- , PF_6^- o un anión que no es de coordinación o de coordinación poco voluminoso,

R^{1D} - R^{4D} son cada uno, independientemente entre sí, alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₄₀, hidrógeno si este está enlazado a un átomo de carbono, donde los radicales orgánicos R^{1D} a R^{4D} pueden soportar también sustituyentes inertes,

n^D es 1 ó 2,

m^D es 1, 2 ó 3 y es tal que, dependiendo de la valencia de Cr, el complejo de metalloceno de la fórmula (VII) no está cargado,

L^D es un donante no cargado y

y^D es de 0 a 3.

Tales compuestos y su preparación están descritos, por ejemplo, en WO 01/09148.

Otros compuestos orgánicos adecuados con metal de transición D) son complejos de metal de transición con un ligando macrocíclico tridentado, por ejemplo

tricloruro de [1,3,5-tri(metil)-1,3,5-triazaciclohexano]cromo,

tricloruro de [1,3,5-tri(etil)-1,3,5-triazaciclohexano]cromo,

tricloruro de [1,3,5-tri(octil)-1,3,5-triazaciclohexano]cromo,

tricloruro de [1,3,5-tri(dodecil)-1,3,5-triazaciclohexano]cromo y

tricloruro de [1,3,5-tri(bencil)-1,3,5-triazaciclohexano]cromo.

También es posible utilizar mezclas de diferentes compuestos orgánicos con metal de transición como componente D).

En una modalidad preferida, se utiliza una base de Lewis como componente adicional F) para preparar el catalizador sólido que es puesto en contacto con el compuesto de organoaluminio E). Las bases adecuadas de Lewis F) tienen la fórmula (VIII),



donde

R^9 , R^{10} y R^{11} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₂₀, un grupo haloalquilo C₁-C₂₀, un grupo arilo C₆-C₄₀, un grupo haloarilo C₆-C₄₀, un grupo alquilarilo C₇-C₄₀ o un grupo arilalquilo C₇-C₄₀, y dos radicales o todos los tres radicales R^9 , R^{10} y R^{11} pueden estar unidos entre sí a través de unidades de carbono C₂-C₂₀, y

ES 2 341 334 T3

M² es un elemento del grupo 15 de la Tabla Periódica de los Elementos.

R⁹, R¹⁰ y R¹¹ son preferiblemente cada uno alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₄₀ o alquilarilo C₇-C₄₀. Se da particular preferencia a al menos un radical R⁹, R¹⁰ o R¹¹ siendo un grupo arilalquilo C₇-C₄₀, por ejemplo bencilo.

M² es preferiblemente nitrógeno o fósforo y en particular nitrógeno.

Los ejemplos de bases de Lewis utilizadas como componente F) son metilamina, anilina, dimetilamina, dietilamina, N-metilnilina, difenilamina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina y N,N-dimetilciclohexilamina. Las bases de Lewis particularmente preferidas son, por ejemplo, bencilamina, N-bencildimetilamina, N-bencildietilamina, N-bencilbutilamina, N-bencil-tert-butilamina, N'-bencil-N,N-dimetiletildiamina, N-benciletilen diamina, N-bencilisopropilamina, N-bencilmetilamina, N-benciletilamina, N-bencil-1-feniletilamina, N-bencil-2-feniletilamina y N-bencilpiperazina.

De acuerdo con la presente invención, el proceso para la preparación de catalizadores sólidos que son puestos en contacto con el compuesto de organoaluminio E) se lleva a cabo poniendo en contacto a los componentes A) hasta D) y, si se lo utiliza, al F) entre sí en cualquier orden. Todos los componentes se pueden añadir en forma individual sucesivamente, pero también es posible mezclar primero los componentes individuales entre sí y luego se ponen en contacto estas mezclas con otras mezclas y/o componentes individuales.

Una forma preferida de poner en contacto los componentes entre sí comprende poner en contacto primero al compuesto orgánico que tiene al menos un grupo funcional B) que contiene hidrógeno activo con el compuesto organometálico C), con parte del compuesto organometálico C) o, cuando se utiliza una mezcla de diferentes compuestos organometálicos, con al menos uno de los constituyentes del componente C).

Los componentes usualmente se combinan en presencia de un solvente orgánico en el cual se suspenden el soporte A), los productos de reacción del soporte o el catalizador sólido que está siendo formado. Los solventes adecuados son solventes aromáticos o alifáticos, por ejemplo hexano, heptano, tolueno o xileno, o hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno o hidrocarburos aromáticos halogenados tales como o-diclorobenceno.

Los componentes generalmente se combinan a temperaturas en el rango entre -20°C a 150°C, preferiblemente en el rango entre 0°C y 100°C. Cuando no se combinan simultáneamente todos los componentes, la temperatura en las etapas individuales de combinación de los componentes puede ser la misma en cada caso. Sin embargo, las temperaturas de las etapas individuales pueden también ser diferentes.

El tiempo durante el cual se ha permitido que reaccionen los componentes que han sido puestos en contacto entre sí es generalmente de 1 minuto a 48 horas. Se da preferencia a tiempos de reacción entre 10 minutos y 6 horas. Cuando se combinan los componentes por etapas, los tiempos de reacción para las etapas individuales son usualmente de 1 minuto a 6 horas, preferiblemente de 10 minutos a 2 horas.

La proporción molar de cualquier base de Lewis F) utilizada con respecto al compuesto B) es preferiblemente de 0,05:1 a 2:1, en particular de 0,1:1 a 1:1.

La proporción molar del compuesto orgánico con metal de transición D) con respecto a grupos funcionales que contienen hidrógeno activo de los compuestos B) es preferiblemente de 1:0,1 a 1:1000, en particular de 1:1 a 1:100.

El producto de reacción obtenido después de que se han combinado los componentes A) hasta D) y, si se utiliza, el componente F) puede ser un sólido, un sólido húmedo o una suspensión. Se puede utilizar este producto de reacción como tal, si conviene junto con otros constituyentes del sistema catalizador, en la segunda etapa para prepararla composición catalizadora, es decir poniendo el contacto el producto de reacción con el compuesto de organoaluminio E). El producto de reacción es usualmente trabajado con anterioridad, preferiblemente secando el sólido. Se puede separar con anterioridad el sólido de la fase líquida, por ejemplo, por filtración y/o lavado. Sin embargo, también es posible retirar el solvente simplemente por evaporación. Generalmente se lleva a cabo el secado a temperaturas por encima de la temperatura ambiente. Se da preferencia a la aplicación de vacío durante el secado. Se puede utilizar el catalizador sólido como tal o en forma resuspendida en la segunda etapa para la preparación de la composición catalizadora.

En la segunda etapa para la preparación de la composición catalizadora, el catalizador sólido obtenido poniendo en contacto los componentes A) hasta D) y, si se utiliza, el componente F) entre sí es puesto en contacto con al menos un compuesto de organoaluminio E) de la fórmula (I).

En compuestos preferidos de organoaluminio E) de la fórmula (I), R¹ es alquilo C₁-C₁₀, en particular alquilo C₃-C₁₀. Además, se da preferencia a los compuestos de organoaluminio E) de la fórmula (I) en los cuales R² y R³ son cada uno hidrógeno, halógeno o alquilo C₁-C₁₀ y en particular hidrógeno o alquilo C₃-C₁₀. Se da preferencia particular a compuestos de organoaluminio E) de la fórmula (I) en los cuales R¹, R² y R³ son idénticos y son cada uno alquilo C₃-C₁₀.

ES 2 341 334 T3

También es posible utilizar mezclas de diferentes compuestos de organoaluminio E) de la fórmula (I).

Los compuestos de organoaluminio E) particularmente preferidos de la fórmula (I) son triisoprenilaluminio, tri-n-octilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio y mezclas de los mismos.

El tiempo durante el cual se permite que reaccionen entre sí el catalizador sólido obtenido poniendo en contacto los componentes A) hasta D) y, si se utiliza, el componente F) y el compuesto de organoaluminio E) es de 0,5 minutos hasta 10 horas. Se da preferencia a tiempos de reacción entre 1 minuto y 2 horas. Se ponen en contacto el catalizador sólido y el compuesto de organoaluminio E) entre sí a temperaturas en el rango entre -10°C hasta 80°C, preferiblemente en el rango entre 15°C hasta 75°C.

Además, es posible polimerizar primero el catalizador sólido con α -olefinas, preferiblemente 1-alquenos lineales C₂-C₁₀ y en particular etileno o propileno, antes o después de ponerlo en contacto con el compuesto de organoaluminio E) y luego utilizar el catalizador sólido polimerizado resultante en la polimerización real. La proporción en masa del catalizador sólido utilizado en la prepolimerización con respecto al monómero polimerizado sobre él está usualmente en el rango desde 1:0,1 hasta 1:200.

Además, se puede añadir una pequeña cantidad de una olefina, preferiblemente una α -olefina, por ejemplo vinilciclohexano, estireno o fenildimetilvinilsilano, como componente modificador, un compuesto inerte adecuado o antiestático tal como una cera o aceite como aditivo durante o después de la preparación de la composición catalizadora. La proporción molar de aditivos con respecto a la del compuesto orgánico con metal de transición D) es usualmente de 1:1000 hasta 1000:1, preferiblemente de 1:5 hasta 20:1.

Las composiciones catalizadoras preparadas de acuerdo a la presente invención pueden ser utilizadas como tales o junto con componentes adicionales como sistemas catalizadores para la polimerización de olefinas. Si los sistemas catalizadores incluyen componentes adicionales además de las composiciones catalizadoras preparadas de acuerdo con la presente invención, ellas preferiblemente incluyen adicionalmente al menos un depurador como componente G). Para los propósitos de la presente invención, el término depurador se refiere a un compuesto organometálico que es añadido a los monómeros utilizados en la polimerización antes de que ellos sean puestos en contacto con la composición catalizadora preparada a partir de los componentes A) hasta E) y, si se utiliza, el componente F). Los compuestos organometálicos adecuados G) son, en particular, compuestos organometálicos de la fórmula (III), es decir los compuestos organometálicos C) utilizados para preparar el catalizador sólido pueden servir también como depuradores G), con compuestos organometálicos preferidos C) siendo preferidos también los depuradores G).

Se puede llevar a cabo la polimerización en una forma conocida en masa, en suspensión, en fase gaseosa o en un medio supercrítico en los reactores habituales utilizados para la polimerización de olefinas. Se puede llevar a cabo por tandas o preferiblemente en forma continua en una o más etapas. También son posibles todos los procesos en solución, procesos en suspensión, procesos agitados en fase gaseosa o procesos en lecho fluido en fase gaseosa. Como solvente o medio de suspensión, es posible utilizar hidrocarburos inertes, por ejemplo isobutano, o bien los mismos monómeros.

Las polimerizaciones se pueden realizar entre -60 y 300°C y presiones en el rango entre 0,5 y 3000 bar. Se da preferencia a temperaturas en el rango entre 50 y 200°C, en particular entre 60 y 100°C, y presiones en el rango entre 5 y 100 bar, en particular entre 15 y 70 bar. Los tiempos promedio de residencia son usualmente de 0,5 a 5 horas, preferiblemente de 0,5 a 3 horas. Los reguladores de la masa molar, por ejemplo hidrógeno, o aditivos habituales tales como antiestáticos también pueden ser utilizados en la polimerización.

El proceso de la presente invención para la preparación de composiciones catalizadoras para la polimerización de olefinas hace posible obtener sistemas catalizadores que tienen una alta actividad, sin que se vea afectada adversamente la morfología del polímero.

55 Ejemplos

Ejemplo 1

60 a) Preparación del catalizador sólido

1 ml de una solución con una fuerza del 20% en peso de trimetilaluminio en una mezcla de hidrocarburos desaromatizada de alto punto de ebullición reaccionó a temperatura ambiente con 1,5 g de ácido bis(pentafluorofenil)borínico en 13 ml de tolueno. Después de agitar durante una hora, se añadió la solución a una suspensión de 0,3 ml de dimetilbencilamina y 1,5 g de gel de sílice (XPO 2107 de Grace) en 30 ml de tolueno. Después de agitar durante una hora, se separó por filtración la solución sobrenadante, se lavó dos veces el sólido con 20 ml de tolueno y luego se secó a 50°C a presión reducida. Después de que se había resuspendido el sólido en 10 ml de tolueno, se añadieron una solución de 50 mg de dicloruro de dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-tert-butilfenil)indenil) circonio, 0,25 ml de una solución con una fuerza del 20% en peso de trietilaluminio en una mezcla de hidrocarburos desaromatizados de alto

ES 2 341 334 T3

punto de ebullición y 0,44 ml de una solución con una fuerza del 20% de triisobutilaluminio en una mezcla de hidrocarburos desaromatizados de alto punto de ebullición. Después de agitar durante una hora a temperatura ambiente, se secó el sólido a 50°C a presión reducida.

5 b) Activación

Se mezclaron 55 mg del catalizador sólido preparado en el Ejemplo 1a) con 10 ml de heptano y 8 ml de una solución con una fuerza del 20% en peso de triisobutilaluminio en una mezcla de hidrocarburos desaromatizada con alto punto de ebullición y se agitó la suspensión resultante durante 10 minutos a 20°C.

10

c) Polimerización

Se enjuagó primero un reactor seco de 5 l con nitrógeno y posteriormente con propileno y luego se lo cargó con 3 l de propileno líquido y 1,5 litros estándar de hidrógeno. La suspensión de la composición catalizadora preparada en el Ejemplo 1 b) fue posteriormente introducida sin procesamiento adicional en el reactor a través de una llave y enjuagada con 10 ml de heptano. Se calentó la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización de 65°C y se polimerizó durante 1 hora. Esto produjo 750 g de polipropileno en polvo, correspondiente a una productividad de 13,6 kg de PP/g de catalizador sólido.

15

Ejemplo comparativo

Se enjuagó primero un reactor seco de 5 l con nitrógeno y posteriormente con propileno y luego se lo cargó con 3 l de propileno líquido y 1,5 litros estándar de hidrógeno. Se añadieron 8 ml de una solución con una fuerza del 20% en peso de triisobutilaluminio en una mezcla de hidrocarburos desaromatizada de alto punto de ebullición y se agitó la mezcla durante 15 minutos. Se introdujo posteriormente una suspensión de 55 mg del catalizador sólido preparado en el Ejemplo 1a) en 10 ml de heptano en el reactor a través de una llave y se enjuagó con 10 ml de heptano. Se calentó la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización de 65°C y se polimerizó durante 1 hora. Esto produjo 374 g de polipropileno en polvo, correspondiente a una productividad de 6,8 kg de PP/g de catalizador sólido.

20

Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1, excepto porque se utilizaron 42 mg de dicloruro de dimetilsilano-diilbis(2-metil-4-fenil-indenil)circonio como metaloceno y se utilizaron 0,32 ml de una solución con una fuerza del 20% en peso de trimetilaluminio en una mezcla de hidrocarburos desaromatizados de alto punto de ebullición en lugar de trietilaluminio y triisobutilaluminio en la preparación del catalizador sólido.

25

Esto produjo 870 g de polipropileno en polvo, correspondientes a una productividad de 14,1 kg de PP/g de catalizador sólido.

30

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 2, excepto porque se utilizaron 12 ml de solución con una fuerza del 20% en peso de triisobutilaluminio en una mezcla de hidrocarburos desaromatizados de alto punto de ebullición en la activación.

35

Esto resultó en una productividad de 15,8 kg de PP/g de catalizador sólido.

40

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 2, excepto porque se llevó a cabo la polimerización sin hidrógeno.

45

Esto resultó en una productividad de 8,6 kg de PP/g de catalizador sólido.

Ejemplo 5

Se repitió el Ejemplo 2, excepto porque se utilizaron 12,9 ml de una solución con una fuerza del 20% en peso de tri-n-octilaluminio en hexano en la activación.

50

Esto resultó en una productividad de 7,23 kg de PP/g de catalizador sólido.

55

60

65

Ejemplo 6

Se repitió el Ejemplo 2, excepto porque se utilizaron únicamente 6 ml de la solución con una fuerza del 20% en peso de triisobutilaluminio en una mezcla de hidrocarburos desaromatizados de alto punto de ebullición en la activación y se utilizaron los restantes 2 ml como depuradores en la polimerización, con los 2 ml de la solución de triisobutilaluminio siendo introducidos en el reactor después de haber sido cargado con propileno líquido e hidrógeno y se agitó la mezcla durante 15 minutos antes de la adición de la composición catalizadora.

Esto resultó en una productividad de 15,5 kg de PP/g de catalizador sólido.

Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

- WO 9940129 A [0004]
- WO 0031090 A [0017]
- WO 0062928 A [0004]
- WO 9822486 A [0047]
- WO 0147635 A [0004]
- DE 19710615 A [0061]
- EP 1153938 A [0005]
- WO 0109148 A [0063]

Literatura citada en la descripción que no es de patente

- *Chem. Rev.*, 2000, vol. 100 (4 [0030])
- *Journal of Organometallic Chemistry*, 1989, vol. 369, 359-370 [0046]
- *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, vol. 120, 4049 ff [0052]
- *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 849 [0052]
- **M. Enders y colaboradores**, *Chem. Ber.*, 1996, vol. 129, 459-463 [0060]
- **P. Jutzi; U. Siemeling**, *J. Orgmet. Chem.*, 1995, vol. 500, 175-185 [0060].

ES 2 341 334 T3

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de una composición catalizadora para polimerización de olefinas, que comprende la preparación de un catalizador sólido en una primera etapa poniendo

A) al menos un soporte,

B) al menos un compuesto orgánico de fórmula (II)



donde

A es un átomo del grupo principal 13 de la Tabla Periódica o un grupo parcialmente halogenado o perhalogenado alquilo C₁-C₂₀ o arilo C₆-C₄₀,

R⁴ son idénticos o diferentes y son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, haloarilo C₆-C₂₀, ariloxi C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₄₀, haloarilalquilo C₇-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o haloalquilarilo C₇-C₄₀ o un grupo OSiR₃⁵, donde

R⁵ son idénticos o diferentes y son cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₁₀, arilo C₆-C₂₀, haloarilo C₆-C₂₀, ariloxi C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₄₀, haloarilalquilo C₇-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀ o haloalquilarilo C₇-C₄₀,

y es al menos 1 y

x es un entero de 0 a 41,

C) al menos un compuesto organometálico y

D) al menos un compuesto orgánico con metal de transición

en contacto entre sí,

trabajando el producto de reacción secando el catalizador sólido,

poniendo luego en contacto este catalizador sólido con

E) al menos un compuesto de organoaluminio de la fórmula (I)



donde

R¹ es alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₅, haloalquilo C₁-C₁₀, haloarilo C₆-C₁₅, arilalquilo C₇-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, alcoxi C₁-C₁₀ o haloalquilarilo C₇-C₄₀, haloarilalquilo C₇-C₄₀ o haloalcoxi C₁-C₁₀ y

R² y R³ son idénticos o diferentes y son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₅, haloalquilo C₁-C₁₀, haloarilo C₆-C₁₅, arilalquilo C₇-C₄₀, alquilarilo C₇-C₄₀, alcoxi C₁-C₁₀ o haloalquilarilo C₇-C₄₀, haloarilalquilo C₇-C₄₀ o haloalcoxi C₁-C₁₀,

en una segunda etapa y luego utilizando esta mezcla para la polimerización sin elaboración adicional,

en donde el catalizador sólido obtenido poniendo en contacto los componentes A), B), C) y D) entre sí y el compuesto de organoaluminio E) son puestos en contacto entre sí entre -10°C y 80°C durante un período de 0,5 minutos a 10 horas antes de utilizar el producto de reacción para la polimerización.

2. Un proceso para preparar una composición catalizadora para la polimerización de olefina como el reivindicado en la reivindicación 1, en donde

F) al menos una base de Lewis

es utilizada además de los componentes A), B) C) y D) para preparar el catalizador sólido que es puesto en contacto con el compuesto de organoaluminio E).

ES 2 341 334 T3

3. Un proceso para preparar una composición catalizadora para la polimerización de olefinas como la reivindicada en la reivindicación 1 ó 2, en donde, en la fórmula (I) del compuesto de organoaluminio E), R¹ es alquilo C₃-C₁₀ y R² y R³ son cada uno hidrógeno o alquilo C₃-C₁₀.

5 4. Un sistema catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende una composición catalizadora preparada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Un sistema catalizador para la polimerización de olefinas como el reivindicado en la reivindicación 4 que comprende además

10

G) al menos un compuesto organometálico adicional

como depurador con el cual se ponen en contacto los monómeros antes de ponerlos en contacto a ellos con la composición catalizadora preparada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

15

6. El uso de una composición catalizadora preparada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para la polimerización de olefinas.

20

7. El uso de un sistema catalizador como el reivindicado en las reivindicaciones 4 ó 5 para la polimerización de olefinas.

8. Un proceso para la polimerización de olefinas en el cual se utiliza una composición catalizadora preparada como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

25

9. Un proceso para la polimerización de olefinas en el cual se utiliza un sistema catalizador como el reivindicado en la reivindicación 4 ó 5.

30

35

40

45

50

55

60

65