

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 351**

51 Int. Cl.:  
**C08F 4/649** (2006.01)  
**C08F 4/651** (2006.01)  
**C08F 110/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08867168 .0**  
96 Fecha de presentación: **22.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2225287**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2010**

54 Título: **COMPONENTES DE CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS.**

30 Prioridad:  
**28.12.2007 EP 07150461**  
**09.01.2008 US 10535**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.01.2012**

73 Titular/es:  
**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L.**  
**VIA PERGOLESI 25**  
**20124 MILANO, IT**

72 Inventor/es:  
**COLLINA, Gianni y**  
**FUSCO, Ofelia**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 372 351 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

Componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas

5 La presente invención, se refiere a un catalizador prepolimerizado para la polimerización de olefinas, de una forma particular, propileno que tiene un tamaño medio específico de partícula de los componentes y que comprende un soporte a base de dihaluro de Mg, sobre el cual se encuentra depositado un compuesto de Ti que tiene por lo menos un enlace de Ti-halógeno, y por lo menos dos compuestos donantes de electrones, seleccionados de entre clases específicas. La presente invención, se refiere adicionalmente a un procedimiento en fase de gas, para la  
10 polimerización de olefinas, que se realiza en presencia de un sistema catalizador que comprende el citado componente catalizador.

El comportamiento de un reactor de fase de gas, se conoce bien, en el arte de la técnica especializada. Cuando se realiza de una forma apropiada, este tipo de técnica de polimerización, es apta para proporcionar, mediante un coste  
15 de inversiones relativamente bajo, polímeros dotados de unas buenas propiedades. En los reactores de fase de gas, el rendimiento productivo del reactor, es proporcional a la cantidad de calor de polimerización que se puede extraer del lecho fluidificado. El calor, se intercambia por mediación del gas de recirculación y, en algunos procesos, acontece una condensación parcial y, el líquido resultante, se inyecta al interior del lecho del polímero. En este caso, puede decirse que, el proceso se realiza operando en modo de condensación.

El rendimiento productivo del reactor, se lleva generalmente a su punto máximo, procediendo a incrementar el caudal de flujo de masa, hasta el valor límite que permita la velocidad del gas de fluidificación. Al exceder este límite, se arrastra una significativa porción de las partículas de polímero, mediante el gas de recirculación: como consecuencia de ello, acontece una recirculación del gas y un recubrimiento de las tuberías y de las paletas de  
20 ventilación y, los tubos de intercambio de calor y la rejilla de distribución, se obturan. A su vez, se incrementan los costes de mantenimiento, se alarga el tiempo de fabricación, y se encuentran también involucradas pérdidas de producción.

La velocidad de arrastre, es función directa del tamaño de partícula y de la densidad. La partículas mayores y / o  
30 menores, permiten una mayor velocidad de fluidificación y, así de este modo, con objeto de optimizar la velocidad del gas, la densidad del polímero, debería mantenerse en su máximo valor permitido por el grado final de aplicación, mientras que, simultáneamente, debe evitarse una fracción polimérica pequeña.

Una de las fuentes de las reducidas fracciones poliméricas, los denominados "finos", se debe a la alta reactividad durante las etapas iniciales de polimerización, lo cual provoca el que, el catalizador, se fragmente de una forma irregular. En concordancia con los conocimientos generales, puede representarse otra fuente de pequeñas partículas, mediante el uso de precursores de catalizadores que tengan un diámetro medio de partícula pequeño, tal como el correspondiente a tamaño de 30  $\mu\text{m}$ , de una forma particular, según se expone en el documento de patente europea EP-B-713 388, en combinación con una ancha distribución del tamaño de partícula.

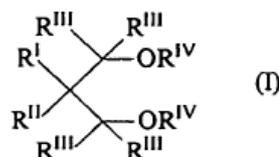
40 Se conoce, por parte de aquéllas personas expertas en el arte especializado de la técnica, y también se describe en muchas publicaciones de patente, tales como la publicación de patente europea EP-B- 541 760, el hecho de que, con objeto de resolver estos problemas, se aconseja utilizar un precursor de catalizador que tenga un tamaño medio de partícula superior a 30  $\mu\text{m}$ , el cual necesita prepolimerizarse bajo unas condiciones controladas, que tengan una morfología controlada. Después de la prepolimerización, las partículas del catalizador, crecen en tamaño y, asimismo, éstas incrementan su resistencia, de tal forma que disminuye su tendencia a romperse, bajo condiciones de polimerización. Como consecuencia de ello, el catalizador, es apto para producir partículas de polímero de mayor tamaño y, asimismo, se reduce la formación de "finos". No obstante, por el efecto de la prepolimerización, la actividad del catalizador, a menudo, se reduce y, ésta, frustra parcialmente los esfuerzos para obtener una mayor  
50 productividad, mediante la utilización de partículas de catalizador prepolimerizado, de mayor tamaño.

Se ha encontrado, de una forma sorprendente, el hecho de que, un catalizador prepolimerizado que tenga un tamaño medio de partícula inferior a 30  $\mu\text{m}$ , y que comprenda un precursor de catalizador sobre el cual, se encuentren soportados un éster de ácido dicarboxílico aromático y un 1,3-diéter específico, sobre cloruro de magnesio, exhibe,  
55 conjuntamente con una estabilidad morfológica mejorada, una actividad muy alta.

Los componentes catalizadores que comprenden un soporte elaborado a base de cloruro de magnesio, sobre el cual se encuentran soportados un compuesto de titanio y un par de compuestos específicos donantes de electrones, seleccionados entre los ésteres del ácido dicarboxílico y diéteres, se dan a conocer en el documento de patente internacional WO 99 / 057 160. Según este documento, los catalizadores de este modo obtenidos, permiten la obtención de polímeros de propileno, con unos altos valores de insolubilidad en xileno, combinados con un alto rango de isotacticidad. La posibilidad de utilizar el citado compuesto en una polimerización en fase de gas, se menciona únicamente de una forma genérica. En ningún sitio se discute o se menciona el tamaño medio de los catalizadores, la etapa de prepolimerización, y en su mayor parte, en ningún sitio se da a conocer o se remite al problema técnico asociado con el uso los citados catalizadores, en la polimerización en fase de gas.  
65

Correspondientemente en concordancia, es un objeto de la presente invención, un componente catalizador prepolimerizado que tenga un tamaño medio de partícula igual o inferior a un valor de 30  $\mu\text{m}$ , que comprenda un componente catalizador sólido, el cual comprenda haluro magnésico, un compuesto de titanio que tenga por lo menos un enlace de Ti-halógeno, y por lo menos dos compuestos donantes de electrones, seleccionándose, uno de ellos, de entre 1,3-diéteres, y seleccionándose, el otro, de entre ácidos mono ó dicarboxílicos, aromáticos, prepolimerizándose, dicho componente catalizador sólido, con una olefina que tenga de 2 a 10 átomos de carbono, en una extensión tal que, el polímero de olefina de esta forma obtenido, sea igual o inferior a 50 g de componente catalizador sólido.

De entre los 1,3-diéteres mencionados anteriormente, arriba, se prefieren, de una forma particular, los compuestos de la fórmula (I)



en donde,  $\text{R}^{\text{I}}$  y  $\text{R}^{\text{II}}$ , son iguales o diferentes y son hidrógeno o grupos hidrocarburo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , lineales o ramificados, los cuales pueden también formar una o más estructuras cíclicas; los grupos  $\text{R}^{\text{III}}$ , iguales o diferentes los unos con respecto a los otros, son hidrógeno o grupos hidrocarburo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ; los grupos  $\text{R}^{\text{IV}}$ , iguales o diferentes los unos con respecto a los otros, tienen el mismo significado que  $\text{R}^{\text{III}}$ , excepto en cuanto a lo referente el hecho de que, éstos, no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos  $\text{R}^{\text{I}}$  a  $\text{R}^{\text{IV}}$ , pueden contener heteroátomos seleccionados de entre halógenos, N, O, S y Si.

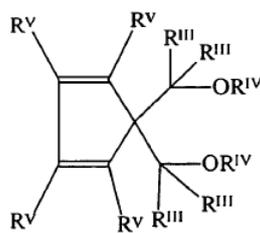
De una forma preferible,  $\text{R}^{\text{IV}}$ , es un radical alquilo de 1 – 6 átomos de carbono y, de una forma más particular, un metilo, mientras que, los radicales  $\text{R}^{\text{III}}$ , de una forma preferible, son hidrógeno. Adicionalmente, además, cuando  $\text{R}^{\text{I}}$  es metilo, etilo, propilo, ó isopropilo,  $\text{R}^{\text{II}}$ , puede ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, tert.-butilo, isopentilo, 2-etilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, fenilo ó bencilo; cuando  $\text{R}^{\text{I}}$  es hidrógeno,  $\text{R}^{\text{II}}$ , puede ser etilo, butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, 2-etilhexilo, ciclohexiletilo, difenilmetilo, p-clorofenilo, 1-naftilo, 1-decahidronaftilo;  $\text{R}^{\text{I}}$  y  $\text{R}^{\text{II}}$ , pueden también ser iguales y pueden ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, tert.-butilo, neopentilo, fenilo, bencilo, ciclohexilo, ciclopentilo.

Los ejemplos específicos de éteres que pueden utilizarse de una forma ventajosa, incluyen a: 2-(2-etilhexil)1,3-dimetoxipropano,

2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-sec.-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-tert.-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-cumil-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano, 2(p-fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, 2(p-tert.-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dietoxipropano, 2,2-dibutil-1,3-dietoxipropano, 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-metilciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-metilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibencil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dibutoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-sec.-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-tert.-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-iso-propil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano. Adicionalmente además, se prefieren, de una forma particular, los 1,3-diéteres de la fórmula (II)

5

10



(II)

15

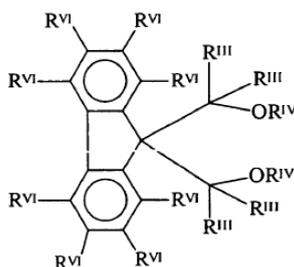
20

25

en donde, los radicales  $R^{IV}$ , tienen el mismo significado que el que se explicado anteriormente, arriba y, los radicales  $R^{III}$  y los radicales  $R^V$ , iguales o diferentes el uno con respecto al otro, se seleccionan de entre el grupo consistente en hidrógeno; halógenos, de una forma preferible, Cl y F; radicales alquilo  $C_1-C_{20}$ , lineales o ramificados; radicales cicloalquilo  $C_3-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{20}$ , alcarilo  $C_7-C_{20}$  y aralquilo  $C_7-C_{20}$ , y dos o más de los radicales  $R^V$ , pueden encontrarse unidos, el uno con el otro, para formar estructuras cíclicas condensadas, saturadas o insaturadas, opcionalmente, sustituidas con radicales  $R^{IV}$ , seleccionados de entre el grupo consistente en halógenos, de una forma preferible, Cl y F; radicales alquilo  $C_1-C_{20}$ , lineales o ramificados; radicales cicloalquilo  $C_3-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{20}$ , alcarilo  $C_7-C_{20}$  y aralquilo  $C_7-C_{20}$ ; conteniendo dichos radicales alquilo  $R^V$  y  $R^VI$ , de una forma opcional, uno o más heteroátomos, como sustitutos para átomos de carbono ó hidrógeno, o ambos. De una forma preferible, en los 1,3-diéteres de las fórmulas (I) y (II), todos los radicales  $R^{III}$ , son hidrógeno, y todos los radicales  $R^{IV}$ , son metilo. Adicionalmente, además, se prefieren, de una forma partícula, los diéteres 1,3 de la fórmula (II), en la cual, dos o más de los radicales  $R^V$ , se encuentran unidos, el uno con el otro, para formar una o más estructuras cíclicas, condensadas, de una forma preferible, bencénicas, opcionalmente sustituidas por radicales  $R^{VI}$ . Se prefieren especialmente los compuestos de la fórmula (III):

30

35



40

(III)

45

en donde, los radicales  $R^{VI}$ , iguales o diferentes, son hidrógeno; halógenos, de una forma preferible, Cl y F; radicales alquilo  $C_1-C_{20}$ , lineales o ramificados; radicales cicloalquilo  $C_3-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{20}$ , alquilarilo  $C_7-C_{20}$  y aralquilo  $C_7-C_{20}$ , que contienen, de una forma opcional, uno o más heteroátomos, seleccionados de entre el grupo consistente en N, O, S, P, Si y halógenos, de una forma particular Cl y F, como sustitutos para carbono ó hidrógeno, o ambos; los radicales  $R^{III}$  y  $R^V$ , son tal y como éstos se han definido para la fórmula (II).

50

Los ejemplos específicos de compuestos comprendidos en las fórmulas (II) y (III), son:

55

60

65

- 1,1-bis(metoximetil)-ciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafenilciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-3,4-diciclopentilciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)indeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3-dimetilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-3,6-dimetilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4-fenilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4-fenil-2-metilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4-ciclohexilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-(3,3,3-trifluoropropil)indeno;

- 1,1-bis(metoximetil)-7-trimetilsilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-trifluorometilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-metilindeno;  
 5 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclopentilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-isopropilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclohexilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-tert.-butilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-tert-butil-2-metilindeno;  
 10 1,1-bis(metoximetil)-7-fenilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-2-fenilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-1H-benz[o]indeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-1H-2-metilbenz[o]indeno;  
 9,9-bis(metoximetil)fluoreno;  
 15 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrametilfluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,3-benzofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-dibenzofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diisopropilfluoreno;  
 20 9,9-bis(metoximetil)-1,8-diclorofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-1,8-difluorofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofluoreno;  
 25 9,9-bis(metoximetil)-4-tert.-butilfluoreno.

El otro compuesto donante de electrones que debe encontrarse presente en el componente catalizador sólido de la invención, debe seleccionarse de entre los ésteres de ácidos mono- ó policarboxílicos, aromáticos.

- 30 Los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, se seleccionan de entre los ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ó arilo de ácidos benzóicos y ftálicos, pudiendo éstos encontrarse sustituidos. Los ésteres de alquilo de los citados ácidos, son lo que se prefieren. Se prefieren, de una forma particular, los ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineales o ramificados. Los ejemplos específicos de éstos, son el benzoato de etilo, el benzoato de n-butilo, el p-metoxibenzoato de etilo, el p-etoxibenzoato de etilo, el benzoato de isobutilo, el p-toluato de etilo, el ftalato de dietilo, el ftalato de di-n-propilo,  
 35 el ftalato de di-n-butilo, el ftalato de di-n-pentilo, el ftalato de di-i-pentilo, el ftalato de bis(2-etilhexilo) el ftalato de etil-isobutilo, el ftalato de etil-n-butilo, el ftalato de di-n-hexilo, y el ftalato de isobutilo.

- Tal y como se ha explicado anteriormente, arriba, los componentes catalizadores sólidos incluidos en el componente catalizador prepolimerizado de la presente invención, comprenden, adicionalmente a los donantes de electrones  
 40 anteriormente descritos, un compuesto de titanio, que tiene, por lo menos, un enlace de Ti-halógeno y un haluro de Mg. El haluro de magnesio, de una forma preferible, es MgCl<sub>2</sub>, en forma activa, el cual se conoce de una forma extensa, a raíz de la literatura, como siendo un soporte para los catalizadores de Ziegler - Natta. Los documentos de patente estadounidense USP 4.298.718 y USP 4.495.338, fueron los primeros en describir el uso de estos compuestos, en las catalizaciones de Ziegler - Natta. Se conoce, a raíz de dichos documentos de patente, el hecho  
 45 de que, los dihaluro de magnesio, en forma activa, utilizados como soporte o como co-soporte, en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas, se caracterizan mediante espectro de rayos X, en el cual, la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro de haluro no activo, se encuentra disminuida en su intensidad, y se encuentra reemplazada por un halo, cuya máxima intensidad, se desplaza hacia ángulos más pequeños, con relación a aquél de la línea más intensa.

- 50 Los compuestos de titanio preferidos utilizados en los componentes de catalizadores de la presente invención, son el TiCl<sub>4</sub> y el TiCl<sub>3</sub>; adicionalmente, además, también pueden utilizarse los haloalcoholatos de Ti de la fórmula Ti(OR)<sub>n</sub>-<sub>y</sub>X<sub>y</sub>, en donde, n, es la valencia del titanio, y es un número comprendido entre 1 y n-1, X es halógeno y, R, es un radical hidrocarburo, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

- 55 La preparación del componente catalizador sólido, puede llevarse a cabo, en concordancia con varios procedimientos.

- Según un procedimiento preferido, el componente catalizador sólido, puede prepararse procediendo a hacer  
 60 reaccionar un compuesto de titanio de la fórmula Ti(OR)<sub>n</sub>-<sub>y</sub>X<sub>y</sub>, en donde, n, es la valencia de titanio e, y, es un número entre 1 y n, de una forma preferible TiCl<sub>4</sub>, con un cloruro de magnesio derivado de un aducto de un reducido y apropiado tamaño de partícula, que tiene la fórmula MgCl<sub>2</sub>pROH, en donde, p, es un número comprendido entre 0,1 y 6, de una forma preferible, un número que va desde 2 hasta 3,5, y R es un radical hidrocarburo, que tiene 1 - 18 átomos de carbono. El aducto, puede prepararse en una forma esférica y tamaño de partícula apropiadas,  
 65 procediendo a mezclar alcohol con cloruro magnésico, en presencia de un hidrocarburo inerte, inmiscible con el

aducto, operando bajo unas condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100 – 103°C). A continuación, la emulsión, se extingue rápidamente, provocando con ello la solidificación del aducto, en forma de pequeñas partículas esféricas. Se obtiene un reducido y apropiado tamaño de partícula, procediendo a aportar, al sistema, unas tensiones de cizallamiento de alta energía, manteniendo unas condiciones tales, en el mezclador, de forma que se obtenga un número de Reynolds ( $Re_M$ ) correspondiente a un valor entre 10.000 y 80.000, de una forma preferible, entre 30.000 y 80.000. El tipo de flujo de un líquido, en el interior de un mezclador, se describe mediante el anteriormente mencionado número de Reynolds ( $Re_M$ ), el cual se define mediante la fórmula  $Re = NL^2 \cdot d / \eta$ , en donde, N, es el número de revoluciones del agitador, por unidad de tiempo, L, es la longitud característica del agitado, mientras que, d, es la densidad de la emulsión y  $\eta$ , es la viscosidad dinámica. Debido a lo anteriormente descrito, se tiene como resultado el hecho de que, uno de los procedimientos para reducir el tamaño de partícula del aducto, es el consistente en incrementar la tensión de cizallamiento proporcionada por el sistema. Esto puede llevarse a cabo, de una forma general, procediendo a incrementar el número de revoluciones del agitador, o en concordancia con lo descrito en el documento de patente internacional WO 05 / 039 745, mediante la utilización de dispositivos específicos para preparar la emulsión que tiene las partículas de la fase dispersada, en un tamaño de partícula pequeño.

En concordancia con el documento de patente internacional WO 02 / 051 544, se obtienen unos resultados particularmente buenos, cuando los números de Reynolds, se mantienen, también, durante la transferencia de la emulsión, en la etapa de extinción, y también durante la extinción.

Cuando se aporta una energía suficiente al sistema, se pueden obtener partículas esféricas del aducto, que tengan ya un diámetro medio lo suficientemente pequeño y apto como para generar un componente catalizador sólido, con un tamaño de partícula igual o inferior a un valor de 30  $\mu m$ .

Las partículas del aducto de este modo obtenidas, tienen un tamaño de partícula medio determinado con el procedimiento descrito en la sección de caracterización que se facilita abajo, a continuación, que es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 5 hasta 25  $\mu m$ , de una forma preferible, desde 5 hasta 20  $\mu m$  y, de una forma preferible, una distribución del tamaño de partícula (SPAN), inferior a 1,2, calculado según la fórmula  $\frac{P90 - P10}{P50}$

en donde, en una curva de la distribución del tamaño de partícula determinado en concordancia con el mismo sistema, en donde, P90, es el valor del diámetro, de tal forma que, el 90% del volumen total de las partículas, tenga un diámetro inferior que este valor; P10, es el valor del diámetro, de tal forma que, el 10% del volumen total de las partículas, tenga un diámetro inferior que este valor, y P50, es el valor del diámetro, de tal forma que, el 50% del volumen total de las partículas, tenga un diámetro inferior que este valor.

Las distribuciones del tamaño de partícula, pueden ser inherentemente estrechas, siguiendo las enseñanzas de los documentos de patente internacional WO 05 / 039 745 y WO 02 / 051 544. NO obstante, en una forma alternativa a este procedimiento, o para estrechar más la extensión (SPAN), pueden eliminarse las fracciones más gruesas y / o más finas, mediante medios apropiados, tales como los consistentes en un tamizado mecánico y / o elutriación, en un sistema fluido.

Las partículas del aducto, se pueden hacer reaccionar directamente con el compuesto de titanio, o éstas pueden someterse previamente a una desalcoholización térmica controlada (a una temperatura de 80 – 130°C), de tal forma que se obtenga un aducto, en el cual, el número de moles de alcohol sea, de una forma general, inferior a 3, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de titanio, puede llevarse a cabo procediendo a suspender las partículas del aducto (desalcoholizado o tal cual), en  $TiCO_4$  frío (generalmente, a una temperatura de 0°C); la mezcla, se calienta hasta una temperatura de 80 – 130°C, y se mantiene a esta temperatura, durante un transcurso de tiempo de 0,5 – 2 horas. El tratamiento con  $TiCl_4$ , puede llevarse a cabo una vez o más veces. Los compuestos donantes de electrones, pueden añadirse durante el tratamiento con  $TiCl_4$ . Éstos pueden añadirse conjuntamente, en el mismo tratamiento con  $TiCl_4$ , ó de una forma separada, en don o más tratamientos.

Los componentes catalizadores sólidos obtenidos en concordancia con el procedimiento anteriormente descrito, arriba, muestran un área de superficie (mediante el procedimiento de B.E.T), que es generalmente la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 20 y 500  $m^2/g$  y, siendo ésta, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido entre 50 y 400  $m^2/g$ , y una porosidad total (mediante el procedimiento de B.E.T), correspondiente a un valor mayor de 0,2  $cm^3/g$ , siendo ésta, de una forma preferible, de un valor comprendido entre 0,2 y 0,6  $cm^3/g$ .

En los procedimientos de preparación mencionados anteriormente, arriba, los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, pueden añadirse como tales, o de una forma alternativa, éstos pueden obtenerse in situ, mediante la utilización de un precursor apropiado, capaz de poderse transformar en el compuesto donante de electrones deseado, por mediación, por ejemplo, de reacciones químicas conocidas, tales como las consistentes en la esterificación, y la transesterificación.

Independientemente del procedimiento de preparación utilizado, la cantidad final del un compuesto donante de electrones o de los dos compuestos donantes de electrones, es tal que, el factor de relación molar, con respecto al  $MgCl_2$ , es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,01 hasta 1, de una forma preferible, de 0,05 a 0,5, mientras que, el factor de relación molar entre el 1,3-diéter y el éster del ácido carboxílico aromático, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 50 hasta 0,002, de una forma preferible, desde 30 hasta 0,1 y, de una forma mayormente preferible, desde 20 hasta 0,2.

Tal y como se ha explicado anteriormente, arriba, el componente catalizador pre-polimerizado, puede obtenerse procediendo a prepolimerizar el componente catalizador sólido, conjuntamente con una olefina que tenga de 2 a 10 átomos de carbono. Dicha olefina, se selecciona, de una forma preferible, de entre etileno, propileno, buteno-1, hexeno, 4-metil-1-penteno, y octeno-1. Se prefiere, de una forma particular, el uso de etileno.

La prepolimerización, se lleva a cabo, normalmente, en presencia de un compuesto de alquil-Al. El compuesto de alquil-Al (B), se elige, de una forma preferible, de entre los compuestos de trialquil-aluminio, tales como, por ejemplo, el trietilaluminio, el triisobutilaluminio, el tri-n-butilaluminio, el tri-n-hexilaluminio, el tri-n-octilaluminio. Es también posible, el utilizar mezcla de trialquilaluminios, con haluro de alquil-aluminio, hidruros de alquil-aluminio, o sesquicloruros de alquilaluminio, tales como el  $AlEt_2Cl$  y el  $Al_2Et_3Cl_3$ .

Se ha encontrado como particularmente ventajoso, el hecho de llevar a cabo la citada pre-polimerización, utilizando unas reducidas cantidades de compuesto de alquil-Al. De una forma particular, la citada cantidad, podría ser la apropiada como para tener un valor de relación molar correspondiente a un factor de comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,001 hasta 50, siendo dicho factor de relación molar, de una forma preferible, el correspondiente a un valor que va desde 0,001 hasta 10 y, de una forma más preferible, el correspondiente a un valor que va desde 0,05 hasta 2,5. Puede también emplearse un donante externo seleccionado de entre los compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos, cetonas y 1,3-diéteres de la fórmula general (I), como los que se han citado anteriormente, arriba. No obstante, se he encontrado como ventajoso, con objeto de conservar la actividad del catalizador durante unos prolongados transcurros de tiempo, el llevar a cabo la prepolimerización, sin utilizar un donante externo.

La prepolimerización, puede llevarse a cabo en fase líquida (en suspensión o en solución), en fase de gas, a unas temperaturas que son, de una forma general, inferiores a un valor de  $50^\circ C$ , de una forma preferible, a unas temperaturas comprendidas dentro de unos márgenes situados entre  $-20$  y  $30^\circ C$  y, de una forma preferible, a unas temperaturas comprendidas dentro de unos márgenes situados entre  $-10$  y  $20^\circ C$ . Adicionalmente, además, ésta se lleva a cabo, de una forma preferible, en un diluyente líquido seleccionado de entre hidrocarburos líquidos. Entre éstos, el pentano, el hexano y el heptano, son los que se prefieren.

En concordancia con lo ya descrito anteriormente, arriba, resulta evidente el hecho de que, con el término pre-polimerización, se pretende dar a entender una polimerización que se lleva a cabo para la obtención de una producción relativamente baja de polímero, con respecto al peso inicial del citado componente catalizador sólido. De una forma particular, los términos prepolimerización y prepolímero, pueden utilizarse, en concordancia con la presente invención, cuando la cantidad de polímero de olefina, es igual o inferior a 50 gramos, por gramo de componente catalizador sólido. Puesto que, el tamaño medio del catalizador sólido se incrementa, de una forma general, mediante la prepolimerización, debe evitarse la utilización de una extensión de la prepolimerización, que proporcione un tamaño medio de partícula que exceda de los  $30 \mu m$ . La extensión de la prepolimerización, puede controlarse fácilmente, controlando la cantidad de monómero que se esté prepolimerizando. Las personas expertas en el arte especializado de la técnica, comprenderán fácilmente, el hecho de que, en concordancia con un tamaño medio partícula más reducido del componente catalizador sólido de partida, puede producirse una cantidad relativamente mayor de prepolímero, al mismo tiempo que, simultáneamente, se respete el límite del tamaño final de  $30 \mu m$ . Y a la inversa, para iniciar un componente catalizador sólido con un tamaño de partícula medio más grande, pueden producirse unas cantidades menores de prepolímero. Así, por lo tanto, en concordancia con la presente invención, se prefiere el prepolimerizar el componente catalizador sólido con la olefina, en una extensión tal, que la cantidad de prepolímero de olefina sea, de una forma general, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,1 hasta 10 gramos y, de una forma preferible, comprendida dentro de unos márgenes que van desde 0,5 hasta 5 gramos de polímero, por gramos del citado componente catalizador sólido.

Correspondientemente en concordancia, el tamaño medio de partícula final del catalizador prepolimerizado, de una forma preferible, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 15 hasta  $30 \mu m$ , siendo éste, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 30 hasta  $30 \mu m$ . Tales tipos de valores preferidos de la extensión de la prepolimerización y del tamaño medio final del tamaño de partícula, se encuentran correlacionados con los valores preferidos del tamaño medio de partícula del componente catalizador sólido de partida previamente descrito, arriba.

Los componentes catalizadores sólidos en concordancia con la presente invención, se utilizan en la prepolimerización de olefinas, procediendo a hacer reaccionar éstos con compuestos de organo-aluminio, en concordancia con procedimientos conocidos.

5 De una forma particular, es un objeto de la presente invención, un catalizador para la prepolimerización de olefinas  $\text{CH}_2\text{-CHR}$ , en las cuales, R, es hidrógeno ó un radical hidrocarbilo con 1 – 12 átomos de carbono, que comprende el producto de la reacción entre:

- (i) el componente catalizador sólido prepolimerizado, según se ha dado a conocer anteriormente, arriba y
- (ii) un compuesto de alquil-aluminio.

10 El compuesto de alquil-Al (ii), se elige, de una forma preferible, de entre los compuestos de trialquil-aluminio, tales como, por ejemplo, el trietil-aluminio, el triisobutil-aluminio, el tri-n-butil-aluminio, el tri-n-hexil-aluminio, y el tri-n-octil-aluminio. Es también posible, el hecho de utilizar haluros de alquil-aluminio, hidruros de alquil-aluminio, ó sesquicloruros de alquil-aluminio, tales como los  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , y  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ , siendo también posible el utilizar una mezcla de éstos con los trialquil-aluminios anteriormente citados, arriba.

15 Cuando éstos se utilizan en la prepolimerización de propileno, con objeto de obtener unos altos valores de isotacticidad y de insolubilidad en xileno, el sistema catalizador anteriormente mencionado, arriba, puede utilizarse en combinación con un donante externo (iii).

20 Los compuestos donantes de electrones externos, incluyen a los compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y, de una forma particular la 2,2,6,6-tetrametil-piperidina, cetonas y los 1,3-diéteres de la fórmula general (I), anteriormente citada, arriba.

25 La clase de compuestos donantes de electrones externos preferida, es la correspondiente a los compuestos de silicio de la fórmula  $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$ , en donde, a y b, son números enteros que van desde 0 hasta 2, c es un número entero que va de 1 a 3 y, la suma (a + b + c), es 4.  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ , y  $\text{R}^7$ , son radicales alquilo, cicloalquilo ó arilo con 1 – 18 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos. Se prefieren, de una forma particular, los compuestos de silicio, en los cuales, a es 1, b es 1, c es 2, por lo menos una de las  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  se seleccionan de entre grupos alquilo, cicloalquilo ó arilo, ramificados, con 3 – 10 átomos de carbono, que contienen, opcionalmente, heteroátomos, y  $\text{R}^7$  es un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , de una forma particular, metilo. Los ejemplos preferidos de tales tipos compuestos de silicio, son el (metilciclohexildimetoxisilano, el difenildimetoxisilano, metil-t.-butildimetoxisilano, el dicitropentildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)t.-butildimetoxisilano, el (2-etilpiperidinil)-t.hexildimetoxisilano, el (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, y el metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano. Adicionalmente, además, se prefieren, también, los compuestos de silicio, en los cuales, a es 0, c es 3,  $\text{R}^6$  es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y  $\text{R}^7$  es metilo. Los ejemplos de tales tipos de compuestos de silicio preferidos, son el ciclohexiltrimetilsilano, el tert.-butiltrimetoxisilano y el t.hexiltrimetoxilano.

30 El compuestos donante de electrones (iii), se utiliza en una cantidad tal, como para proporcionar un factor de relación molar, entre el compuesto de organo-aluminio y el citado compuesto donante de electrones (iii), correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,1 hasta 500, siendo éste, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 hasta 300 y, de una forma más preferible, de un valor que va desde 3 hasta 100.

45 Así, por lo tanto, constituye un objeto adicional de la presente invención, un procedimiento para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2\text{=CHR}$ , en las cuales, R, es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 – 12 –átomos de carbono, realizado en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

- (i) el catalizador sólido prepolimerizado descrito anteriormente, arriba;
- (ii) un compuesto de alquil-aluminio y,

50 (iii) opcionalmente, un compuesto donante de electrones (donante externo).

El proceso de polimerización, puede llevarse a cabo en concordancia con técnicas que son conocidas, como por ejemplo, la polimerización en suspensión, utilizando para ello, un disolvente inerte de hidrocarburo, o la polimerización en masa, utilizando el monómero líquido (como por ejemplo, propileno), como medio de reacción. No obstante, tal y como se ha mencionado anteriormente, arriba, se ha encontrado como siendo particularmente ventajoso, el hecho de utilizar tales tipos de sistemas de catalizadores, en el proceso de polimerización en fase de gas, en donde, éstos, permiten la obtención de altos rendimientos productivos, conjuntamente con unas valiosas propiedades morfológicas, expresadas por unos altos valores de densidad aparente en masa.

60 El proceso correspondiente a este procedimiento, puede llevarse a cabo procediendo a operar en uno o más reactores con lechos fluidificados o mecánicamente agitados. De una forma típica, en los reactores de lecho fluidificado, la fluidificación, se obtiene mediante una corriente de gas de fluidificación, cuya velocidad, no es mayor que la velocidad de transporte. Como consecuencia de ello, el lecho de partículas fluidificadas, puede encontrarse en una zona más o menos confinada del reactor.

65

Tal y como se ha expuesto anteriormente, arriba, el catalizador de prepolimerización de la presente invención, puede utilizarse en reactores de lecho fluidificado, que no estén provistos de una sección de prepolimerización. Esto permite la obtención de polímeros, de una forma particular, polímeros de propileno, con unas densidades aparentes, en masa, correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes de 0,35 – 0,42 g/cm<sup>3</sup>, conjuntamente con unas actividades mayores de 20 kg/g de catalizador.

La polimerización, se lleva a cabo, de una forma general, a unas temperaturas correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 40 hasta 120°C, de una forma preferible, a unas temperaturas comprendidas dentro de unos márgenes que van desde 40 hasta 100°C, siendo especialmente preferido, un rango de temperaturas que va desde 50 hasta 90°C. La polimerización, se lleva a cabo en fase de gas y, la presión de funcionamiento operativo es, de una forma general, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 0,5 y 5 MPa, de una forma preferible, entre 1 y 8 MPa, siendo ésta, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa, la presión de funcionamiento operativo es, de una forma general de un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 1 y 8 MPa, siendo ésta, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 1,5 y 5 MPa.

Los ejemplos que se facilitan a continuación, se proporcionan con objeto de ilustrar mejor la invención.

## 20 CARACTERIZACIONES

### Determinación de la I.X.

Para la determinación de la I.X. (insolubilidad en xileno), se

Para la determinación de la I.X. (insolubilidad en xileno), se procede a disolver 250 ml de o-xileno, bajo régimen de agitación, a una temperatura de 135°C, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos y, a continuación, la solución, se enfría a una temperatura de 25°C y, después de un transcurso de tiempo de 30 minutos, se procede a filtrar el polímero insoluble. La solución insoluble, se evaporó en flujo de nitrógeno y, el residuo, se secó y se pesó, para determinar el porcentaje de polímero soluble y, a continuación, por diferencia, se determinó el porcentaje de I.X.

### Tamaño medio de partícula del aducto y de los catalizadores

El tamaño medio de partícula del aducto y de los catalizadores, se determinó mediante un método basado en el principio de difracción óptica de luz láser monocromática, con un aparato del tipo "Malvern Master Sizer 2000". El tamaño medio de partícula, se proporciona como P50.

### Tamaño medio de partícula de los polímeros

El tamaño medio de partícula de los polímeros, se determina mediante la utilización de un aparato para ensayo de medición mediante agitación y tamizado del tipo "Tyler Master Sizer RX-29 Model B", comercialmente disponible en el mercado, de procedencia de la firma Combustión Engineering Endecott, provisto de un juego de seis tamices, según norma ASTM E-18 – 87, de los números 5, 7, 10, 18, 35, y 2000, respectivamente.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

##### Preparación de las partículas precursoras sólidas

Las partículas de aducto, sólidas, se prepararon en concordancia con el procedimiento descrito en el ejemplo 2 del documento de patente internacional WO 05 / 039 745, con la diferencia en cuanto al hecho de que, la velocidad periférica del disco del rotor, se ajustó a un valor de 52,0 m/s. Su tamaño medio de partícula, era de 16,7 µm, mientras que, el contenido de alcohol, era de un porcentaje de aproximadamente un 57%, en peso.

##### Preparación del Componente Catalizador Sólido

En un reactor de acero inoxidable, de 60 l de capacidad, purgado con nitrógeno, se introdujeron 38 l de TiCl<sub>4</sub>, y se procedió a enfriar a una temperatura de 0°C. Mientras se mantenía un régimen de agitación, se procedió a introducir 172 g de ftalato de diisobutilo (DIBP), 111 g de 9,9-bis(metoxietoxi)fluoreno (b-MMF) y 2280 g de precursor microesférico, preparado de la forma que se ha descrito anteriormente, arriba. De esta forma, los factores de relación molar Mg/DIBP y Mg/b-MMF, eran respectivamente de 15 y 23. La temperatura, se aumentó a un valor de 100°C y se mantuvo a este nivel, durante un transcurso de tiempo de 60 minutos. A continuación, la temperatura se redujo a un valor de 75°C, se interrumpió el régimen de agitación y se dejó que el producto sólido sedimentara.

Después de un transcurso de tiempo de 60 minutos, se procedió a retirar el sobrenadante mediante aspiración. A continuación, se añadieron 38 l de  $TiCl_4$  fresco sobre el producto sólido. La mezcla, se dejó reaccionar, a una temperatura de  $110^\circ C$ , durante un transcurso de tiempo de 30 minutos y, a continuación, se procedió a enfriar el reactor, a una temperatura de  $75^\circ C$ , y se interrumpió el régimen de agitación; se dejó que el producto sólido sedimentara, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos y, el sobrenadante líquido, se extrajo mediante aspiración. Se procedió, otra vez, a añadir 38 l de  $TiCl_4$  fresco, sobre el producto sólido. La mezcla, se dejó reaccionar, a una temperatura de  $110^\circ C$ , durante un transcurso de tiempo de 30 minutos y, a continuación, se procedió a enfriar el reactor, a una temperatura de  $75^\circ C$ , y se interrumpió el régimen de agitación; se dejó que el producto sólido sedimentara, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos y, el sobrenadante líquido, se extrajo mediante aspiración. El sólido, se lavó con 6 x 38 l de hexano anhidro, seis veces, a una temperatura de  $60^\circ C$ , y una vez a la temperatura ambiente. Finalmente, se procedió a descargar el sólido, bajo la acción del vacío, y éste se analizó y se sometió a test de ensayo. Se obtuvo, como resultado, que éste tenía un tamaño de partícula de  $15,6 \mu m$  y una SPAN de 1,6. La composición final, era de Mg 13,3% en peso, Ti 3,1%, en peso, DIBP 8,1%, en peso, y bMMF, 3,8%, en peso.

#### Preparación del catalizador prepolimerizado

En un reactor de acero inoxidable, de 60 litros de capacidad, se introdujeron 35 litros de hexano, a una temperatura de  $20^\circ C$  y, mientras se mantenía un régimen de agitación, se introdujeron, también, 1.680 g del catalizador esférico, preparado de la forma que se ha descrito anteriormente, arriba. Manteniendo constante la temperatura interna, se procedió a introducir (lentamente), al interior del reactor, 84 g de tri-n-octil-aluminio (TNOA) en hexano, a la temperatura ambiente. A continuación, se procedió a introducir etileno, de una forma cuidadosa, a la misma temperatura, con un flujo constante de 220 g/h. El proceso de polimerización, se interrumpió, en el momento que se juzgó que se había alcanzado un grado teórico de conversión correspondiente a un valor de polímero por g de catalizador. Después de un lavado con hexano, a una temperatura de  $T = 20^\circ C$  (50 g/l), se procedió a secar y a analizar el catalizador pre-polimerizado resultante. Éste contenía 1,3 g de polietileno por g de catalizador y tenía un tamaño medio de partícula de  $27,7 \mu m$ .

#### Polimerización del propileno en fase de gas

##### Procedimiento de polimerización para la preparación de homopolímeros de propileno

En un reactor de polimerización en fase de gas, se introdujo polipropileno, procediendo a realizar a una alimentación separada, en un flujo continuo y constante de componente catalizador en un flujo de propano, el trietil-aluminio (TEAL), dicloropentilmetoxisilano (DCPMS) como donante externo, hidrógeno (utilizado como regulador de peso molecular), y propileno, en estado de gas, en las cantidades reportadas en la tabla 1. La temperatura de polimerización, era de  $75^\circ C$  y, la presión total, de 24 bar.

Las partículas de polímero saliente del reactor, se sometieron a un tratamiento de vapor, con objeto de eliminar los monómeros reactivos y sustancias volátiles y, a continuación, se secaron.

#### Preparación de las partículas de precursor sólido

La preparación, se llevó a cabo de la forma que se ha descrito en el ejemplo 1, con la diferencia en cuanto a lo referente al hecho de que se adoptó una velocidad de agitación menor. Como consecuencia de ello, el tamaño medio de partícula, era de  $26,1 \mu m$ , mientras que, el contenido de alcohol, era el correspondiente a un porcentaje de aproximadamente un 57%, en peso.

#### Preparación del componente catalizador sólido

La preparación, se llevó a cabo de la forma que se ha descrito en el ejemplo 1. El catalizador sólido de esta forma obtenido, resultó tener un tamaño medio de partícula de  $26,6 \mu m$ . La composición final, era la siguiente: Mg 16,5%, Ti 3,4%, DIBP 10,6%, bMMF 4,3%.

#### Preparación del catalizador pre-polimerizado

La preparación del catalizador pre-polimerizado, se realizó de la forma que se ha descrito en el ejemplo 1. El catalizador pre-polimerizado resultante, contenía 1,15 g de polietileno por g de catalizador, y tenía un tamaño medio de partícula de  $32,1 \mu m$ .

Tabla 1

Nº de ejemplo		1	Componente 1
TEAL /DCPMS	Factor de relación en peso	10	9
TEAL/catalizador(puro)	Factor de relación en peso	10	10,3
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	Mol.	0,029	0,30
Rendimiento	Kg/g	22,7	19,4
Insolubles en xileno	% en peso	97	97,2
Densidad aparente	g/cm <sup>3</sup>	0,389	0,304
MFR	g/10'	34,5	34,7

5

10

15

20

25

30

35

40

45

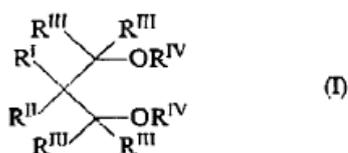
50

55

## REIVINDICACIONES

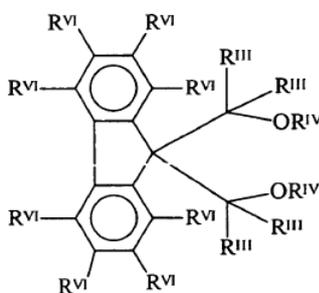
1.- Componente catalizador prepolimerizado para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en el cual, R, es hidrógeno ó un radical hidrocarbilo con 1 – 12 átomos de carbono, que tiene un tamaño medio de partícula igual o inferior a un valor de 30  $\mu\text{m}$ , que comprende un componente catalizador sólido, el cual comprenda haluro magnésico, un compuesto de titanio que tenga por lo menos un enlace de Ti-halógeno, y por lo menos dos compuestos donantes de electrones, seleccionándose, uno de ellos, de entre 1,3-diéteres, y seleccionándose, el otro de ellos, de entre ácidos mono ó dicarboxílicos, aromáticos, prepolimerizándose, dicho componente catalizador sólido, con una olefina que tenga de 2 a 10 átomos de carbono, en una extensión tal que, el polímero de olefina de esta forma obtenido, sea igual o inferior a 50 g de componente catalizador sólido.

2.- Componente catalizador sólido, según la reivindicación 1, en el cual, los 1,3-diéteres, se seleccionan de entre aquéllos de la fórmula (I)



en donde,  $\text{R}^{\text{I}}$  y  $\text{R}^{\text{II}}$ , son iguales o diferentes y son hidrógeno o grupos hidrocarburo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , lineales o ramificados, los cuales pueden también formar una o más estructuras cíclicas; los grupos  $\text{R}^{\text{III}}$ , iguales o diferentes los unos con respecto a los otros, son hidrógeno o grupos hidrocarburo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ; los grupos  $\text{R}^{\text{IV}}$ , iguales o diferentes los unos con respecto a los otros, tienen el mismo significado que  $\text{R}^{\text{III}}$ , excepto en cuanto a lo referente el hecho de que, éstos, no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos  $\text{R}^{\text{I}}$  a  $\text{R}^{\text{IV}}$ , pueden contener heteroátomos seleccionados de entre halógenos, N, O, S y Si.

3.- Componentes catalizadores, según la reivindicación 2, en los cuales, los 1,3-diéteres, se seleccionan de entre los compuestos de la fórmula (III):



en donde, los radicales  $\text{R}^{\text{VI}}$ , iguales o diferentes, son hidrógeno; halógenos, de una forma preferible, Cl y F; radicales alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , lineales o ramificados; radicales cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ , arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , alquilarilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  y aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ , que contienen, de una forma opcional, uno o más heteroátomos, seleccionados de entre el grupo consistente en N, O, S, P, Si y halógenos, de una forma particular Cl y F, como sustitutos para carbono ó hidrógeno, o ambos; los radicales  $\text{R}^{\text{III}}$ , iguales o diferentes el uno con respecto al otro, se seleccionan de entre el grupo consistente en hidrógeno; halógenos; radicales alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , lineales o ramificados; radicales cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ , arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , alcarilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  y aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ , y  $\text{R}^{\text{IV}}$ , iguales o diferentes la una con respecto a la otra, son grupos hidrocarburo  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ .

4.- Catalizador, según la reivindicación 1, en el cual, los ésteres de ácidos mono- ó dicarboxílicos aromáticos, se seleccionan de entre ftalatos.

5.- Componentes catalizadores, según la reivindicación 4, en los cuales, los citados ésteres, son ésteres de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , lineales o ramificados, de ácidos ftálicos.

6.- Componentes catalizadores, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los cuales, el factor de relación molar entre el 1,3-diéter y el donante éster, se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van de 0,02 a 50.

- 7.- Catalizador para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_3=\text{CH}_2$ , en el cual, R, es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 – 12 átomos de carbono, que comprende el producto de la reacción entre
- 5 (i) el componente catalizador sólido prepolimerizado, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes y  
(ii) un compuesto de alquil-aluminio.
- 8.- Catalizador, según la reivindicación 7, que comprende adicionalmente un compuesto donante de electrones externo.
- 10 9.- Catalizador, según la reivindicación 8, en el cual, el compuesto donante de electrones, se selecciona de entre los compuestos de silicio de la fórmula  $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$ , en donde, a y b, son números enteros que van desde 0 hasta 2, c es un número entero que va de 1 a 3 y, la suma (a + b + c), es 4;  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ , y  $\text{R}^7$ , son radicales alquilo, cicloalquilo ó arilo con 1 – 18 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos.
- 15 10.- Catalizador, según la reivindicación 9, en el cual, a es 1, b es 1 y c es 2.
- 11.- Procedimiento en fase de gas, para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en las cuales, R, es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 – 12 –átomos de carbono, realizado en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:
- 20 (i) el catalizador sólido prepolimerizado descrito en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes;  
(ii) un compuesto de alquil-aluminio y,  
(iii) opcionalmente, un compuesto donante de electrones externo.