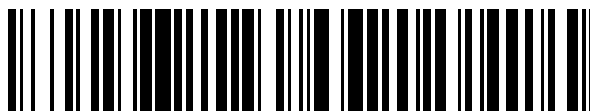


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 922**

51 Int. Cl.:
C08F 4/02 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07122048 .7**
96 Fecha de presentación: **30.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2065405**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

54 Título: **CATALIZADOR CON BAJA ÁREA SUPERFICIAL.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.02.2012

73 Titular/es:
BOREALIS TECHNOLOGY OY
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:
DENIFL, Peter;
LEINONEN, Timo;
HAIKARAINEN, Anssi y
VESTBERG, Torvald

74 Agente: **Mir Plaja, Mireia**

ES 2 373 922 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizador con baja área superficial

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un catalizador nuevo así como a su uso en procesos de polimerización.

10 **[0002]** En el campo de los catalizadores se están llevando a cabo grandes esfuerzos desde hace muchos años para mejorar adicionalmente los tipos de catalizadores personalizados para fines específicos. Por ejemplo, en procesos de polimerización, se usan ampliamente catalizadores Ziegler-Natta que tienen muchas ventajas. Habitualmente dichos catalizadores Ziegler-Natta se sustentan de forma típica sobre materiales portadores, tales como materiales de soporte porosos orgánicos e inorgánicos, tales como sílice, $MgCl_2$ o materiales poliméricos porosos. No obstante, dichos tipos de catalizadores sustentados sobre material de soporte o portador, poroso, externo, presentan, con bastante frecuencia, el inconveniente de que en procesos de polimerización de copolímeros de propileno con un alto contenido de comonomeros, se producen problemas no deseados de adherencia en los recipientes de los reactores así como en las líneas de transferencia. Por otra parte, la morfología de dichos sistemas catalizadores depende considerablemente de la morfología del material portador y, por lo tanto, esto deriva adicionalmente en polímeros con una densidad aparente bastante baja, lo cual es perjudicial teniendo en cuenta los altos rendimientos.

20 **[0003]** En el documento WO 2005/113613, se sugiere usar un catalizador según se describe en el documento WO 03/000754 en la fabricación de copolímeros de propileno heterofásicos. El catalizador utilizado permite incrementar el rendimiento puesto que se puede aumentar la densidad aparente del producto polimerizado. El catalizador está caracterizado en particular por un área superficial bastante baja. No obstante, dichos tipos de catalizadores resultan inadecuados en procesos en los que se incorporen cantidades elevadas de comonomeros al polímero. En particular, no se puede reducir satisfactoriamente la adherencia antes mencionada.

25 **[0004]** El documento WO 2007/077027 proporciona también partículas de catalizadores con un área superficial bastante baja aunque caracterizadas adicionalmente por inclusiones, es decir, áreas dentro de las partículas sin ninguna actividad catalítica. Dichos tipos de catalizador constituyen un avance en comparación con los catalizadores conocidos en la técnica y según se describe en el documento WO 03/000754. Por ejemplo, dichos tipos de catalizadores permiten producir polímeros de propileno con una cierta cantidad de comonomeros. No obstante, no se ha reconocido este hecho importante ni se ha reconocido que una mejora adicional de dicho tipo de catalizadores podría traer el avance definitivo en la fabricación de copolímeros de propileno con un alto contenido de comonomeros.

35 **[0005]** Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar un catalizador que permita producir copolímeros de propileno, en particular copolímeros de propileno heterofásicos o copolímeros de propileno aleatorios, con un alto contenido de comonomeros, es decir, incluso mayor que el 35% en peso, superando los problemas conocidos de adherencia en los recipientes de los reactores así como en las líneas de transferencia. De este modo, es otro objetivo de la presente invención reducir el riesgo de contaminación de los reactores. Por otra parte, debería garantizarse una producción elevada.

40 **[0006]** El hallazgo de la presente invención consiste en proporcionar un catalizador en forma de una partícula sólida con baja área superficial, en donde dicha partícula comprende material sólido de área superficial por debajo de $500 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de partícula reducido.

45 **[0007]** Por consiguiente, la presente invención se refiere a un catalizador en forma de una partícula sólida, en donde la partícula

- 50 (a) tiene una superficie específica menor que $20 \text{ m}^2/\text{g}$,
 (b) comprende un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido,
 (c) comprende un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y
 (d) comprende material sólido, en donde el material sólido

- 55 (i) no comprende sitios catalíticamente activos,
 (ii) tiene un área de superficie específica por debajo de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, y
 (iii) tiene un tamaño medio de las partículas por debajo de 200 nm .

60 **[0008]** Se puede decir también que la partícula sólida comprende material sólido que está exento de compuestos de metales de transición que se seleccionan de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) y exento de compuestos de actínido o lantánido.

[0009] En una realización alternativa, el catalizador se define por ser una partícula sólida, en donde la partícula sólida

- (a) tiene un área superficial medida menor que 20 m²/g,
 (b) comprende

(i) un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido, y
 (ii) un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), en donde (por lo menos) el compuesto de metal de transición (o el compuesto de actínido o lantánido) (i) con el compuesto metálico (ii) constituye los sitios activos de dicha partícula,
 y
 (c) comprende un material sólido, en donde el material sólido

- (i) no comprende sitios catalíticamente activos,
 (ii) tiene un área superficial específica por debajo de 500 m²/g, y
 (iii) tiene un tamaño medio de las partículas por debajo de 200 nm.

[0010] Se puede decir también que la partícula sólida comprende un material sólido que está exento de compuesto de metales de transición que se seleccionan de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) y exento de compuestos de actínido y lantánido.

[0011] Sorprendentemente, se ha observado que, con el catalizador antes definido, se pueden obtener copolímeros de propileno con un alto contenido de comonomeros sin provocar ningún problema de adherencia durante la fabricación. Además, la producción del material producido es mayor debido al aumento de la densidad aparente de los polímeros producidos. Como puede interpretarse, por ejemplo, a partir de la figura 1, con el nuevo catalizador, se pueden producir copolímeros de propileno heterofásicos con solubles en xileno bastante por encima del 40% en peso y que, sin embargo, presentan unas excelentes propiedades de fluxibilidad. La partícula de catalizador se caracteriza en particular por un área superficial muy baja que indica que la superficie de la partícula del catalizador está esencialmente exenta de poros que penetran en el interior de las partículas. Por otro lado, la partícula del catalizador comprende material sólido que, sin embargo, provoca áreas dentro de la partícula sin ninguna actividad catalítica. Debido al “efecto de duplicación”, con el nuevo catalizador, se puede producir, entre otros, un copolímero de propileno heterofásico, en donde dicho copolímero se caracteriza por una matriz polimérica que tiene una estructura de poros internos, la cual sin embargo no se extiende hacia la superficie de la matriz. En otras palabras, la matriz de un copolímero de propileno heterofásico de este tipo tiene poros o cavidades internos que no presentan ninguna conexión con la superficie de la matriz. Estos poros o cavidades internos pueden acumular el copolímero de propileno elastomérico producido en una fase de polimerización, cuando se produce polímero heterofásico. En un proceso de polimerización de múltiples fases, esta habitualmente es la segunda fase. De este modo, el material elastomérico se concentra principalmente en el interior de la matriz. No obstante, el material elastomérico es el causante principal de los problemas de adherencia en dicho tipo de procesos, cuando se usan catalizadores sustentados normales, pudiéndose evitar ahora dicho problema. En una realización especial y preferida, el material sólido se distribuye uniformemente dentro de la partícula sólida y, debido al efecto de duplicación, también es posible distribuir muy uniformemente, dentro de la matriz polimérica de propileno, el copolímero de propileno elastomérico. Esto permite evitar la formación de un gradiente de concentración dentro de la partícula polimérica. De este modo, el catalizador nuevo es el candidato ideal para procesos destinados a producir copolímeros de propileno heterofásicos. Pero no solamente para la fabricación de sistemas heterofásicos, el carácter excepcional del nuevo catalizador resulta evidente también cuando este nuevo catalizador se utiliza en procesos para la fabricación de copolímeros de propileno aleatorios con un alto contenido de comonomeros. El nuevo catalizador permite producir copolímeros de propileno aleatorios con cantidades razonablemente altas de comonomero y que presentan una buena aleatoriedad. Por otra parte, no se producen tampoco problemas de adherencia durante el proceso, ni siquiera con un alto contenido de comonomeros.

[0012] Naturalmente, el catalizador de la presente invención se puede usar para producir polipropileno aleatorio y heterofásico con cantidades menores de comonomero, o también para producir homopolímeros.

[0013] En lo sucesivo, se especifica adicionalmente la invención según se ha definido en las dos realizaciones de acuerdo con lo mencionado anteriormente.

[0014] Tal como se ha mencionado anteriormente, un requisito es que el catalizador esté en forma de una partícula sólida. La partícula típicamente tiene forma esférica, aunque la presente invención no se limita a una forma esférica. La partícula sólida de acuerdo con la presente invención también puede estar presente en formas redondas pero no esféricas, tales como partículas alargadas, o puede tener un tamaño regular. No obstante, la preferida de acuerdo con la presente invención es una partícula que tiene una forma esférica.

[0015] Otro aspecto esencial de la presente invención es que la partícula de catalizador esté esencialmente exenta de poros o cavidades que tengan acceso a la superficie. En otras palabras, la partícula de catalizador tiene áreas dentro de la partícula que no son catalíticamente activas aunque la partícula de catalizador está esencialmente exenta de poros o

cavidades, que estén abiertas a la superficie. La baja área superficial de la partícula de catalizador revela la ausencia de poros abiertos.

5 **[0016]** Los catalizadores Ziegler-Natta convencionales se sustentan sobre material de soporte externo. Dicho material tiene una alta porosidad y una alta área superficial lo cual significa que sus poros o cavidades están abiertos a su superficie. Dicho tipo de catalizador sustentado puede tener una alta actividad, aunque un inconveniente del tipo mencionado de catalizadores es que tiende a producir material adherente en particular cuando, en el proceso de polimerización, se usan altas cantidades de comonomero.

10 **[0017]** Por lo tanto, se aprecia que el catalizador según se define en el presente documento está exento de material de soporte externo y tiene un área superficial de baja a muy baja. En la medida de lo posible se valora una baja área superficial ya que, con la misma, la densidad aparente del polímero producido se puede incrementar permitiendo una alta producción de material. Por otra parte, una baja área superficial reduce también el riesgo de que la partícula de catalizador sólida presente poros que discurran desde el interior de la partícula hacia la superficie. Típicamente, la partícula de catalizador tiene un área superficial, medida de acuerdo con el método BET comúnmente conocido, con gas N₂ como adsorbente del análisis, menor que 20 m²/g, más preferentemente menor que 15 m²/g, aún más preferentemente menor que 10 m²/g. En algunas realizaciones, la partícula de catalizador sólida de acuerdo con la presente invención presenta un área superficial de 5 m²/g o menor.

20 **[0018]** La partícula de catalizador se puede definir adicionalmente por el volumen de los poros. De este modo, se valora que la partícula de catalizador tenga una porosidad menor que 1,0 ml/g, más preferentemente menor que 0,5 ml/g, todavía más preferentemente menor que 0,3 ml/g e incluso menor que 0,2 ml/g. En otra realización preferida, la porosidad no es detectable cuando se determina con el método aplicado según se define en la sección de ejemplos.

25 **[0019]** La partícula sólida de catalizador de acuerdo con la presente invención presenta además preferentemente un tamaño de partícula predeterminado. Típicamente, las partículas sólidas de acuerdo con la presente invención presentan una morfología uniforme y con frecuencia una distribución estrecha de los tamaños de partícula.

30 **[0020]** Por otra parte, la partícula sólida de catalizador de acuerdo con la presente invención tiene típicamente un tamaño mínimo de partícula no mayor que 500µm, es decir, preferentemente en el intervalo de entre 2 y 500 µm, más preferentemente entre 5 y 200 µm. En particular se prefiere que el tamaño medio de la partícula esté por debajo de 80 µm, todavía más preferentemente por debajo de 70µm. Un intervalo preferido para el tamaño medio de la partícula es entre 5 y 80 µm, más preferentemente entre 10 y 60µm. En algunos casos, el tamaño medio de la partícula está en el intervalo de entre 20 y 50 µm.

35 **[0021]** La partícula de catalizador de la invención comprende evidentemente uno o más componentes activos catalíticos. Estos componentes activos catalíticos constituyen los sitios catalíticamente activos de la partícula de catalizador. Tal como se explica de forma detallada posteriormente, los componentes activos catalíticos, es decir, los sitios catalíticamente activos, están distribuidos dentro de la parte de las partículas de catalizador que no es el material sólido. Preferentemente, los mismos están distribuidos uniformemente.

40 **[0022]** Son componentes activos de acuerdo con esta invención, además del compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido y el compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) (consúltese más arriba y más abajo), también compuestos de aluminio, compuestos adicionales de metales de transición, y/o cualquier(cualesquiera) producto(s) de reacción de un compuesto(s) de transición con compuestos metálicos del grupo 1 a 3 y compuestos de aluminio. De este modo, el catalizador se puede formar in situ a partir de los componentes del catalizador, por ejemplo, en solución, según una manera conocida en la técnica.

50 **[0023]** El catalizador en forma de solución (líquido) se puede convertir en partículas sólidas mediante la constitución de una emulsión de dicha fase de catalizador líquido en una fase continua, en donde la fase del catalizador constituye la fase dispersa en forma de gotitas. Solidificando las gotitas, se forman partículas sólidas de catalizador.

55 **[0024]** Debería entenderse también que la partícula de catalizador preparada según la invención se puede usar en un proceso de polimerización junto con cocatalizadores para formar un sistema catalizador activo, que puede comprender además, por ejemplo, dadores externos, etcétera. Además, dicho catalizador de la invención puede formar parte de otro sistema catalizador. Estas alternativas se sitúan dentro de los conocimientos de un experto.

60 **[0025]** De este modo, preferentemente la partícula de catalizador tiene un área superficial menor que 20 m²/g y comprende,

- (a) un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10, preferentemente titanio, de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de un actínido o lantánido,

(b) un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), preferentemente magnesio,

(c) opcionalmente un compuesto dador de electrones,

(d) opcionalmente un compuesto de aluminio, y

(e) material sólido, en donde el material sólido

(i) no comprende sitios catalíticamente activos,

(ii) tiene un área superficial específica por debajo de 430 m²/g, y

(iii) tiene un tamaño medio de las partículas por debajo de 100 nm.

[0026] Se dan a conocer compuestos y composiciones de catalizadores y condiciones de reacción adecuados para formar dicha partícula de catalizador, en particular en los documentos WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2004/029112 y WO 2007/077027, incorporándose la totalidad de los cuatro documentos a la presente a título de referencia.

[0027] Los compuestos de metales de transición adecuados son, en particular, compuestos de metales de transición con metales de transición de los grupos 4 a 6, en particular del grupo 4, de la tabla periódica (IUPAC). Los ejemplos adecuados incluyen Ti, Fe, Co, Ni, Pt, y/o Pd, aunque también Cr, Zr, Ta, y Th, en particular se prefiere el Ti, como TiCl₄. De entre los compuestos metálicos de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) los preferidos son compuestos del grupo 2, en particular compuestos de Mg, tales como haluros de Mg, alcóxidos de Mg, etcétera, tal como es sabido para los expertos.

[0028] En particular, se utiliza un catalizador Ziegler-Natta (preferentemente el metal de transición es titanio y el metal es magnesio), por ejemplo, según se describe en los documentos WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2004/029112 y WO 2007/077027.

[0029] Como compuesto dador de electrones se puede usar cualquier dador conocido en la técnica, aunque el dador es preferentemente un mono- o diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático, pudiendo formar este último un complejo estructura de tipo quelato. Dicho éster o diéster de ácido carboxílico aromático se puede formar in situ mediante reacción de un cloruro de ácido o dicloruro de diácido carboxílico aromático con un C2-C16 alcohol/diol, y es preferentemente ftalato de dioctilo.

[0030] El compuesto de aluminio es preferentemente un compuesto que tiene la fórmula (I)



en donde

R representa un grupo alquilo o alcoxi de cadena lineal o ramificado que tiene entre 1 y 20, preferentemente entre 1 y 10 y más preferentemente entre 1 y 6 átomos de carbono,

X representa halógeno, preferentemente cloro, bromo o yodo, especialmente cloro y

n representa 0, 1, 2 ó 3, preferentemente 0 ó 1.

[0031] Preferentemente, los grupos alquilo tienen entre 1 y 6 átomos de carbono y son grupos alquilo de cadena lineal, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, preferentemente metilo, etilo, propilo y/o butilo.

[0032] Son ejemplos ilustrativos de compuestos de aluminio a utilizar de acuerdo con la presente invención etóxido de dietil aluminio, dietóxido de etil aluminio, metóxido de dietil aluminio, propóxido de dietil aluminio, butóxido de dietil aluminio, etóxido de dicloro aluminio, dietóxido de cloro aluminio, etóxido de dimetil aluminio.

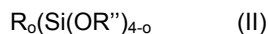
[0033] Otros ejemplos adecuados para los compuestos de aluminio antes definidos son compuestos de tri-(C1-C6)-alquil aluminio, como trietil aluminio, tri iso-butil aluminio, o un compuesto de alquil aluminio que sea portador de entre uno y tres átomos de halógeno como cloro. Se prefiere en particular trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y etóxido de dietil aluminio.

[0034] Tal como se ha mencionado anteriormente, los sistemas catalizadores pueden incluir, además de las partículas sólidas de catalizador, catalizadores y dador(es) externo(s) según una manera conocida en la técnica.

[0035] Como cocatalizador convencional se pueden mencionar, por ejemplo, aquellos basados en compuestos del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, organoaluminio, tales como compuestos de aluminio, como compuestos de alquilo de aluminio, haluro de aluminio o haluro de alquilo de aluminio (por ejemplo, trietilaluminio). Adicionalmente, se pueden usar uno o más dadores externos que se pueden seleccionar típicamente, por ejemplo, de entre silanos o cualesquiera otros dadores externos bien conocidos en el sector. Los dadores externos son conocidos

en la técnica y se usan como agente de estereorregulación en la polimerización del propileno. Los dadores externos se seleccionan preferentemente de entre compuestos de hidrocarbiloxi silano y compuestos de hidrocarbiloxi alcano.

[0036] Los compuestos típicos de hidrocarbiloxi silano tienen la fórmula (II)



en donde

R' es un C₃-C₁₂-hidrocarbilo α- o β-ramificado,
R'' un C₁-C₁₂-hidrocarbilo, y
o es un entero de 1 a 3.

[0037] Son otros ejemplos específicos de los compuestos de hidrocarbiloxi silano que son útiles como dadores de electrones externos en la invención difenildimetoxi silano, dicitropentildimetoxi silano, dicitropentildietoxi silano, dicitropentilmetildimetoxi silano, dicitropentilmetildietoxi silano, dicitrohexildimetoxi silano, dicitrohexildietoxi silano, dicitrohexilmetildimetoxi silano, dicitrohexilmetildietoxi silano, metilfenildimetoxi silano, difenildietoxi silano, dicitropentiltrimetoxi silano, feniltrimetoxi silano, dicitropentiltrietoxi silano, feniltrietoxi silano. De la forma más preferente, el compuesto de alcoxi silano que tiene la fórmula (3) es dicitropentil dimetoxi silano o dicitrohexilmetil dimetoxi silano.

[0038] También es posible incluir otro(s) componente(s) de catalizador(es) diferente(s) a dichos componentes de catalizador en el catalizador de la invención.

[0039] La partícula sólida de catalizador según se define en la presente invención se caracteriza además, preferentemente, porque comprende los sitios catalíticamente activos distribuidos por toda la partícula sólida de catalizador, aunque no en aquellas partes que comprenden material sólido según se ha definido anteriormente y de forma más detallada posteriormente. De acuerdo con la presente invención, esta definición significa que los sitios catalíticamente activos están distribuidos uniformemente por toda la partícula de catalizador, preferentemente que los sitios catalíticamente activos constituyen una fracción sustancial de la partícula sólida de catalizador de acuerdo con la presente invención. Según realizaciones de la presente invención, esta definición significa que los componentes catalíticamente activos, es decir, los componentes del catalizador, constituyen la parte principal de la partícula de catalizador.

[0040] Otro requisito de la presente invención es que la partícula sólida de catalizador comprende material sólido que no comprende sitios catalíticamente activos. De forma alternativa o adicional, el material sólido se puede definir como material que está exento de metales de transición de los grupos 4 a 6, en particular del grupo 4, como Ti, de la tabla periódica (IUPAC), y que está exento de un compuesto de actínido o lantánido. En otras palabras, el material sólido no comprende los materiales activos catalíticos según se define bajo el punto (b) de la reivindicación 1, es decir, no comprenden aquellos compuestos o elementos que se usan para establecer sitios catalíticamente activos. De este modo, en caso de que la partícula sólida de catalizador comprenda compuestos cualesquiera de uno de los metales de transición de los grupos 4 a 6, en particular del grupo 4, como Ti, de la tabla periódica (IUPAC), o un compuesto de actínido o lantánido, entonces los mismos no están presentes en el material sólido.

[0041] Dicho material sólido está dispersado preferentemente (de forma uniforme) dentro de la partícula de catalizador. Por consiguiente, la partícula sólida de catalizador se puede considerar también como una matriz en la que está dispersado el material sólido, es decir, el mismo forma una fase dispersa dentro de la fase de matriz de la partícula de catalizador. La matriz está constituida entonces por los componentes catalíticamente activos según se ha definido anteriormente, en particular por los compuestos de metales de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) (o un compuesto de actínido o lantánido) y los compuestos metálicos de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC). Evidentemente, la totalidad de los otros compuestos catalíticos según se ha definido en la presente invención se pueden constituir adicionalmente en la matriz de la partícula de catalizador en la que está disperso el material sólido.

[0042] El material sólido constituye habitualmente solo una pequeña parte de la masa total de la partícula sólida de catalizador. Por consiguiente, la partícula sólida comprende hasta un 30% en peso de material sólido, más preferentemente hasta un 20% en peso. En particular se prefiere que la partícula sólida de catalizador comprenda el material sólido en el intervalo de entre un 1 y un 30% en peso, más preferentemente en el intervalo de entre un 1 y un 20% en peso y todavía más preferentemente en el intervalo de entre un 1 y un 10% en peso.

[0043] El material sólido puede ser de cualquier forma deseada, incluyendo formas esféricas así como alargadas y formas irregulares. El material sólido de acuerdo con la presente invención puede tener una forma de tipo placa o puede ser alargado y estrecho, por ejemplo, en forma de una fibra. No obstante, resulta menos favorable o no deseable cualquier forma que provoque un aumento del área superficial. De este modo, un material sólido preferido es o bien esférico o bien casi esférico. Preferentemente, el material sólido tiene una forma esférica o por lo menos casi esférica.

5 [0044] Son materiales sólidos preferidos los materiales inorgánicos así como orgánicos, en particular materiales poliméricos orgánicos, siendo ejemplos adecuados los nano-materiales, tales como sílice, montmorillonita, negro de carbón, grafito, zeolitas, alúmina, así como otras partículas inorgánicas, incluyendo nano-perlas de vidrio o cualquier combinación de los mismos. Entre las partículas orgánicas adecuadas, en particular partículas orgánicas poliméricas, se encuentran nano-perlas realizadas a partir de polímeros tales como poliestireno, u otros materiales poliméricos. En cualquier caso, el material sólido utilizado en la partícula sólida de catalizador debe ser inerte hacia los sitios catalíticamente activos, durante la preparación de la partícula sólida de catalizador así como durante el uso posterior en reacciones de polimerización. Otro requisito esencial preferido del material sólido es que no comprenda ningún compuesto que se vaya a usar como compuesto catalíticamente activo según se define en la presente invención.

10 [0045] Por consiguiente, se prefiere en particular que el material sólido se seleccione de entre partículas esféricas de escala nanométrica que consten de SiO₂, materiales poliméricos y/o Al₂O₃.

15 [0046] Con la expresión escala nanométrica según esta invención se entiende que el material sólido tiene un tamaño medio de la partícula por debajo de 100 nm, más preferentemente por debajo de 90 nm. Por consiguiente, se prefiere que el material sólido tenga un tamaño medio de la partícula de entre 10 y 90 nm, más preferentemente entre 10 y 70 nm.

20 [0047] Se ha descubierto en particular que, por ejemplo, en una matriz polimérica de propileno del copolímero de propileno heterofásico se pueden incorporar cantidades bastante altas de comonomeros, por ejemplo, copolímero de propileno elastomérico, sin que la misma resulte adherente en caso de que el área superficial del material sólido usado sea(n) bastante baja.

25 [0048] De este modo, el material sólido de la partícula de catalizador según se define en la presente invención debe tener un área superficial por debajo de 500 m²/g, más preferentemente por debajo de 300 m²/g, todavía más preferentemente por debajo de 200 m²/g, aún todavía más preferentemente por debajo de 100 m²/g.

[0049] En particular se prefiere que el material sólido no sea una partícula de hidroxí-carbonato de magnesio y aluminio.

30 [0050] Se ha descubierto también que usando material sólido con un área superficial inferior (preferentemente, más un tamaño medio de la partícula bajo según se ha mencionado anteriormente), se puede reducir la cantidad de material sólido dentro de la partícula sólida de catalizador aunque, sin embargo, se puede producir un copolímero de propileno heterofásico con altas cantidades de caucho, sin que se produzca ningún problema de adherencia (véanse las tablas 3A, 3B y 4).

35 [0051] Considerando los puntos anteriores especialmente preferidos, el material sólido dentro de la partícula sólida de catalizador tiene

- 40 (a) un área superficial medida por debajo de 100 m²/g, y
(b) un tamaño medio de las partículas por debajo de 80 nm.

[0052] Dicho material sólido está preferentemente presente, en la partícula sólida de catalizador, en cantidades de entre un 2 y un 10% en peso.

45 [0053] Preferentemente, la partícula de catalizador de la presente invención se obtiene preparando una solución de uno o más componentes de catalizador, dispersando dicha solución en un disolvente, de manera que la solución de catalizador forme una fase dispersa en la fase continua de disolvente, y solidificando la fase de catalizador para obtener la partícula de catalizador de la presente invención. El material sólido de acuerdo con la presente invención se puede introducir mezclando apropiadamente dicho material con la solución de catalizador, durante la preparación de la misma o después de la formación de la fase de catalizador, es decir, en cualquier etapa antes de la solidificación de las gotitas de catalizador.

50 [0054] Por consiguiente, en un aspecto, las partículas de catalizador se pueden obtener mediante un proceso que comprende las etapas de

- 55 (a) hacer entrar en contacto los componentes de catalizador según se ha definido anteriormente, es decir, un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) con un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de un actínido o lantánido, para formar un producto de reacción en presencia de un disolvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase de catalizador y una fase de disolvente,
60 (b) separar las dos fases y adicionar el material sólido que no comprende sitios catalíticamente activos a la fase de catalizador,
(c) formar una mezcla finamente dispersada de dicho agente y dicha fase de catalizador,

- (d) adicionar la fase de disolvente a la mezcla finamente dispersada,
 (e) formar una emulsión de la mezcla finamente dispersada, en la fase de disolvente, en donde la fase de disolvente representa la fase continua y la mezcla finamente dispersada constituye la fase dispersa, y
 (f) solidificar la fase dispersa.

5

[0055] En otra realización, las partículas de catalizador se pueden obtener mediante un proceso que comprende las etapas de

- (a) hacer entrar en contacto, en presencia del material sólido que no comprende sitios catalíticamente activos, los componentes de catalizador según se ha definido anteriormente, es decir, un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) con un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de un actínido o lantánido, para formar un producto de reacción en presencia de un disolvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase de catalizador y una fase de disolvente,
 (b) formar una emulsión que comprende una fase de catalizador que comprende el material sólido y una fase de disolvente, en donde la fase de disolvente representa la fase continua y la fase de catalizador constituye la fase dispersa, y
 (c) solidificar la fase dispersa.

10

15

20

[0056] En cualquier etapa antes de la recuperación final del catalizador sólido se pueden añadir componentes de catalizador adicionales, como compuestos de metal del grupo 13, según se ha descrito anteriormente. Además, durante la preparación, se puede adicionar cualquier agente que potencie la formación de la emulsión. Como ejemplos, se pueden mencionar agentes emulsionantes o estabilizadores de emulsión, por ejemplo, surfactantes, como soluciones de polímeros acrílicos o metacrílicos y agentes minimizadores de turbulencias, como polímeros de α -olefina sin grupos polares, como polímeros de α -olefinas de entre 6 y 20 átomos de carbono.

25

30

[0057] Los procesos adecuados para la mezcla incluyen el uso de medios mecánicos así como el uso de ultrasonidos para mezclar, tal como es sabido por los expertos. Los parámetros del proceso, tales como el tiempo de mezcla, la intensidad de la mezcla, el tipo de mezcla, la potencia utilizada para la mezcla, tales como la velocidad del mezclador o la longitud de onda de los ultrasonidos utilizados, la viscosidad de la fase de disolvente, aditivos utilizados, tales como surfactantes, etcétera, se usan para ajustar el tamaño de las partículas de catalizador así como el tamaño, la forma, la cantidad y la distribución del material sólido dentro de las partículas de catalizador.

35

[0058] A continuación se exponen en líneas generales métodos particularmente adecuados para preparar las partículas de catalizador de la presente invención.

40

45

50

55

[0059] La solución o fase de catalizador se puede preparar de cualquier manera adecuada, por ejemplo, haciendo reaccionar los diversos compuestos precursores del catalizador en un disolvente adecuado. En una realización, esta reacción se lleva a cabo en un disolvente aromático, preferentemente tolueno, de manera que la fase de catalizador se forma in situ y se separa de la fase de disolvente. A continuación, estas dos fases se pueden separar, y se puede adicionar el material sólido a la fase de catalizador. Después de someter esta mezcla de fase de catalizador y material sólido a un proceso de dispersión adecuado, por ejemplo, mediante mezcla mecánica o aplicación de ultrasonidos, con el fin de preparar una dispersión del material sólido en la fase de catalizador, esta mezcla (que puede ser una dispersión de material sólido en la fase de catalizador formando una microsuspensión) se puede volver a adicionar a la fase de disolvente o a un disolvente nuevo, para formar nuevamente una emulsión de la fase dispersa de catalizador en la fase continua de disolvente. La fase de catalizador, que comprende el material sólido, habitualmente está presente en esta mezcla en forma de pequeñas gotitas, que se corresponden en cuanto a forma y tamaño aproximadamente con las partículas de catalizador a preparar. Dichas partículas de catalizador, que comprenden el material sólido, a continuación se pueden formar y recuperar de una manera habitual, incluyendo la solidificación de las partículas de catalizador mediante etapas de calentamiento y separación (para recuperar las partículas de catalizador). En relación con esto, se hace referencia a la descripción de las solicitudes internacionales WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2007/077027, WO 2004/029112 y WO 2007/077027 que dan a conocer condiciones de reacción adecuadas. Esta exposición se incorpora a la presente a título de referencia. Las partículas de catalizador obtenidas se pueden someter adicionalmente a otras etapas de post-procesado, tales como lavado, estabilización, prepolimerización, antes de su uso final en procesos de polimerización.

60

[0060] Un método alternativo y preferido con respecto al método expuesto anteriormente en líneas generales para preparar las partículas de catalizador de la presente invención es un método en el que el material sólido ya se introduce en el comienzo del proceso, es decir, durante la etapa de formación de la solución de catalizador/fase de catalizador. Una secuencia de etapas de este tipo facilita la preparación de las partículas de catalizador puesto que la fase de catalizador, después de la formación, no se debe separar de la fase de disolvente para la mezcla con el material sólido.

[0061] En las solicitudes internacionales antes mencionadas WO 03/000754, WO 03/000757, WO 2007/077027, WO 2004/029112 y WO 2007/077027, que se incorporan a la presente a título de referencia, se dan a conocer condiciones

del método adecuadas para la preparación de la fase de catalizador, la mezcla con la fase de disolvente, aditivos adecuados para ello, etcétera.

[0062] Tal como es deducible a partir de los ejemplos anteriores y de los siguientes, la presente invención permite la preparación de una partícula novedosa de catalizador que comprende material sólido según se ha definido en las reivindicaciones. El tamaño, la forma, la cantidad y la distribución del mismo dentro de la partícula de catalizador se puede controlar por medio del material sólido utilizado y de las condiciones del proceso, en particular, en las condiciones de mezcla expuestas anteriormente en líneas generales.

[0063] La invención se refiere además al uso del catalizador de la invención en procesos de polimerización, en particular, en procesos en los que se produce material heterofásico, como material de propileno heterofásico, o copolímero de propileno aleatorio.

[0064] La presente invención se describe adicionalmente por medio de ejemplos.

Ejemplos

1. Definiciones/métodos de medición

[0065] Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican para la anterior descripción general de la invención así como en los siguientes ejemplos a no ser que se defina lo contrario.

[0066] El MFR₂ (230°C) se mide de acuerdo con la ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).

[0067] **ALEATORIEDAD.** En las mediciones de FTIR, se moldearon por compresión, a 225°C, películas de un grosor de 250 mm y las mismas se analizaron en un instrumento de FTIR Perkin-Elmer System 2000. El área del pico de etileno (760 a 700 Cm⁻¹) se usó como una medida del contenido de etileno total. La banda de absorción para la estructura -P-E-P- (una unidad de etileno entre unidades de propileno) se produce a 733 cm⁻¹. Esta banda caracteriza el contenido de etileno aleatorio. Para secuencias de etileno más largas (más de dos unidades), se produce una banda de absorción a 720 cm⁻¹. En general, para los copolímeros aleatorios se observa un hombro correspondiente a series de etileno más largas. La calibración para el contenido total de etileno basándose en el área y el contenido de etileno aleatorio (PEP) basándose en la altura de los picos a 733 cm⁻¹ se realizó por ¹³C-NMR. (Thermochemica Acta, 66 (1990) 53-68).

[0068] Aleatoriedad = contenido de etileno aleatorio (-P-E-P-) / contenido de etileno total x 100%.

[0069] **Temperatura de fusión T_m, temperatura de cristalización T_c, y grado de cristalinidad:** medidos con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de entre 5 y 10 mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10°C/min entre 30°C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos endotérmicos y exotérmicos.

[0070] El **contenido de etileno**, en particular de la matriz, se mide con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-NMR. Cuando se mide el contenido de etileno en polipropileno, se prepara por prensado en caliente una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 mm). Se midió el área de los picos de absorción a 720 y 733 cm⁻¹ con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método se calibró con datos de contenido de etileno medidos por ¹³C-NMR.

[0071] El **contenido de una cualquiera de las α-olefinas C4 a C20** se determina con ¹³C-NMR; bibliografía; "IR-Spektroskopie für Anwender"; WILEY-VCH, 1997 y "Validierung in der Analytik", WILEY-VCH, 1997.

[0072] **Temperatura de fusión T_m, temperatura de cristalización T_c, y grado de cristalinidad:** medidos con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 sobre muestras de entre 5 y 10 mg. Se obtuvieron curvas tanto de cristalización como de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 1,0°C/min entre 30°C y 225 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos endotérmicos y exotérmicos.

Fracción soluble en xileno (XS) y fracción amorfa (AM)

[0073] 2,0 g de polímero se disuelven en 250 ml de p-xileno a 135°C bajo agitación. Después de 30±2 minutos, la solución se deja enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, se deja que se asiente durante 30 minutos a 25±0,5°C. La solución se filtra con un filtro de papel en dos matraces de 100 ml.

[0074] La solución del primer recipiente de 100 ml se evapora en flujo de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 90°C hasta que se alcanza un peso constante.

$$XS\%=(100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

m_0 = cantidad de polímero inicial (g)
 m_1 = peso de residuo (g)
 v_0 = volumen inicial (ml)
 v_1 volumen de muestra analizada (ml)

[0075] La solución del segundo matraz de 100 ml se trata con 200 ml de acetona bajo agitación vigorosa. El precipitado se filtra y se seca en un horno de vacío a 90°C.

$$AM\% = (100 \times m_2 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

m_0 = cantidad de polímero inicial (g)
 m_2 = peso de precipitado (g)
 v_0 = volumen inicial (ml)
 v_1 volumen de muestra analizada (ml)

[0076] **Fluxibilidad.** 90 g de polvo de polímero y 10 ml de xileno se mezclaron en un frasco de vidrio cerrado y se agitaron a mano durante 30 minutos. Después de esto, el frasco se dejó reposar durante 1,5 hora adicional al mismo tiempo que se agitaba a mano de forma ocasional. Se midió la fluxibilidad dejando que esta muestra fluyera a través de un embudo a temperatura ambiente. El tiempo que tarda la muestra en fluir a través de dicho embudo es una medición de la adherencia. El promedio de 5 determinaciones independientes se definió como la fluxibilidad. Las dimensiones del embudo se pueden deducir a partir de la figura 2.

[0077] **Porosidad:** BET con gas N₂, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras (catalizador y polímero): a una temperatura de 50°C, 6 horas al vacío.

[0078] **Área superficial:** BET con gas N₂ ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de las muestras (catalizador y polímero): a una temperatura de 50°C, 6 horas al vacío.

[0079] El **tamaño medio de las partículas** se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio; la partícula tiene un tamaño por debajo de 100 nm según microscopía electrónica de transmisión.

[0080] La **mediana del tamaño de las partículas (d₅₀)** se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

[0081] La **densidad aparente BD** se mide según la ASTM D 1895

Determinación de cantidades de Ti y Mg en el catalizador

[0082] La determinación de cantidades de Ti y Mg en los componentes de los catalizadores se realiza usando la ICP. Como patrones diluidos se usan soluciones patrón de Ti y Mg de 1.000 mg/l (los patrones diluidos se preparan a partir de soluciones patrón de Ti y Mg, agua destilada y HNO₃ de manera que contengan la misma concentración de HNO₃ que las soluciones de muestras de catalizador).

[0083] Entre 50 y 100 mg del componente de catalizador se pesan en un vial de 20 ml (precisión de pesaje 0,1 mg). Se adicionan 5 ml de HNO₃ concentrado (calidad Suprapur) y algunos mililitros de agua destilada. La solución resultante se diluye con agua destilada hasta la marca en un matraz de medición de 100 ml, enjuagando el vial cuidadosamente. Una muestra líquida del matraz de medición se filtra usando un filtro de 0,45µm para el alimentador de muestras del equipo de ICP. Las concentraciones de Ti y Mg en las soluciones de muestra se obtienen a partir de la ICP como mg/l.

[0084] Se calculan porcentajes de los elementos en los componentes de los catalizadores usando la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje (\%)} = (A \cdot V \cdot 100\% \cdot V \cdot 1.000^{-1} \cdot m^{-1}) \cdot (V_a \cdot V_b^{-1})$$

en donde

A = concentración del elemento (mg/l)
 V = volumen de muestra original (100 ml)
 m = peso de la muestra del catalizador (mg)
 V_a = volumen de la solución patrón diluida (ml)
 V_b = volumen de la solución patrón de 1.000 mg/l usada en la solución patrón diluida (ml)

Determinación de cantidades de dadores en los componentes del catalizador

5 [0085] La determinación de las cantidades de dadores en los componentes del catalizador se realiza usando una HPLC (detector de UV, RP-8 columnas, 250 mm x 4 mm). Para preparar soluciones patrón se usan compuestos dadores puros.

10 [0086] Entre 50 y 100 mg del componente del catalizador se pesa en un vial de 20 ml (precisión de pesaje 0,1 mg). Se adicionan 10 ml de acetonitrilo y la suspensión de muestra se sonica entre 5 y 10 minutos en un baño de ultrasonidos. La suspensión de acetonitrilo se diluye apropiadamente y se filtra una muestra líquida usando un filtro de 0,45 μm en el vial de muestra del instrumento de HPLC. A partir del HPLC se obtienen alturas de los picos.

[0087] Usando la siguiente ecuación se calcula el porcentaje de dador en el componente del catalizador:

$$\text{Porcentaje (\%)} = A_1 \cdot c \cdot V \cdot A_2^{-1} \cdot m^{-1} \cdot 0,1\%$$

15 en donde

20 A_1 = altura del pico de la muestra
 c = concentración de la solución patrón (mg/l)
 V = volumen de la solución de muestra (ml)
 A_2 = altura del pico del patrón
 m = peso de la muestra (mg)

2. Preparación de los ejemplos:

25

Ejemplo 1: preparación de un complejo de Mg soluble

30 [0088] Se preparó una solución de complejo de magnesio adicionando, con agitación, 55,8 kg de una solución al 20% en tolueno de BOMAG (Mg(Bu)_{1,5}(Oct)_{0,5}) a 19,4 kg de 2-etilhexanol en un reactor de acero de 150 l. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 20°C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60°C y se mantuvo a ese nivel, durante 30 minutos con agitación, momento en el cual se completó la reacción. A continuación, se adicionaron 5,50 kg de dicloruro de 1,2-ftaloilo y se continuó agitando la mezcla de la reacción a 60°C durante otros 30 minutos. Después de un enfriamiento a temperatura ambiente, se obtuvo una solución amarilla.

Ejemplo 2: catalizador con material sólido

40 [0089] 24 kg de tetracloruro de titanio se colocaron en un reactor de acero de 90 l. A continuación, a la mezcla de la reacción agitada, se adicionó una mezcla de nanopartículas de SiO₂ de 0,190 kg (tamaño medio de las partículas 80 nm; área superficial 440 m²/g; densidad aparente 0,063 g/cm³) y 21,0 kg de complejo de Mg, durante un periodo de dos horas. Durante la adición del complejo de Mg, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 35°C.

45 [0090] A continuación, a la mezcla de la reacción se le adicionaron a temperatura ambiente 4,5 kg de n-heptano y 1,05 l de Viscoplex 1-254 de RohMax Additives GmbH (un metacrilato de polialquilo con una viscosidad a 100°C de 90 mm²/s y una densidad a 15°C de 0,90 g/ml), y la agitación se mantuvo a esa temperatura durante otros 60 minutos.

50 [0091] A continuación, la temperatura de la mezcla de la reacción se elevó lentamente hasta 90°C durante un periodo de 60 minutos y se mantuvo en ese nivel durante 30 minutos con agitación. Después de su asentamiento y de un sifonamiento, el sólido se sometió a un lavado con una mezcla de 0,244 l de una solución al 30% en tolueno de dicloruro de dietil aluminio y 50 kg de tolueno durante 110 minutos a 90°C, 30 kg de tolueno durante 110 minutos a 90°C, 30 kg de n-heptano durante 60 minutos a 50°C, y 30 kg de n-heptano durante 60 minutos a 25°C.

55 [0092] Finalmente, al reactor se le adicionaron 4,9 kg de aceite blanco (Primol 352; viscosidad a 100 °C de 8,5 mm²/s; densidad a 15 °C de 0,87 g/ml). La suspensión oleosa obtenida se agitó durante unos 10 minutos adicionales a temperatura ambiente antes de transferir el producto a un recipiente de almacenamiento.

[0093] De la suspensión oleosa se analizó un contenido de sólidos del 23,4% en peso.

Ejemplo 3: partículas de catalizador compactas – sin material sólido

60 [0094] Igual que en el ejemplo 2, pero no se adicionaron nano-partículas de SiO₂ al complejo de Mg.

Ejemplo 4: catalizador con material sólido

5 [0095] 19,5 ml de tetracloruro de titanio se colocaron en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. La velocidad de mezcla se ajustó a 170 rpm. A continuación, a la mezcla de la reacción agitada, se le adicionaron 32,0 g del complejo de Mg durante un periodo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 30°C.

10 [0096] A continuación se adicionaron 1,0 ml de una solución en tolueno de 3,0 mg de polideceno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254 de RohMax Additives GmbH (un metacrilato de polialquilo con una viscosidad a 100°C de 90 mm²/s y una densidad a 15°C de 0,90 g/ml), y después de una agitación de 5 minutos a temperatura ambiente, se adicionó una suspensión de nanopartículas de SiO₂ de 0,4 g (tamaño medio de las partículas 80 nm; área superficial 440 m²/g; densidad aparente 0,063 g/cm³) en 10,0 ml de n-heptano. La agitación se mantuvo a temperatura ambiente durante 30 minutos.

15 [0097] A continuación, la temperatura de la mezcla de la reacción se elevó lentamente a 90°C durante un periodo de 20 minutos y se mantuvo en ese nivel durante 30 minutos con agitación.

20 [0098] Después de su asentamiento y de un sifonamiento, el sólido se sometió a un lavado con una mezcla de 0,11 ml de cloruro de dietil aluminio y 100 ml de tolueno a 90°C durante 30 minutos, 60 ml de heptano durante 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Finalmente, el sólido se secó a 60°C mediante purga con nitrógeno, para producir un polvo amarillo sensible al aire.

Ejemplo 5: catalizador con material sólido con área superficial muy baja

25 [0099] 19,5 ml de tetracloruro de titanio se colocaron en un reactor de vidrio de 300 ml, equipado con un agitador mecánico. La velocidad de la mezcla se ajustó a 170 rpm. A continuación, a la mezcla de la reacción agitada, se le adicionaron 32,0 g del complejo de Mg durante un periodo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 30°C.

30 A continuación se adicionaron 1,0 ml de una solución en tolueno de 3,0 mg de polideceno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254 de RohMax Additives GmbH (un metacrilato de polialquilo con una viscosidad a 100°C de 90 mm²/s y una densidad a 15°C de 0,90 g/ml), y después de 5 minutos agitando a temperatura ambiente, se adicionó una suspensión de nanopartículas de Al₂O₃ de 0,6 g (tamaño medio de las partículas 60 nm; área superficial 25 m²/g; densidad aparente 0,52 g/cm³) en 10,0 ml de n-heptano. La agitación se mantuvo a temperatura ambiente durante 30 minutos.

35 [0100] A continuación, la temperatura de la mezcla de la reacción se elevó lentamente a 90°C durante un periodo de 20 minutos y se mantuvo en ese nivel durante 30 minutos con agitación.

40 [0101] Después de su asentamiento y de un sifonamiento, el sólido se sometió a lavado con una mezcla de 0,11 ml de cloruro de dietil aluminio y 100 ml de tolueno a 90°C durante 30 minutos, 60 ml de heptano durante 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Finalmente, el sólido se secó a 60°C mediante purga con nitrógeno, para producir un polvo amarillo sensible al aire.

Ejemplo 6:

45 [0102] Todos los materiales sin procesar estaban esencialmente exentos de agua y aire, y todas las adiciones de material al reactor y las diferentes etapas se efectuaron bajo condiciones inertes en atmósfera de nitrógeno. El contenido de agua en propileno fue menor que 5 ppm.

50 [0103] La polimerización se efectuó en un reactor de 5 litros, el cual se calentó, se sometió al vacío y se purgó con nitrógeno antes de ponerlo en uso. Se mezclaron 276 µl de TEA (tri etil Aluminio, de Witco, usado tal como se recibió), 47 µl de Do dador (díciclo pentil dimetoxi silano, de Wacker, secado con tamices moleculares) y 30 ml de pentano (secado con tamices moleculares y purgado con nitrógeno) y los mismos se dejaron reaccionar durante 5 minutos. La mitad de la mezcla se adicionó al reactor y la otra mitad se mezcló con 14,9 mg de catalizador Ziegler Natta altamente activo y estereoespecífico del ejemplo 2. Después de aproximadamente 10 minutos al reactor se le adicionó la mezcla de catalizador ZN/TEA/Do dador/pentano. La relación molar de Al/Ti era 250 y la relación molar de Al/Do era 10. Al reactor se le adicionaron 200 mmol de hidrógeno y 1.400 g. La temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente a 80°C durante 16 minutos. La reacción se detuvo, después de 30 minutos a 80°C, evaporando (*flashing out*) el monómero que no había reaccionado. Finalmente, el polvo polimérico se extrajo del reactor y se analizó y se sometió a prueba. El MFR del producto fue de 6. En la tabla 3 se observan los otros detalles del polímero. El resultado de la prueba de fluxibilidad fue 1,9 segundos.

60

Ejemplo 7:

5 [0104] Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 6, aunque después de haber evaporado (*flushed out*) el propileno que no había reaccionado, tras la etapa de polimerización en masa, se continuó con la polimerización en fase gaseosa (fase de caucho). Después de la fase en masa, el reactor se presurizó hasta 5 bar y se purgó tres veces con una mezcla de etileno/propileno 0,75 mol/mol. Se adicionaron 200 mmol de hidrógeno, y la temperatura se incrementó a 80°C, y la presión con la mezcla antes mencionada de etileno/propileno hasta 20 bar durante 14 minutos. Se siguió el consumo de etileno y propileno a partir de balanzas. La reacción se dejó continuar hasta que se habían alimentado hacia el reactor en total 403 g de etileno y propileno. El MFR del producto final fue 2,8 y la XS fue 43,5% en peso. El polvo polimérico no presentó prácticamente adherencia, lo cual se observa también en la buena flexibilidad. El resultado de la prueba de flexibilidad fue 5,1 segundos. En la tabla 3 se observan otros detalles.

Ejemplo 8:

15 [0105] Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 6, con la excepción de que se usa el catalizador del ejemplo 4. El producto presentó un MFR 8,4 y una XS 1,5. En la tabla 3 se observan otros detalles. El resultado de la prueba de flexibilidad fue 2,0 segundos.

Ejemplo 9:

20 [0106] Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 8, con la excepción de que, después de la fase de polimerización en masa, la reacción se continuó en fase gaseosa tal como se ha descrito en el ejemplo 7, con la excepción de que la cantidad de hidrógeno fue de 180 mmol. La reacción se detuvo cuando se habían alimentado hacia el reactor en total 411 g de etileno y propileno.

25 [0107] El MFR del producto fue 3,9 y la XS 43,3% en peso. El polvo presentaba una buena flexibilidad. El resultado de la prueba de flexibilidad fue 6,7 segundos. En la tabla 3 se observan los otros detalles.

Ejemplo 10

30 [0108] Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 8, con la excepción de que, después de la fase de polimerización en masa, se continuó con la reacción en fase gaseosa según se describió en el ejemplo 7, con la excepción de que la cantidad de hidrógeno fue de 180 mmol. La reacción se detuvo cuando se habían alimentado hacia el reactor en total 437 g de etileno y propileno.

35 [0109] El MFR del producto fue de 3,6 y la XS del 47,8% en peso. El polvo presentaba una ligera adherencia. El resultado de la prueba de flexibilidad fue de 11,6 segundos. En la tabla 3 se observan los otros detalles.

Ejemplo 11:

40 [0110] Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 6, con la excepción de que se usa el catalizador del ejemplo 5.

45 [0111] El MFR del producto fue de 9,3 y la XS fue del 1,6% en peso. El resultado de la prueba de flexibilidad fue de 3,0 segundos. En la tabla 3 se observan los otros detalles.

Ejemplo 12:

50 [0112] Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 11, con la excepción de que, después de la fase de polimerización en masa, se continuó con la reacción en fase gaseosa tal como se describió en el ejemplo 7, pero con una cantidad de hidrógeno de 250 mmol. La reacción se detuvo cuando se habían alimentado hacia el reactor en total 445 g de etileno y propileno.

55 [0113] El MFR del producto fue de 3,3 y la XS fue del 48,8% en peso. El polvo polimérico era de flujo libre y el resultado de la prueba de flexibilidad fue de 6,0 segundos. En la tabla 3 se observan los otros detalles.

Ejemplo 13: ejemplo comparativo

60 [0114] Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 6, con la excepción de que se usó el catalizador descrito en el ejemplo 3. Este catalizador no contiene nanopartículas.

[0115] El MFR del producto fue de 8,9 y la XS del 1,2% en peso. En la tabla 3 se muestran los otros detalles.

Ejemplo 14: ejemplo comparativo

5 [0116] Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 13, con la excepción de que, después de la fase de polimerización en masa, se continuó con la reacción en fase gaseosa según se describió en el ejemplo 7, pero con una cantidad de hidrógeno de 90 mmol. La reacción se detuvo cuando se habían alimentado hacia el reactor en total 243 g de etileno y propileno.

10 [0117] El MFR del producto fue de 5,1 y la XS fue del 25,6% en peso. El polvo polimérico presentaba bastante adherencia ya en este nivel bajo de caucho y el resultado de la prueba de fluxibilidad fue de 11,4 segundos. En la tabla 3 se observan los otros detalles.

Ejemplo 15: ejemplo comparativo

15 [0118] Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 13, con la excepción de que, después de la fase de polimerización en masa, se continuó con la reacción en fase gaseosa según se describió en el ejemplo 7, pero con una cantidad de hidrógeno de 250 mmol. La reacción se detuvo cuando se habían alimentado hacia el reactor en total 312 g de etileno y propileno.

20 [0119] El MFR del producto fue de 4,3 y la XS fue del 34,9% en peso. El polvo polimérico presentaba tanta adherencia que no resultó posible medir la fluxibilidad. En la tabla 3 se observan los otros detalles.

Ejemplo 16: PP aleatorio

25 [0120] Todos los materiales sin procesar estaban esencialmente exentos de agua y aire y todas las adiciones de material al reactor en las diferentes etapas se efectuaron bajo condiciones inertes en atmósfera de nitrógeno. El contenido de agua en propileno fue menor que 5 ppm.

30 [0121] La polimerización se realizó en un reactor de 5 litros, el cual se calentó, se sometió al vacío y se purgó con nitrógeno antes de ponerlo en uso. Se mezclaron y se dejaron reaccionar durante 5 minutos 138 μ l de TEA (tri etil Aluminio, de Witco, usado tal como se recibió), 47 μ l de Do dador (diciclo pentil dimetoxi silano, de Wacker, secado con tamices moleculares) y 30 ml de pentano (secado con tamices moleculares y purgado con nitrógeno). La mitad de la mezcla se adicionó al reactor y la otra mitad se mezcló con 12,4 mg de catalizador Ziegler Natta altamente activo y estereoespecífico del ejemplo 2. Después de aproximadamente 10 minutos la mezcla de catalizador ZN/TEA/D dador/pentano se adicionó al reactor. La relación molar de Al/Ti fue de 150 y la relación molar de Al/Do fue de 5. Al reactor se le adicionaron 350 mmol de hidrógeno y 1.400 g. Se adicionó etileno continuamente durante la polimerización y en total se adicionaron 19,2 g. La temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente a 70°C durante 16 minutos. La reacción se detuvo, después de 30 minutos a 70°C, evaporizando (*flashing out*) el monómero que no había reaccionado. Finalmente, el polvo polimérico se extrajo del reactor y se analizó y se sometió a prueba. El contenido de etileno en el producto fue del 3,7% en peso. En la tabla 4 se observan los otros detalles del polímero.

40

Ejemplo 17: PP aleatorio

45 [0122] Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 4, aunque, después de haber evaporizado (*flashed out*) el propileno que no había reaccionado tras la etapa de polimerización en masa, se continuó con la polimerización en fase gaseosa. Después de la fase en masa, el reactor se presurizó hasta 5 bar y se purgó tres veces con una mezcla de etileno/propileno 0,085 mol/mol. Se adicionaron 150 mmol de hidrógeno y la temperatura se incrementó hasta 80°C y la presión, con la mezcla antes mencionada de etileno/propileno, hasta 20 bar durante 13 minutos. El consumo de etileno y propileno se siguió a partir de balanzas. Se dejó que la reacción continuase hasta que se habían alimentado hacia el reactor en total 459 g de propileno y propileno. El rendimiento total fue de 598 g, lo cual significa que la mitad del producto final se produjo en la polimerización de la fase en masa y la otra mitad en la polimerización de la fase gaseosa. Cuando se abrió el reactor, se observó que el polvo polimérico era de flujo libre. La XS de polímero fue del 22% en peso, y el contenido de etileno en el producto fue del 6,0% en peso, lo cual significa que el contenido de etileno en el material producido en la fase gaseosa fue del 8,3% en peso. El polvo no es adherente en la prueba de fluxibilidad, y el valor de fluxibilidad es muy bajo, 2,3 segundos. En la tabla 4 se observan otros detalles.

55

Ejemplo 18: PP aleatorio – ejemplo comparativo

60 [0123] Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 4, con la excepción de que se usa el catalizador del ejemplo 3. El contenido de etileno en el polímero fue del 3,7% en peso. En la tabla 4 se muestran los otros detalles.

Ejemplo 19: PP aleatorio – ejemplo comparativo

[0124] Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 6, aunque después de haber evaporizado (*flashed out*) el Propileno que no había reaccionado, tras la etapa de polimerización en masa, se continuó con la polimerización en fase

gaseosa, según se describe en el ejemplo 5. Cuando se abrió el reactor después de la polimerización, se observó que aproximadamente 2/3 del polvo polimérico estaba pegado ligeramente entre sí. La XS del producto fue del 23% en peso. El contenido de etileno en el producto final fue del 6,3% en peso, lo cual significa que el etileno en material producido en la fase gaseosa fue del 8,9% en peso. En la prueba de fluxibilidad, el polvo muestra una tendencia a la adherencia, y el valor de fluxibilidad es de hasta 5,7 segundos. En la tabla 4 se muestran los otros detalles.

Tabla 1: propiedades de las partículas de catalizador

		Ej 2	Ej 3	Ej 4	Ej 5
Ti	[% peso]	2,56	3,81	3,90	2,29
Mg	[% peso]	11,6	11,4	12,5	7,06
DOP	[% peso]	22,7	24,4	26,7	28,1
Nanopartículas	[% peso]	7,4	-	8,9	5,1
d ₅₀	[µm]	25,6	21,9	34,5	29,7
Media	[µm]	25,60	20,2	35,4	32,9
Área superficial*	[m ² /g]	13,0	<5	<5	<5
Porosidad	[ml/g]	0,09	-	0,0	0,0

*el límite más bajo para medir el área superficial por el método usado es 5 m²/g

10

Homopolimerización de prueba con catalizadores de los ejemplos 2 a 5

[0125] La polimerización en masa del propileno se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado de 5 l. Se mezclaron y se dejaron reaccionar durante 5 minutos aproximadamente 0,9 ml de trietil aluminio (TEA) como co-catalizador, cerca de 0,12 ml de ciclohexil metil dimetoxi silano (CMMS) como dador externo y 30 ml de n-pentano. A continuación, la mitad de la mezcla se adicionó al reactor de polimerización y la otra mitad se mezcló con aproximadamente 20 mg de un catalizador. Después de 5 minutos adicionales, la mezcla de catalizador/TEA/dador/n-pentano se adicionó al reactor. La relación de molar de Al/Ti fue de 250 mol/mol y la relación molar de Al/CMMS fue de 10 mol/mol. Se introdujeron en el reactor 70 mmol de hidrógeno y 1.400 g de propileno, y la temperatura se elevó en aproximadamente 15 minutos a la temperatura de polimerización de 80°C. El tiempo de polimerización después de llegar a la temperatura de polimerización fue de 60 minutos, tras lo cual el polímero formado se extrajo del reactor.

20

Tabla 2: resultados de la homopolimerización

		Ej 2	Ej 3	Ej 4	Ej 5
Actividad	[kg PP/g cat* 1h]	34,2	31,9	30,5	33,7
XS	[% peso]	1,3	1,6	1,4	1,5
MFR	[g/10 min]	7,4	8,0	6,8	5,4
Densidad aparente	[kg/m ³]	517	528	510	390
área superficial*	[m ² /g]	<5	<5	<5	<5
Porosidad	[ml/g]	0,0	-	0,0	0,0

*el límite más bajo para medir el área superficial por el método usado es 5 m²/g

25

Tabla 3 (A): resultados de la polimerización de los ejemplos 6 a 12

		Ej 6	Ej 7	Ej 8	Ej 9	Ej 10	Ej 11	Ej 12
Cantidad cat	[mg]	14,9	11,7	11,7	12,8	12,7	11,7	12,5
Polimerización en masa								
Temperatura	[°C]	80	80	80	80	80	80	80
Tiempo	[min]	30	30	30	30	30	30	30
Polimerización de fase gaseosa								
Hidrógeno	[mmol]	-	200	-	180	180	-	250
Tiempo	[min]	-	45	-	53	61	-	50
Etileno/propileno en alimentación	[mol/mol]	-	0,75	-	0,75	0,75	-	0,75
Etileno alimentado total	[g]	-	135	-	134	144	-	148
Propileno alimentado total	[g]	-	268	-	277	293	-	297
Rendimiento	[g]	404	608	274	590	606	285	625
Producto polimérico								
Etileno en polímero	[% peso]	-	16,7	-	17,3	19,1	-	19,8
XS	[% peso]	0,8	43,5	1,5	44,3	47,8	1,6	48,8
AM	[% peso]	-	42,8	-	43,5	46,2	-	48,3
Etileno en AM	[% peso]	-	32,8	-	35,7	34,7	-	30
Mw de AM/1.000	[g/mol]	-	230	-	217	226	-	250
MFR	[g/10min]	6	2,8	8,4	3,9	3,6	9,3	3,3
Punto de fusión	[°C]	164,9	163,8	163,8	164,6	162,6	163,8	162,8
Cristalinidad	[%]	55	27	53	27	25	54	24
Promedio de flujo	[s]	1,9	5,1	2,0	6,7	11,6	3,0	6,0

Tabla 3 (B): resultados de la polimerización de los ejemplos 13 a 15

		Ej 13 Comp	Ej 14 Comp	Ej 15 Comp
Cantidad cat	[mg]	16,5	16,5	16,5
Polimerización en masa				
Temperatura	[°C]	80	80	80
Tiempo	[min]	30	30	30
Polimerización de fase gaseosa				
Hidrógeno	[mmol]	-	90	90
Tiempo	[min]	-	21	32
Etileno/propileno en alimentación	[mol/mol]	-	0,75	0,75
Etileno alimentado total	[g]	-	79	106
Propileno alimentado total	[g]	-	164	206
Polimerización de fase gaseosa				
Rendimiento	[g]	299	436	519
Producto polimérico				
Etileno en polímero	[% peso]	-	10,7	13,9
XS	[% peso]	1,2	25,6	34,9
AM	[% peso]	-	25	34
Etileno en AM	[% peso]	-	36	37,1
Mw de AM/1.000	[g/mol]	-	270	271
MFR	[g/10min]	8,9	5,1	4,3
Punto de fusión	[°C]	164,9	163,2	163,9
Cristalinidad	[%]	48	37	34
Promedio de flujo	[s]	1,6	11,4	demasiado adherente

Tabla 4: resultados de la polimerización de los ejemplos 16 a 19

		Ej 16	Ej 17	Ej 18 Comp	Ej 19 Comp
Cantidad cat	[mg]	12,4	12,5	16,2	16,2
En masa					
Etileno alimentado	[g]	19,2	19,3	19,7	19,3
Polimerización de fase gaseosa					
Tiempo	[min]	-	65	-	77
Etileno/propileno en alimentación	[mol/mol]	-	0,085	-	0,085
Etileno alimentado	[g]	-	25	-	26,2
Propileno alimentado	[g]	-	434	-	467
Rendimiento	[g]	282	598	318	630
División: material de fase en masa/gaseosa	peso/peso	100/0	50/50	100/0	50/50
Polímero					
Etileno	[% peso]	3,7	6	3,7	6,3
Etileno en material de fase gaseosa	[% peso]	-	8,3	-	8,9
Aleatoriedad	%	75,6	67,7	75,7	66,9
XS	[% peso]	6,7	22	7,6	23,3
MFR	[g/10min]	5,0	4,0	7,5	5,8
Punto de fusión	[°C]	140,1	134,7	139	132,5
Cristalinidad	[%]	36	27	36	27
Promedio del flujo	[s]	-	2,3	-	5,7

REIVINDICACIONES

1. Catalizador en forma de una partícula sólida, en donde la partícula
- 5 (a) tiene un área de superficie específica menor que $20 \text{ m}^2/\text{g}$,
 (b) comprende un compuesto de metal de transición que se selecciona de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) o un compuesto de actínido o lantánido,
 (c) comprende un compuesto metálico que se selecciona de uno de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC), y
 10 (d) comprende material sólido, en donde el material sólido
- (i) no comprende sitios catalíticamente activos,
 (ii) tiene un área de superficie específica por debajo de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, y
 15 (iii) tiene un tamaño medio de las partículas por debajo de 100 nm .
2. Catalizador según la reivindicación 1, en donde el material sólido no comprende
- (a) compuestos de metales de transición que se seleccionan de uno de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC) y
 20 (b) compuestos de actínido o lantánido.
3. Catalizador según la reivindicación 1 ó 2, en donde el material sólido se selecciona de materiales inorgánicos, materiales orgánicos, preferentemente polímeros, o cualquier combinación de los mismos.
- 25 4. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material sólido es esférico.
5. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material sólido tiene un tamaño medio de las partículas no mayor que 85 nm , preferentemente no mayor que 75 nm .
- 30 6. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material sólido tiene un área superficial específica por debajo de $440 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente por debajo de $300 \text{ m}^2/\text{g}$.
7. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la partícula sólida comprende hasta un 30% en peso, preferentemente no más de un 10% en peso, de material sólido.
- 35 8. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material sólido está distribuido uniformemente dentro de la partícula sólida.
9. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la partícula sólida tiene un área superficial específica menor que $10 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 40 10. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la partícula sólida tiene un volumen de poros menor que $1,0 \text{ ml/g}$.
- 45 11. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la partícula sólida es esférica.
12. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la partícula sólida tiene un tamaño medio de las partículas por debajo de $80 \mu\text{m}$.
- 50 13. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la partícula sólida comprende un compuesto interno dador de electrones.
14. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la partícula sólida comprende un compuesto de fórmula (I)
- 55
- $$\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n \quad (\text{I})$$
- en donde
- 60 R representa un grupo alquilo o alcoxi de cadena lineal o ramificado que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono,
 X representa halógeno, y
 n representa 0, 1, 2 ó 3.

15. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador es un catalizador de tipo Ziegler-Natta.
- 5 16. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas sólidas se pueden obtener por un proceso que comprende las etapas de:
- 10 (a) hacer entrar en contacto por lo menos un compuesto de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica con por lo menos un compuesto seleccionado de un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de un actínido o lantánido para formar un producto de reacción en presencia de un disolvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase de catalizador y una fase de disolvente,
- 15 (b) separar las dos fases y adicionar el material sólido que no comprende sitios catalíticamente activos a la fase de catalizador,
- (c) formar una mezcla finamente dispersada de dicho agente y dicha fase de catalizador,
- (d) adicionar la fase de disolvente a la mezcla finamente dispersada,
- (e) formar una emulsión de la mezcla finamente dispersada, en la fase de disolvente, en donde la fase de disolvente representa la fase continua y la mezcla finamente dispersada constituye la fase dispersa, y
- (f) solidificar la fase dispersa.
- 20 17. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde las partículas sólidas se pueden obtener por un proceso que comprende las etapas de:
- 25 (a) hacer entrar en contacto, en presencia del material sólido que no comprende sitios catalíticamente activos, por lo menos un compuesto de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica con por lo menos un compuesto seleccionado de un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de un actínido o lantánido, para formar un producto de reacción en presencia de un disolvente, lo cual conduce a la formación de un sistema bifásico líquido/líquido que comprende una fase de catalizador y una fase de disolvente,
- 30 (b) formar una emulsión que comprende una fase de catalizador que comprende dicho agente y una fase de disolvente, en donde la fase de disolvente representa la fase continua y la fase de catalizador constituye la fase dispersa, y
- (c) solidificar la fase dispersa.
- 35 18. Sistema catalizador que comprende
- (a) una partícula de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y
- (b) co-catalizador(es) y/o dador(es) externo(s) y/u opcionalmente activador(es).
- 40 19. Uso de un catalizador según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 ó un sistema catalizador según la reivindicación 18 en un proceso de polimerización de polipropileno, en particular, copolímero de propileno heterofásico o copolímero de propileno aleatorio.

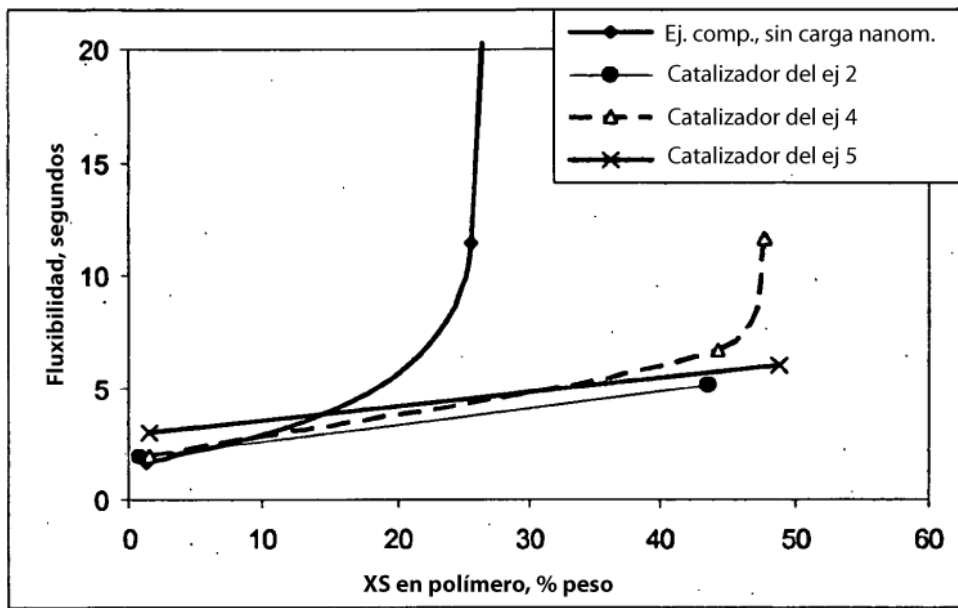


Figura 1: La flexibilidad se midió dejando que 90 g de polvo polimérico fluyeran a través de un embudo. El tiempo que tarda en fluir la muestra a través del recorrido es una medición de la adherencia.

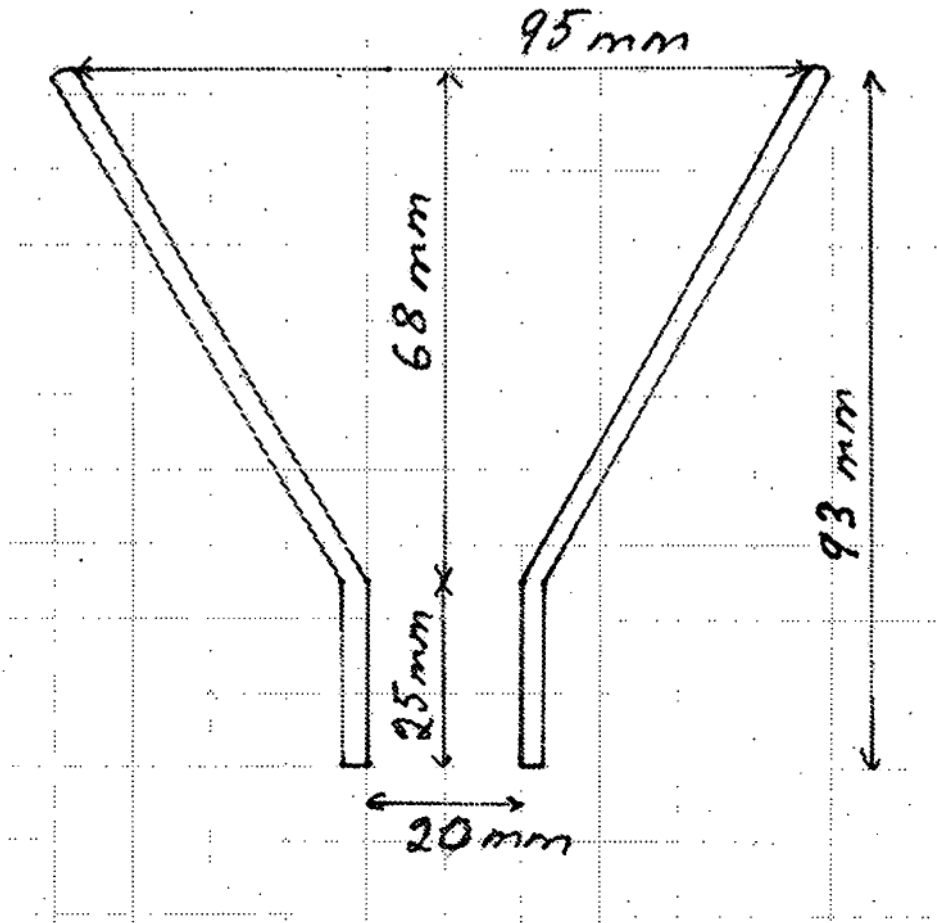


Figura 2: Embudo para la prueba de flexibilidad