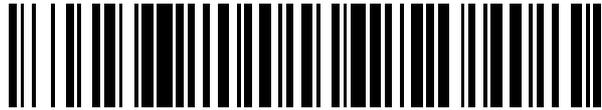


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 554**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2010** **E 10169328 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014** **EP 2415790**

54 Título: **Componente catalizador**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.12.2014

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**HAIKARAINEN, ANSSI;
DENIFL, PETER y
LEINONEN, TIMO**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 525 554 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

Componente catalizador

- 5 **[0001]** La invención se refiere a un componente catalizador particulado para la polimerización de olefinas, y en particular a uno que comprende un metal del Grupo 2, y a un procedimiento de preparación del mismo. La invención también se refiere al uso de un componente catalizador de este tipo para preparar un catalizador usado en la polimerización de olefinas.
- 10 **Antecedentes de la invención**
- [0002]** Los catalizadores para poliolefinas del tipo de los de Ziegler-Natta (ZN) son perfectamente conocidos en el campo de los polímeros, y generalmente comprenden (a) al menos un componente catalizador hecho a base de un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989), un compuesto de metal del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC) y opcionalmente un compuesto de un elemento del grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC) y/o un compuesto dador interno. El catalizador ZN (catalizador de Ziegler-Natta) puede también comprender (b) un adicional componente catalizador o adicionales componentes catalizadores tal o tales como un cocatalizador y/o un dador externo.
- 20 **[0003]** Son conocidos en el estado de la técnica varios métodos para preparar catalizadores ZN. En un método conocido se prepara un sistema catalizador ZN soportado impregnando un material particulado de soporte con los componentes catalizadores. En la WO-A-01 55 230, el (los) componente(s) catalizador(es) va(n) soportado(s) en un material inorgánico u orgánico poroso de soporte tal como sílice.
- 25 **[0004]** En un adicional método perfectamente conocido el material de soporte está basado en uno de los componentes catalizadores, tal como p. ej. en un compuesto de magnesio tal como $MgCl_2$. Este tipo de material de soporte puede también hacerse de varias maneras. La EP-A-713 886 de la Japan Olefins describe la formación de un aducto de $MgCl_2$ con un alcohol que es luego emulsionado, y finalmente la mezcla resultante es sometida a enfriamiento rápido para así provocar la solidificación de las gutículas.
- 30 **[0005]** Como alternativa, la EP-A-856 013 de la BP da a conocer la formación de un soporte sólido basado en Mg, en donde la fase que contiene el componente de Mg es dispersada en una fase continua y la fase de Mg dispersada es solidificada añadiendo la mezcla bifásica a un hidrocarburo líquido.
- 35 **[0006]** Las partículas de soporte sólido formadas son normalmente tratadas con un compuesto de metal de transición y opcionalmente con otros compuestos para formar el catalizador activo.
- [0007]** En consecuencia, en el caso de los soportes externos, algunos ejemplos de los cuales se dan a conocer en las publicaciones anteriormente mencionadas, la morfología del soporte es uno de los factores definitorios de la morfología del catalizador final.
- 40 **[0008]** Una desventaja que se da en el caso de los sistemas catalizadores soportados es la de que la distribución de los compuestos catalíticamente activos en el material de soporte es dependiente de la química superficial y de la estructura superficial del material de soporte. Como resultado de ello, esto puede a menudo conducir a una distribución no uniforme del (de los) componente(s) activo(s) dentro de la partícula catalizadora. Como consecuencia de la desigual distribución de los sitios activos en las partículas catalizadoras son obtenidos catalizadores con inhomogeneidades intra-partículas, así como con inhomogeneidades inter-partículas entre las distintas partículas, lo cual conduce finalmente a la obtención de un material polímero inhomogéneo.
- 50 **[0009]** Además, en el polímero final quedará como residuo material de soporte, lo cual podría ser perjudicial en algunas aplicaciones de los polímeros.
- [0010]** La WO-A-00 08073 y la WO-A-00 08074 describen adicionales métodos para producir un catalizador ZN sólido, en donde se forma una solución de un compuesto basado en Mg y uno o varios adicionales compuestos catalizadores y el producto de reacción de ello es precipitado siendo así separado de la solución calentando el sistema. Además, la EP-A-926 165 da a conocer otro método de precipitación, en donde una mezcla de $MgCl_2$ y alcóxido de Mg es precipitada junto con un compuesto de Ti para así obtener un catalizador ZN.
- 55 **[0011]** La EP-A-83 074 y la EP-A-83 073 de la Montedison dan a conocer métodos para producir un catalizador ZN o un precursor del mismo, en donde se forma en un medio líquido inerte o una fase gaseosa inerte una emulsión o dispersión de compuesto de Mg y/o Ti y se hace que dicho sistema reaccione con un compuesto de alquilaluminio para así precipitar un catalizador sólido. Según ejemplos, dicha emulsión es luego añadida a un mayor volumen de compuesto de Al en hexano y es prepolimerizada para así provocar la precipitación.
- 60

[0012] En general, un inconveniente de tales métodos de precipitación es la dificultad que se tiene para controlar el paso de precipitación y por consiguiente la morfología de las partículas catalizadoras que precipitan.

5 [0013] Además, la precipitación del (de los) componente(s) catalizador(es) redundan fácilmente en la formación de una amplia distribución del tamaño de partículas de las partículas catalizadoras que comprenden partículas que van desde partículas muy pequeñas hasta grandes aglomerados, y adicionalmente redundan en la pérdida de la morfología del catalizador y en una formación de finos. En el proceso de polimerización esto ocasiona a su vez indeseadas y perjudiciales perturbaciones tales como obturaciones, una formación de capas de polímero en las paredes del reactor y en las tuberías y en otros equipos, tales como extrusionadoras, así como una disminución de la fluidez del polvo de polímero y otros problemas de manipulación de los polímeros.

10 [0014] La WO 03/000757 y la WO 03/000754 describen un procedimiento de preparación de un componente catalizador para la polimerización de olefinas que permite preparar partículas sólidas de un componente catalizador que comprende un metal del grupo 2 junto con un metal de transición. Este procedimiento usa un ftalato como dador de electrones interno.

15 [0015] La WO 2004/029112 da a conocer un adicional procedimiento de preparación de un componente catalizador para la polimerización de olefinas, en donde el procedimiento está adicionalmente caracterizado por el hecho de que un específico compuesto de alquilaluminio es puesto en contacto con el componente catalizador, permitiendo así cierto grado de incremento de la actividad a elevadas temperaturas.

20 [0016] La US 5.413.979 describe un adicional método de preparación de una composición de procatalizador sólido en donde materiales de soporte son impregnados con precursores del componente catalizador a fin de así obtener un componente catalizador.

25 [0017] La US 4.294.948 finalmente da a conocer un procedimiento para preparar un polímero o copolímero olefínico empleando un componente catalizador de titanio sólido preparado tratando precursores del catalizador pulverizados con compuestos organometálicos de un metal de cualquiera de los grupos I o III de la Tabla Periódica, estando dicho procedimiento caracterizado por el hecho de que la preparación del catalizador tiene lugar usando materiales precursores pulverizados, sólidos y particulados.

30 [0018] La EP 1403292 A1, la EP 0949280 A1, la US-A-4924948, la US-A-5413979 y la US-A-5409875, así como la EP 1273595 A1, describen procedimientos de preparación de componentes catalizadores para la polimerización de olefinas o catalizadores para la polimerización de olefinas, así como procedimientos de preparación de polímeros o copolímeros olefínicos.

35 [0019] En consecuencia, a pesar de que se ha hecho mucho trabajo de desarrollo en el campo de los catalizadores de Ziegler-Natta, sigue habiendo necesidad de métodos alternativos o mejorados para producir catalizadores ZN con propiedades deseables. Un aspecto particular a este respecto es el deseo de evitar en la medida de lo posible el uso de sustancias que sean consideradas como potencialmente dañinas con respecto a la salud así como a los aspectos medioambientales. Una clase de sustancias que han sido consideradas como potencialmente dañinas es la de los ftalatos, que han venido siendo comúnmente usados como dadores de electrones internos en los procesos de preparación de catalizadores. A pesar de que la cantidad de estos compuestos de ftalato usados como dadores internos en la preparación de los catalizadores en el polímero final es muy pequeña, sigue siendo deseable descubrir compuestos alternativos para sustituir a los compuestos de ftalato y sin embargo obtener catalizadores que tengan una buena actividad, una excelente morfología y otras propiedades deseadas.

40 [0020] La WO 2009/057747 y la US 6.521.560 dan a conocer catalizadores que usan dadores no de ftalato y se preparan por el método de precipitación.

45 [0021] Los procedimientos del estado de la técnica que se han perfilado anteriormente, y en particular el procedimiento de preparación de componentes catalizadores para la polimerización de olefinas como el que se perfila en la WO 03/000757, típicamente comprenden ftalato de bis(2-etilhexilo) (llamado a menudo ftalato de dioctilo DOP) como dador interno. El procedimiento de preparación de tales componentes catalizadores supone la preparación del dador in situ haciendo que un precursor de este dador interno, tal como por ejemplo típicamente dicloruro de ftaloilo (PDC), reaccione con un alcohol, tal como típicamente 2-etilhexanol, lo cual ha venido siendo esencial para la formación del estable sistema bifásico líquido-líquido y redundan en una excelente morfología y en la obtención del deseado tamaño medio de partículas del catalizador y además en una actividad que está al nivel deseado.

50 [0022] En consecuencia, sería altamente ventajoso que estuviesen disponibles procedimientos de preparación de componentes catalizadores para la polimerización de olefinas que permitiesen la formación de componentes catalizadores por vía del sistema bifásico líquido-líquido como por ejemplo se perfila en la WO 03/000757, pero sin necesidad de usar compuestos de ftalato no deseados en la preparación de los catalizadores.

5 [0023] Es de particular interés obtener un catalizador en forma particulada que redunde en unas buenas y deseadas propiedades del polímero, estando dichos catalizadores y polímeros exentos de tales sustancias indeseadas, y especialmente de compuestos de ftalato o sus derivados. En consecuencia, es un objeto de la presente invención el de aportar un método de preparación de componentes catalizadores que no requiera el uso de ftalatos como dador de electrones interno y que sin embargo no sacrifique las deseadas y ventajosas propiedades de los componentes catalizadores conocidos. Además es un objeto de la invención el de aportar un catalizador como el aquí descrito para su uso en la polimerización de olefinas.

10 Descripción de la invención

10 [0024] El consecuencia, la presente invención aporta el procedimiento de preparación de un componente catalizador que se define en la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes así como en la descripción siguiente se describen realizaciones preferidas. Además la presente invención aporta los componentes catalizadores que son obtenibles según la presente invención y además el uso del catalizador en la polimerización de olefinas.

15 [0025] Se describe a continuación más en detalle la invención, haciendo referencia a las particulares realizaciones preferidas. Es esencial en todas las realizaciones el hecho de que puede prepararse un catalizador sólido por medio de un sistema (emulsión) bifásico líquido-líquido y de un método de solidificación sin necesidad de usar compuestos de ftalato.

20 [0026] Ha sido sorprendentemente descubierto por los inventores de la presente invención que pueden obtenerse partículas de componente catalizador que tienen en realizaciones una buena morfología y una estrecha distribución del tamaño de partículas por el procedimiento de preparar catalizadores del tipo de los de Ziegler-Natta (ZN) para ser usados en la polimerización de olefinas, y en particular para la polimerización de propileno, como los identificados en el estado de la técnica que se ha citado anteriormente, pero sin requerir el uso de ftalatos. Según el efecto de réplica, las partículas de polímero producidas usando el catalizador inventivo tienen también muy buenas propiedades morfológicas. La preparación catalizadora inventiva está basada en un sistema bifásico líquido/líquido donde no son necesarios materiales de soporte externo aparte tales como sílice o $MgCl_2$ a fin de obtener partículas catalizadoras sólidas.

25 [0027] Como se indica en la reivindicación 1, este procedimiento de preparación de partículas catalizadoras sólidas está en particular caracterizado por el hecho de que la formación del componente catalizador comprende el uso de al menos un complejo de metal del Grupo 2 (Complejo A) que es un complejo de un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol que comprende además de la mitad hidroxilo al menos un grupo que lleva oxígeno, como se define a continuación (alcohol A), y está además caracterizado por el hecho de que en la preparación del catalizador se usa como dador de electrones interno éster de ácido no ftálico. Preferiblemente el complejo es un producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2 como el descrito más adelante y de dicho alcohol A. Típicamente, tal adicional grupo que lleva oxígeno es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de grupos éster así como grupos éter, y más preferiblemente el adicional grupo que lleva oxígeno y es al menos uno es una mitad éter. El alcohol A como el anteriormente definido puede ser alifático o aromático, si bien se prefieren los compuestos alifáticos. Los compuestos alifáticos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos o cualquier combinación de los mismos, y son alcoholes particularmente preferidos los que comprenden una mitad éter.

30 [0028] Según una realización, durante la formación del componente catalizador se usa solamente un tipo de complejo de metal del Grupo 2 como el anteriormente definido.

35 [0029] Según otra realización, además del Complejo A que es al menos uno como el definido anteriormente es posible usar al menos un adicional complejo de metal del Grupo 2 (Complejo B) que sea un complejo de un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol que no comprenda ningún otro grupo que lleve oxígeno (alcohol B).

40 [0030] Los complejos de metal del Grupo 2 (Complejos A y B) pueden ser preparados *in situ* en el primer paso del proceso de preparación del catalizador haciendo que dichos compuestos de metal del Grupo 2 reaccionen con el alcohol como se ha descrito anteriormente, o bien dichos complejos pueden ser complejos preparados por separado, o bien los mismos pueden incluso estar a la venta en el mercado como complejos listos para usar y pueden ser usados tal cual en el procedimiento de preparación del catalizador de la invención.

45 [0031] Son ejemplos ilustrativos de tales de alcoholes A preferidos que comprenden además de la mitad hidroxilo al menos un adicional grupo que lleva oxígeno y están destinados a ser empleados según la presente invención monoéteres de glicol, y en particular monoéteres de glicol de C_2 a C_4 , tales como monoéteres de etilenglicol o de propilenglicol en donde las mitades éter comprenden de 2 a 19 átomos de carbono, y preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Son monoéteres preferidos los miembros del grupo que consta de monoéteres de glicol de C_2 a C_4 y derivados de los mismos. Son ejemplos ilustrativos y preferidos el 2-(2-etilhexiloxi)etanol, el 2-butiloxietanol y el 2-etiloxietanol, siendo particularmente preferido el 2-(2-etilhexiloxi)etanol.

5 [0032] El uso de los específicos complejos de metal del Grupo 2 como los definidos anteriormente (Complejos A) permite la formación del sistema bifásico líquido-líquido requerido para la preparación de las deseadas partículas de componente catalizador sólido, lo cual no ha sido posible anteriormente. Éste es un novedoso y sorprendente descubrimiento que permite la preparación de catalizadores permitiendo la adición de dadores tal cual al sistema sin sacrificar el estable sistema bifásico líquido-líquido. Ahora y según la presente invención se aporta un método de preparación mejorado que permite la formación del estable sistema bifásico líquido-líquido y usar dadores, lo cual no ha sido posible anteriormente, especialmente usando dadores no ftálicos, tales como ftalatos.

10 [0033] Este método da adicionales posibilidades para cambiar el tipo de dador y para ajustar las concentraciones de dador, lo cual permite la preparación de polímeros con propiedades deseadas.

[0034] En una realización preferida el componente catalizador según la primera realización de la presente invención puede ser preparado de la manera siguiente:

- 15 a) previendo una solución de la menos un complejo de metal del Grupo 2 (Complejo A) opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;
- b) añadiendo dicha solución a al menos un compuesto de un metal de transición y produciendo una emulsión cuya fase dispersada contiene más de un 50% molar del metal del Grupo 2;
- 20 c) agitando la emulsión a fin de mantener las gutículas de dicha fase dispersada preferiblemente dentro de una gama de tamaños medios de partículas de 5 a 200 μm ;
- d) solidificando dichas gutículas de la fase dispersada;
- e) recuperando las partículas solidificadas del componente catalizador para la polimerización de olefinas; en donde el dador de electrones es añadido en cualquier paso anterior al paso c) y es éster de ácido no ftálico.

25 [0035] En el paso a) la solución es típicamente una solución de Complejo A en medio de reacción hidrocarburo líquido, o bien se prevé *in situ* haciendo que un alcohol como los definidos anteriormente (alcohol A) reaccione con un compuesto de metal del Grupo 2, tal como un compuesto de magnesio, y preferiblemente un compuesto de magnesio como los más ampliamente descritos más adelante, en un medio de reacción hidrocarburo líquido. El dador interno como el definido más adelante es añadido preferiblemente en el paso a) a dicha solución. La solución del paso a) es luego típicamente añadida al compuesto de un metal de transición que es al menos uno, tal como tetracloruro de titanio.

30 Esta adición preferiblemente se realiza a baja temperatura, tal como a una temperatura de -10 a 40°C, y preferiblemente de -5 a 20°C, tal como de aproximadamente -5°C a 15°C.

[0036] Durante cualquiera de estos pasos puede estar presente un solvente o medio de reacción orgánico que típicamente es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos como los perfilados más ampliamente más adelante.

35

[0037] Si se desea, en la preparación del catalizador pueden añadirse dadores adicionales en cualquiera de los pasos antes del paso e). En caso de usarse, son preferiblemente dadores adicionales asimismo los miembros del grupo que consta de ésteres de ácidos no ftálicos.

40

[0038] En una segunda realización preferida, la presente invención aporta un procedimiento para preparar un componente catalizador para la polimerización de olefinas como se ha descrito anteriormente, en donde sin embargo se usa en la preparación del componente catalizador de la invención una combinación de complejos de metal del Grupo 2, es decir, de Complejos A y B como los anteriormente definidos. Los Complejos A y B pueden ser complejos ya listos para usar o bien pueden prepararse aparte o prepararse *in situ* como se ha descrito anteriormente haciendo que compuestos de metal del Grupo 2 reaccionen con alcohol A y B, respectivamente. El alcohol B es preferiblemente un alcohol monohídrico alifático como el que se describe más ampliamente más adelante.

45

[0039] Así, en una realización preferida el componente catalizador según la segunda realización de la presente invención puede ser preparado de la manera siguiente:

50

- f) previendo una solución de una mezcla de al menos un complejo de metal del Grupo 2 (Complejo A) y al menos un adicional complejo de metal del grupo 2 (Complejo B) opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;
- g) añadiendo dicha solución a al menos un compuesto de un metal de transición y produciendo una emulsión cuya fase dispersada contiene más de un 5% molar del metal del Grupo 2;
- 55 h) agitando la emulsión a fin de mantener a las gutículas de dicha fase dispersada preferiblemente dentro de una gama de tamaños medios de partículas de 5 a 200 μm ;
- i) solidificando dichas gutículas de la fase dispersada;
- j) recuperando las partículas solidificadas del componente catalizador para la polimerización de olefinas, en donde el dador de electrones es añadido en cualquier paso anterior al paso h) y es éster de ácido no ftálico.
- 60

[0040] La solución del paso f) es luego típicamente añadida al compuesto de un metal de transición que es al menos uno, tal como tetracloruro de titanio. Esta adición preferiblemente es realizada a baja temperatura, tal como a una temperatura de -10 a 40°C, y preferiblemente de -5 a 20°C, tal como de aproximadamente -5°C a 15°C.

[0041] Preferiblemente el dador es añadido a la solución que se prevé en el paso f).

[0042] Si se desea, pueden añadirse dadores adicionales en la preparación del catalizador en cualquiera de los pasos anteriores al paso j). En caso de usarse, son preferiblemente dadores adicionales asimismo los miembros del grupo que consta de ésteres de ácidos no ftálicos.

[0043] Se ha descubierto que el uso de una combinación de complejos de este tipo, o en el caso de la preparación *in situ* de los complejos una combinación de alcoholes como los anteriormente definidos, que permite la preparación de componentes catalizadores para la polimerización de olefinas usando el sistema bifásico líquido-líquido con mayor libertad con respecto a las condiciones de proceso y a los componentes y reactivos de partida que se empleen y que conduce a la obtención de tales componentes catalizadores, es una reacción estable y altamente reproducible que presenta mayor tolerancia en cuanto a las variaciones de las condiciones de reacción y adicionalmente limita la aparición de una indeseada gelificación y/o precipitación.

[0044] Habitualmente los distintos complejos o alcoholes se emplean en una relación molar de 10:1 a 1:10, y preferiblemente esta relación molar es de 5:1 a 1:5, más preferiblemente de 4:1 a 1:4, y aun más preferiblemente de 3:1 a 1:3, y en ciertas realizaciones también de 2:1 a 1:2. Esta relación puede ser ajustada en dependencia p. ej. de las deseadas propiedades del polímero.

[0045] La emulsión, es decir, el sistema bifásico líquido-líquido, puede formarse en todas las realizaciones de la presente invención mediante simple agitación y opcionalmente añadiendo (adicional(es)) solvente(s) y aditivos, tales como el agente minimizador de la turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes que se describen más ampliamente más adelante.

[0046] Los solventes a emplear para la preparación del componente catalizador como se ha descrito anteriormente pueden ser seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de solventes aromáticos y alifáticos o mezclas de los mismos. Preferiblemente los solventes son hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos con 5 a 20 átomos de carbono, preferiblemente con 5 a 16, y más preferiblemente con 5 a 12 átomos de carbono, ejemplos de los cuales incluyen a los miembros del grupo que consta de benceno, tolueno, cumeno, xilol y compuestos similares, siendo preferido el tolueno, así como pentano, hexano y heptano, incluyendo a los miembros del grupo que consta de compuestos de cadena recta, ramificados y cíclicos y similares, siendo particularmente preferidos los miembros del grupo que consta de heptanos o nonano.

[0047] En ciertas realizaciones se prefiere usar una mezcla de solventes aromáticos y alifáticos, con unas relaciones volumétricas (aromático:alifático) de los solventes de 10:1 a 1:10, y preferiblemente de 5:1 a 1:5, tal como de 2:1 a 1:2, y en algunas realizaciones de aproximadamente 1:1. Un ejemplo preferido de ello es una mezcla de tolueno y heptano. La temperatura para los pasos b) y c) y g) y h) es típicamente como la descrita para el paso a) y f), mientras que la solidificación típicamente requiere calentamiento como se describe en detalle más adelante.

[0048] Típicamente la relación molar del solvente aromático, preferiblemente tolueno, al metal del grupo 2, preferiblemente magnesio, es de 10 o menos, tal como de 4 a 10, y en algunas realizaciones de 5 a 9.

[0049] Con respecto a las realizaciones preferidas de este procedimiento en cuanto a las temperaturas, a las maneras de formar la emulsión, a la adición de aditivos, etc., se hace referencia a la descripción de lo anteriormente expuesto, así como a la descripción que sigue de aquí en adelante. Son dadores de electrones de éster de ácido no ftálico a usar en la preparación de la presente invención los que se describen más en detalle más adelante.

[0050] La presente invención adicionalmente aporta un componente catalizador que es obtenible por el método como el aquí definido, así como un catalizador de polimerización que se obtiene usando el componente catalizador de la presente invención.

[0051] Se explica más en detalle más adelante la presente invención con respecto a las realizaciones principales anteriormente identificadas. A este respecto hay que enfatizar que la presente invención también contempla cualquier combinación de cualesquiera de las realizaciones anteriormente perfiladas, y que además en la medida en que sean aplicables todas las realizaciones preferidas anteriormente perfiladas son de aplicación a todas las realizaciones anteriormente identificadas, ya sea en solitario o bien en cualquier combinación.

[0052] Ha sido sorprendentemente descubierto por los inventores de la presente invención que pueden obtenerse partículas de componente catalizador que tienen una buena morfología y un buen tamaño y una uniforme distribución del tamaño de partículas por la vía de preparar catalizadores del tipo de los de Ziegler-Natta (ZN) destinados a ser usados en la polimerización de olefinas, tales como etileno o propileno, y en particular para la polimerización de propileno, opcionalmente con otros comonómeros seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de monómeros de C₂-C₁₂, y preferiblemente de monómeros de C₂-C₆ como los aquí descritos. Los componentes catalizadores producidos según la invención tienen una excelente morfología y una buena distribución del tamaño de

partículas y redundan en catalizadores de polimerización que tienen actividades de polimerización altamente adecuadas. Según el efecto de réplica, las partículas de polímero producidas usando los componentes catalizadores inventivos tienen también muy buenas propiedades morfológicas. La preparación del componente catalizador inventivo está basada en un sistema bifásico líquido/líquido donde no son necesarios materiales de soporte externo aparte tales como sílice o $MgCl_2$ a fin de obtener partículas catalizadoras sólidas.

[0053] En la medida en que de aquí en adelante en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones el componente catalizador de polimerización es descrito haciendo referencia a una determinada gama de tamaños, esta gama de tamaños se refiere al diámetro de partícula, puesto que las partículas de componente catalizador que son obtenidas según la presente invención son esferas casi perfectas para las cuales la forma de la partícula puede ser observada mediante técnicas microscópicas o la distribución del tamaño de partículas y la gama de tamaños de partículas pueden ser determinadas usando un aparato de medida Coulter Counter LS200 a temperatura ambiente (20°C) y con n-heptano como medio. Los típicos tamaños medios de partículas son de 5 a 500 μm , tal como de 5 a 300 μm , y en algunas realizaciones de 5 a 200 μm , o incluso de 10 a 100 μm . Estas gamas de tamaños son también de aplicación para las gutículas de la fase dispersada de la emulsión que aquí se describe, tomando en consideración que el tamaño de las gutículas puede cambiar (disminuir) durante el paso de solidificación.

[0054] Los procesos de polimerización donde son útiles los componentes catalizadores de la invención comprenden al menos un paso de polimerización. Típicamente el proceso de polimerización comprende adicionales reactores o pasos de polimerización. En una realización particular el proceso contiene al menos una zona de reactores de masivos y al menos una zona de reactores de fase gaseosa, comprendiendo cada zona al menos un reactor y estando todos los reactores dispuestos en cascada. En una realización particularmente preferida el proceso de polimerización para polimerizar olefinas, y en particular propileno opcionalmente con comonomeros tales como etileno u otras α -olefinas, comprende al menos un reactor masivo y al menos un reactor de fase gaseosa dispuestos en ese orden. En algunos procesos preferidos el proceso comprende un reactor masivo y al menos dos, como p. ej. dos o tres reactores de fase gaseosa. El proceso puede adicionalmente comprender prerreactores y postreactores. Los prerreactores comprenden típicamente reactores de prepolymerización. En estas clases de procesos se prefiere a fin de lograr algunas propiedades específicas de los polímeros usar elevadas temperaturas de polimerización (de 70°C o más, preferiblemente de 80°C o más, e incluso de 85°C o más) ya sea en algunos o en todos los reactores de la cascada de reactores.

[0055] El novedoso método inventivo puede ser fácilmente aplicado a escala aumentada a fin de evitar los comunes problemas de aplicación a escala aumentada que se dan en el estado de la técnica y que conducen a la obtención de una insatisfactoria morfología y distribución del tamaño de partículas del catalizador, así como a una reducción de la actividad a temperatura elevada.

[0056] El compuesto de metal del Grupo 2 que se usa en el procedimiento inventivo según las todas realizaciones de la presente invención es preferiblemente un compuesto de magnesio, y con la máxima preferencia un compuesto de alquilmagnesio de C_1 a C_{20} .

[0057] La reacción para la preparación del complejo de metal del Grupo 2 puede en todas las realizaciones ser realizada a una temperatura de 20° a 80°C, y en el caso en el que el metal del Grupo 2 es magnesio la preparación del complejo de magnesio puede ser realizada a una temperatura de 50 a 70°C.

[0058] Un compuesto dador de electrones usado en la preparación del catalizador de la presente invención es preferiblemente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de diésteres de diácidos carboxílicos no ftálicos y ésteres de monoácidos carboxílicos y derivados y mezclas de los mismos. Las mitades éster, es decir, las mitades derivadas de un alcohol (es decir, el grupo alcoxi del éster), pueden ser idénticas o distintas, y preferiblemente estas mitades éster son idénticas. Típicamente las mitades éster son grupos hidrocarburo alifático o aromático. Son ejemplos preferidos de ello los miembros del grupo que consta de grupos alifáticos lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 16 átomos de carbono, y más preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, o grupos aromáticos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono y opcionalmente contienen heteroátomos de los Grupos 14 a 17 de la Tabla Periódica de la IUPAC, y especialmente N, O, S y/o P. La mitad ácida del (di)éster de diácido o monoácido preferiblemente comprende de 1 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, y aun más preferiblemente de 2 a 16 átomos de carbono, estando opcionalmente sustituida con hidrocarbilos aromáticos o saturados o insaturados cíclicos o alifáticos que tengan de 1 a 20 C, y preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono y contengan opcionalmente heteroátomos de los Grupos 14 a 17 de la Tabla Periódica de la IUPAC, y especialmente N, O, S y/o P.

[0059] Son ésteres preferidos en particular los miembros del grupo que consta de ésteres pertenecientes a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, que estén opcionalmente sustituidos como se ha definido anteriormente, y cualesquiera derivados y/o mezclas de los mismos. Son ejemplos de maleatos sustituidos los citraconatos. Dentro del grupo preferido de dadores de electrones de la presente invención están los miembros del grupo que consta de diésteres de diácidos carboxílicos no ftálicos que estén opcionalmente sustituidos con hidrocarbilos alifáticos que tengan de 1 a 20 C, y preferiblemente de 1 a 10 átomos de C.

Son ejemplos adecuados de tales diésteres p. ej. los miembros del grupo que consta de malonatos, maleatos, succinatos, glutaratos y ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos. Son diésteres especialmente preferidos los miembros del grupo que consta de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados.

5 **[0060]** Los diésteres de ácido dicarboxílico pueden hacerse simplemente haciendo que un anhídrido de ácido carboxílico reaccione con un diol y/o alcanol de C₁-C₂₀.

10 **[0061]** El compuesto de un metal de transición que se emplea en todas las realizaciones de la presente invención es preferiblemente un compuesto de un metal del Grupo 4. El metal del Grupo 4 es preferiblemente titanio, y su compuesto que se hace reaccionar con el complejo de un metal del Grupo 2 es preferiblemente un halogenuro, y especialmente TiCl₄.

15 **[0062]** En una adicional realización de la invención, un compuesto de un metal de transición usado en el procedimiento puede también contener ligandos orgánicos de los que típicamente se usan en el campo conocido como el de los catalizadores de sitio único.

20 **[0063]** En aun otra realización de la invención, un compuesto de un metal de transición puede también ser seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de compuestos de metales del Grupo 5 o metales del Grupo 6, o compuestos de Cu, Fe, Co, Ni y/o Pd, y especialmente compuestos de metales del Grupo 5, y en particular el V.

25 **[0064]** El procedimiento según la presente invención produce como etapa intermedia como la que se ha identificado anteriormente una emulsión de una fase más densa insoluble en TiCl₄/tolueno y dispersada en aceite que tiene típicamente una relación molar de metal del Grupo 4/Mg de 0,1 a 10 en una fase dispersa en aceite que tiene una relación molar de metal del Grupo 4/Mg de 10 a 100. Esta emulsión es luego típicamente agitada, opcionalmente en presencia de un estabilizador de emulsión y/o un agente minimizador de la turbulencia, a fin de mantener a las gutículas de dicha fase dispersada típicamente dentro de una gama de tamaños medios de partículas de 5 a 200 µm. Las partículas catalizadoras son obtenidas tras haber solidificado dichas partículas de la fase dispersada p. ej. mediante calentamiento.

30 **[0065]** Dichas fases dispersa y dispersada son así distinguibles una de otra por el hecho de que el aceite más denso, si es puesto en contacto con una solución de tetracloruro de titanio en tolueno, no se disolverá en la misma. Una solución adecuada para establecer este criterio sería una que tuviese una relación molar de tolueno de 0,1 a 0,3. Dichas fases son también distinguibles por el hecho de que la gran preponderancia del Mg previsto (como complejo) para la reacción con el compuesto de metal del Grupo 4 está presente en la fase dispersada, como queda de manifiesto a la luz de la comparación de las respectivas relaciones molares de metal del Grupo 4/Mg.

35 **[0066]** En efecto, por consiguiente, virtualmente la totalidad del producto de reacción del complejo de Mg con el metal del Grupo 4 – que es el precursor del componente catalizador definitivo – deviene la fase dispersada y sigue por los adicionales pasos de procesamiento hasta la forma particulada final. La fase dispersa, que todavía contiene una cantidad útil de metal del Grupo 4, puede ser reprocesada para la recuperación de ese metal.

40 **[0067]** La producción de un producto de reacción bifásico es promovida realizando la reacción del complejo de Mg/compuesto de metal del Grupo 4 a baja temperatura, y específicamente a una temperatura de más de -10°C pero de menos de 60°C, y preferiblemente de entre más de -5°C y menos de 50°C. Puesto que las dos fases tenderán naturalmente a separarse en una fase inferior más densa y una fase más liviana supernatante, es necesario mantener el producto de reacción en forma de emulsión mediante agitación, preferiblemente en presencia de un estabilizador de emulsión.

45 **[0068]** Las partículas resultantes de la fase dispersada de la emulsión son de un tamaño, de una morfología (forma esférica) y de una uniformidad que hacen que el componente catalizador final sea extremadamente eficaz en la polimerización de olefinas. Esta morfología es preservada durante el calentamiento para solidificar las partículas, si bien puede observarse cierta contracción, y naturalmente a lo largo de los pasos finales de lavado y opcionalmente de secado. Es en cambio difícil hasta la imposibilidad lograr tal morfología mediante precipitación, debido a la fundamental incontrolabilidad de la nucleación y del crecimiento, y al gran número de variables que afectan a estos eventos.

50 **[0069]** Además pueden usarse adicionalmente de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión agentes emulsionantes/estabilizadores de emulsión. Para dichas finalidades pueden usarse p. ej. agentes superficiales, como p. ej. los de una clase basada en polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferiblemente, dichos estabilizadores de emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos, y en particular los que tienen cadenas laterales de éster de tamaño mediano y tienen más de 10 y preferiblemente más de 12 átomos de carbono y preferiblemente menos de 30 y preferiblemente de 12 a 20 átomos de carbono en la cadena lateral de éster. Son particularmente preferidos los miembros del grupo que consta de (met)acrilatos de C₁₂-C₂₀ tales como metacrilato de poli(hexadecilo) y metacrilato de poli(octadecilo).

- 5 **[0070]** Además, en algunas realizaciones puede añadirse a la mezcla de reacción un agente minimizador de la turbulencia (TMA) a fin de mejorar la formación de la emulsión y mantener la estructura de emulsión. Dicho agente TMA tiene que ser inerte y soluble en la mezcla de reacción bajo las condiciones de reacción, lo cual significa que se prefieren polímeros sin grupos polares, tales como polímeros que tengan cadenas principales de carbonos alifáticos lineales o ramificadas. Dicho TMA es en particular preferiblemente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de polímeros de α -olefina de monómeros de α -olefina con 6 a 20 átomos de carbono, tales como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno o mezclas de los mismos. Con la máxima preferencia, dicho TMA es polideceno.
- 10 **[0071]** El TMA puede ser añadido a la emulsión en una cantidad de p. ej. 1 a 1000 ppm, preferiblemente de 5 a 100 ppm y más preferiblemente de 5 a 50 ppm, sobre la base del peso total de la mezcla de reacción.
- 15 **[0072]** Se ha descubierto que los mejores resultados se obtienen cuando la relación molar de metal del Grupo 4/Mg del aceite más denso es 1 a 5, y preferiblemente de 2 a 4, y cuando la del aceite de la fase dispersa es de 55 a 65. Generalmente la relación de la relación molar de metal del Grupo 4/Mg en el aceite de la fase dispersa a la existente en el aceite más denso es de al menos 10.
- 20 **[0073]** La solidificación de las gutículas de fase dispersada mediante calentamiento es convenientemente realizada a una temperatura de 70 a 150°C, habitualmente de 80 a 110°C, y preferiblemente de 90 a 110°C. El calentamiento puede hacerse más rápidamente o más lentamente. Se entiende aquí como calentamiento especialmente lento el calentamiento con una velocidad de calentamiento de aproximadamente 5°C/min. o menos, y se entiende aquí como calentamiento especialmente rápido p. ej. el realizado a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. o más. A menudo son preferibles las velocidades de calentamiento más lentas para obtener una buena morfología del componente catalizador.
- 25 **[0074]** El producto particulado solidificado puede ser lavado al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, y con la máxima preferencia al menos tres veces con un hidrocarburo que preferiblemente es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, y dicho lavado se efectúa preferiblemente con tolueno, heptano o pentano, que podría incluir una menor o mayor cantidad de TiCl_4 en el mismo. La cantidad de TiCl_4 puede variar desde un pequeño porcentaje volumétrico hasta más de un 50% volumétrico, tal como desde un 5% volumétrico hasta un 50% volumétrico, y preferiblemente desde un 5 hasta un 15% volumétrico. Es también posible que al menos un lavado se haga con un 100% volumétrico de TiCl_4 . Los lavados pueden hacerse con hidrocarburos o combinaciones de los mismos calientes (p. ej. a 90°C) o fríos (a temperatura ambiente). Por añadidura puede usarse en la preparación del componente catalizador de la invención el alquilaluminio, tal como halogenuro de alquilaluminio o un compuesto de alcoxilaluminio. Dicho compuesto de Al puede ser añadido en cualquier paso de la preparación antes de la recuperación final. Un paso preferido es el de añadirlo durante el paso de lavado.
- 30 **[0075]** Finalmente se recupera el componente catalizador lavado. El mismo puede adicionalmente ser secado, tal como mediante evaporación o barrido con nitrógeno, o bien puede dejarse en forma de lechada como líquido oleoso sin paso de secado alguno.
- 35 **[0076]** El componente catalizador finalmente obtenido está según lo deseable en forma partículas que generalmente tienen una gama de tamaños medios de 5 a 200 μm , y preferiblemente de 10 a 100 μm , siendo incluso posible una gama de tamaños medios de 20 a 60 μm . Los catalizadores preparados según el método de la presente invención tienen una alta densidad aparente y buena morfología, que están en correlación con la densidad aparente y la buena morfología del producto polímero según el así llamado "efecto de replicación".
- 40 **[0077]** La presente invención adicionalmente comprende un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un componente catalizador preparado como se ha dicho anteriormente, por ejemplo en asociación con un cocatalizador de alquilaluminio y opcionalmente dadores externos, y el uso de ese catalizador de polimerización para la polimerización de olefinas de C_2 a C_{10} .
- 45 **[0078]** La técnica adoptada en el novedoso régimen de la invención es inherentemente más precisa que la anteriormente empleada.
- 50 **[0079]** Es preferible que los intermedios así como el producto final del proceso sean compuestos distintos con una composición esencialmente estequiométrica. Los mismos son a menudo complejos. Un complejo es, según el Römpps Chemie-Lexicon, 7ª edición, Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart, 1973, página 1831, "un nombre derivado de compuestos de orden superior que tienen su origen en la combinación de *moléculas*, - a diferencia de los compuestos de primer orden, en cuya creación participan átomos.
- 55 **[0080]** Los complejos de magnesio pueden ser complejos de alcoximagnesio, preferiblemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de dialcóxidos de magnesio, complejos de dihalogenuro de magnesio y un alcohol, y complejos de un dihalogenuro de magnesio y un dialcóxido de magnesio. Un complejo de este tipo puede ser un
- 60

5 producto de reacción de un alcohol y un compuesto de magnesio seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de dialquilmagnesios, alcóxidos de alquilmagnesio, halogenuros de alquilmagnesio y dihalogenuros de magnesio, y preferiblemente dialquilmagnesio. Dicho complejo puede ser además seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de dialcoximagnesios, diariloximagnesios, halogenuros de alcoximagnesio, halogenuros de ariloximagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, alcóxidos de arilmagnesio y arilóxidos de alquilmagnesio.

10 **[0081]** El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de un dihalogenuro de magnesio tal como dicloruro de magnesio o un dialquilmagnesio de fórmula R_2Mg , en donde cada uno de los dos Rs es un alquilo de C_1-C_{20} similar o distinto, y preferiblemente un alquilo de C_2-C_{10} similar o distinto. Son típicos alquilos de magnesio los miembros del grupo que consta de etilbutilmagnesio, dibutilmagnesio, dipropilmagnesio, propilbutilmagnesio, dipentilmagnesio, butilpentilmagnesio, butiloctilmagnesio y dioctilmagnesio. Con la máxima preferencia, un R de la fórmula R_2Mg es un grupo butilo y el otro R es un grupo octilo o etilo, es decir que el compuesto de dialquilmagnesio es butiloctilmagnesio o butiletilmagnesio.

15 **[0082]** Cuando se usen, los típicos compuestos de alquilalcoximagnesio $RMgOR$ son butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octilmagnesio y octóxido de octilmagnesio.

20 **[0083]** El dialquilmagnesio, el alcóxido de alquilmagnesio o el dihalogenuro de magnesio pueden reaccionar, además de con el alcohol que contiene además del grupo hidroxilo al menos una adicional mitad que lleva oxígeno, lo cual se ha definido anteriormente en esta aplicación, con un alcohol monohídrico $R'OH$ o una mezcla del mismo con un alcohol polihídrico $R'(OH)_m$.

25 **[0084]** Son alcoholes monohídricos preferidos alcoholes de fórmula $R^b(OH)$, en donde R^b es un residuo alquilo de cadena recta o ramificado de C_1-C_{20} , preferiblemente de C_4-C_{12} , y con la máxima preferencia de C_6-C_{10} , o un residuo arilo de C_6-C_{12} . Los alcoholes monohídricos preferidos incluyen a los miembros del grupo que consta de metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, ter-butanol, n-amilalcohol, iso-amilalcohol, sec-amilalcohol, ter-amilalcohol, dietilcarbinol, sec-isoamilalcohol, ter-butylcarbinol, 1-hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4-dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, diisobutylcarbinol, 1-decanol y 2,7-dimetil-2-octanol, 1-undecanol, 1-dodecanol, 1-tridecanol, 1-tetradecanol, 1-pentadecanol, 1-hexadecanol, 1-heptadecanol, 1-octadecanol y fenol o alcohol bencílico. Los alcoholes monohídricos alifáticos pueden opcionalmente ser insaturados, siempre que no actúen como venenos de catalizador. El alcohol monohídrico más preferido es el 2-etil-1-hexanol.

35 **[0085]** Son alcoholes polihídricos preferidos alcoholes de fórmula $R^a(OH)_m$, en donde R^a es un residuo hidrocarburo de C_2 a C_6 de cadena recta, cíclico o ramificado, (OH) indica mitades hidroxilo del residuo hidrocarburo y m es un entero de 2 a 6, y preferiblemente de 3 a 5. Los alcoholes polihídricos especialmente preferidos incluyen a los miembros del grupo que consta de etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-catecol, 1,3-catecol y 1,4-catecol, y trioles tales como glicerol y pentaeritritol. El alcohol polihídrico puede ser seleccionado sobre la base de la actividad y morfología que le dé al componente catalizador.

40 **[0086]** El compuesto de un metal tetravalente del Grupo 4 que contiene un halógeno es preferiblemente un tetrahalogenuro de titanio. Es equivalente al tetrahalogenuro de titanio la combinación de un halogenuro de alcoxititanio y un agente de halogenación para el mismo, los cuales son capaces de formar un tetrahalogenuro de titanio *in situ*. El halogenuro más preferido es el cloruro, para circonio y hafnio, así como para titanio.

[0087] Las condiciones de reacción que se usen en el procedimiento reivindicado pueden ser variadas según los reactivos y agentes que se usen.

50 **[0088]** A pesar de que la preparación del componente catalizador según el método inventivo puede ser realizada de manera discontinua, es también posible preparar el componente catalizador de manera semicontinua o continua. En tal proceso semicontinuo o continuo, la solución del complejo del metal del Grupo 2 y dicho dador de electrones o la solución de metal del Grupo 2 sin dador son mezcladas con al menos un compuesto de un metal de transición, que puede estar disuelto en el mismo medio de reacción líquido orgánico o en uno distinto. La solución así obtenida es luego agitada, posiblemente en presencia de un estabilizador de emulsión o de otros aditivos o de adicionales solventes añadidos a fin de producir/estabilizar la emulsión, y luego la emulsión así agitada es aportada a un reactor de gradiente de temperatura en el cual la emulsión es sometida a un gradiente de temperatura, lo cual así conduce a la solidificación de las gúticulas de una fase dispersada de la emulsión.

60 **[0089]** Las partículas solidificadas del componente catalizador para la polimerización de olefinas pueden a continuación ser recuperadas por medio de una unidad de filtración en la corriente y luego, opcionalmente tras algunos adicionales pasos de lavado y secado a fin de retirar los componentes de partida que no hayan reaccionado, pueden ser almacenadas para su posterior uso. En una realización el catalizador puede ser aportado tras pasos de lavado al reactor de polimerización de olefinas, con lo cual queda garantizada una continua preparación y aportación al reactor. Es

también posible mezclar el componente catalizador solidificado y lavado con un líquido fluido oleoso y almacenar y usar el componente catalizador como lechada de componente catalizador en aceite. De esta manera pueden evitarse los pasos de secado, los cuales podrían a veces ser perjudiciales para la morfología de los componentes catalizadores. Este método de lechada en aceite está descrito en general en la EP1489110 de la solicitante, que queda incorporada a la presente por referencia.

[0090] Como se ha mencionado anteriormente, preferiblemente podría usarse una unidad de filtración para separar por filtración las partículas solidificadas de la corriente de solvente. Para dicha unidad de filtración pueden usarse varios tambores y sistemas de tamizado, en dependencia de los específicos tamaños de partículas.

[0091] Los ejemplos siguientes ilustran aspectos de la presente invención.

[0092] En los ejemplos se usaron los siguientes métodos de medición:

Índice de fusión, MFR: ISO 1133; a 230°C, con una carga de 2,16 kg

La densidad aparente BD se mide según la norma ASTM D 1895

Distribución del tamaño de partículas, PSD

Aparato de medida Coulter Counter LS 200 a temperatura ambiente con heptano como medio

Análisis por ICP (ICP = plasma de acoplamiento inductivo) (Al, Mg, Ti)

[0093] El análisis elemental de los catalizadores fue llevado a cabo tomando una muestra sólida de masa M con enfriamiento con hielo seco. Las muestras fueron diluidas hasta un volumen conocido Vol mediante disolución en ácido nítrico (HNO₃ al 65%, 5% de Vol) y agua recién desionizada (DI) (95% de Vol), y se dejó que las muestras se estabilizaran por espacio de dos horas.

[0094] El análisis fue realizado a temperatura ambiente usando un Espectrómetro de Excitación Atómica – Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) Thermo Elemental IRIS Advantge XUV que fue calibrado inmediatamente antes del análisis usando un testigo (una solución de HNO₃ al 5% en agua DI), un patrón bajo (10 ppm de Al en solución de HNO₃ al 5% en agua de DI), un patrón alto (100 ppm de Mg, 50 ppm de Al, 50 ppm de Ti y 50 ppm de V en una solución de HNO₃ al 5% en agua DI) y una muestra de control de calidad (50 ppm de Mg, 20 ppm de Al, 20 ppm de Ti y 20 ppm de V en una solución de HNO₃ al 5% en agua DI).

[0095] El contenido de aluminio fue supervisado por medio de la línea de 167,081 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP era de entre 0 y 10 ppm, y por medio de la línea de 396,152 nm para las concentraciones de Al de entre 10 y 100 ppm. La concentración de magnesio fue supervisada por medio de la línea de 285,213 nm y el contenido de titanio lo fue por medio de la línea de 323,452 nm.

[0096] El contenido de vanadio fue supervisado usando un promedio de las líneas de 292,402 nm y 310,230 nm.

[0097] Los valores arrojados, que se requiere que estén entre 0 y 100, o adicional dilución si se requiere, son una media de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y son retrorreferidos al catalizador original usando la ecuación 1.

$$C = (R \times \text{Vol})/M$$

Ecuación 1

Donde:

C es la concentración en ppm, referida al contenido porcentual mediante un factor de 10.000

R es el valor arrojado por la ICP-AES

Vol es el volumen total de dilución en ml

M es la masa original de la muestra en g

[0098] Si se requiriese dilución, esto entonces también tiene que ser tomado en consideración mediante multiplicación de C por el factor de dilución.

[0099] Solubles en xileno, XS: fracción de producto soluble en xileno a 25°C.

[0100] Se disuelven bajo agitación 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C. Tras 30 ± 2 minutos se deja enfriar la solución por espacio de 15 minutos a temperatura ambiente, y luego se la deja sedimentarse por espacio de 30 minutos a 25 ± 0,5°C. Se filtra con papel filtro la solución al interior de dos matraces de 100 ml.

[0101] Se evapora en flujo de nitrógeno la solución del primer matraz de 100 ml y el residuo se seca bajo vacío a 90°C hasta ser alcanzado un peso constante.

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

m₀ = cantidad de polímero inicial (g)

m₁ = peso del residuo (g)

v₀ = volumen inicial (ml)

v_1 = volumen de la muestra analizada (ml)
y la determinación se hace por dicho método de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

5 **[0102]** Todas las reacciones en los ejemplos que se describen a continuación son realizadas bajo condiciones inertes. Los ejemplos preferidos siguen el procedimiento general que se describe a continuación con ligeras modificaciones del mismo.

10 **[0103]** Se aporta TiCl_4 a un reactor bajo atmósfera de N_2 , y se le enfría hasta 0°C . Se añade lentamente con agitación constante una solución de complejos de magnesio mixtos. Se añade a la mezcla resultante el dador de electrones y se continua la agitación, por ejemplo por espacio de 15 min. Luego se añade opcionalmente heptano para acelerar la formación de dos fases, efectuándose a continuación una adición de una solución de polideceno en tolueno y un estabilizador de emulsión Viscoplex® 1:254 de la Evonik (una solución de metacrilato de polialquilo en aceite neutro). Se continua por espacio de 30 minutos la agitación a 0°C . Luego la emulsión resultante es calentada hasta 90°C durante 15 min. para solidificar las gutículas. Se continua la agitación a 90°C por espacio de 30 min. En este punto en el tiempo puede dejarse que se sedimenten las partículas sólidas y se sifona el supernatante. Se añade tolueno y se agita la mezcla por espacio de 30 min. Tras sedimentación se sifona de nuevo el supernatante. El segundo lavado es llevado a cabo de manera similar, excepto que se usa heptano en lugar de tolueno y el tiempo de agitación es de 20 min. El tercer lavado puede ser llevado a cabo usando pentano a temperatura ambiente por espacio de 10 min. A continuación se sifona el pentano y el polvo de catalizador sólido resultante se seca por espacio de 20 min. a 60°C con purga de N_2 .

20 **[0104]** Se describen a modo de ilustración en los ejemplos siguientes algunas realizaciones preferidas de la invención.

Ejemplo 1: Preparación de complejo de Mg 1

25 **[0105]** Se preparó una solución de complejo de magnesio añadiendo con agitación primeramente 81 ml de una solución al 20% en tolueno de BOMAG-A ($\text{Mg}(\text{Bu})_{1,5}(\text{Oct})_{0,5}$), proporcionado por la Crompton, seguidos de 81 ml de una solución al 20% de BOMAG-A en heptano, proporcionada por la Albermarle, a una mezcla de 35,0 ml de 2-etilexanol y 22,1 ml de 2-(2-etilhexiloxi)etanol en un reactor de vidrio de 300 ml. Durante la adición se mantuvo al contenido del reactor a una temperatura de menos de 30°C . La mezcla resultante fue agitada a temperatura ambiente por espacio de 30 min. La temperatura de la mezcla de reacción fue luego elevada hasta 60°C y mantenida a ese nivel por espacio de 1 h con agitación, al final de cuyo periodo de tiempo la reacción quedó consumada. Tras enfriamiento hasta la temperatura ambiente, fue obtenida una solución de diáfana a ligeramente amarilla.

Ejemplo 2: Preparación de complejo de Mg 2

35 **[0106]** Se preparó una solución de complejo de magnesio añadiendo con agitación primeramente 81 ml de una solución al 20% en tolueno de BOMAG-A ($\text{Mg}(\text{Bu})_{1,5}(\text{Oct})_{0,5}$) seguidos de 81 ml de una solución al 20% de BOMAG en heptano a una mezcla de 39,4 ml de 2-etilexanol y 16,6 ml de 2-(2-etilhexiloxi)etanol en un reactor de vidrio de 300 ml. Durante la adición se mantuvo al contenido del reactor a una temperatura de menos de 30°C . La mezcla resultante fue agitada a temperatura ambiente por espacio de 30 min. La temperatura de la mezcla de reacción fue luego elevada hasta 60°C y mantenida a ese nivel por espacio de 1 h con agitación, al final de cuyo periodo de tiempo la reacción quedó consumada. Tras enfriamiento hasta la temperatura ambiente fue obtenida una solución de diáfana a ligeramente amarilla.

Ejemplo 3: Preparación de complejo de Mg 3

45 **[0107]** Se preparó una solución de compuesto de magnesio añadiendo con agitación 100 ml de una solución al 20% en tolueno de BOMAG-A ($\text{Mg}(\text{Bu})_{1,5}(\text{Oct})_{0,5}$), a una mezcla de 17,5 ml de 2-etilexanol y 14,7 ml de 2-butoxi etanol en un reactor de vidrio de 300 ml. Durante la adición se mantuvo el contenido del reactor a una temperatura de menos de 30°C . La mezcla resultante fue agitada a temperatura ambiente por espacio de 30 min. La temperatura de la mezcla de reacción fue luego elevada hasta 60°C y mantenida a ese nivel por espacio de 1 h con agitación, al final de cuyo periodo de tiempo la reacción quedó consumada. Tras enfriamiento hasta la temperatura ambiente fue obtenida una solución de diáfana a ligeramente amarilla.

Ejemplo 4: Preparador de componente catalizador 1

55 **[0108]** Se pusieron en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico 25,6 ml de tetracloruro de titanio. La velocidad de mezcla se ajustó a 220 rpm. 34,2 ml del compuesto de Mg 1 preparado en el ejemplo 1 fueron entonces añadidos a la mezcla de reacción en agitación a lo largo de un periodo de tiempo de 10 minutos. Durante la adición del compuesto de Mg se mantuvo el contenido del reactor a una temperatura de menos de 10°C . Tras la adición del compuesto de Mg se retiró el baño de enfriamiento y se añadieron 3,55 g de citraconato de bis-(2-etilxilo), preparado como se describe más adelante. La mezcla resultante se tuvo en agitación a temperatura ambiente por espacio de 15 min. Luego fueron añadidos 18 ml de heptano.

5 **[0109]** Luego se añadió 1,0 ml de una solución en tolueno de 3,0 mg de polideceno y 4,0 ml de Viscoplex® 1-254. La emulsión resultante fue agitada (a 220 rpm) a temperatura ambiente por espacio de 30 min. La temperatura de la mezcla de reacción fue luego elevada lentamente hasta 90°C a lo largo de un periodo de tiempo de 15 minutos y fue mantenida a ese nivel por espacio de 30 minutos con agitación. Después de eso se detuvo la agitación y se dejó que las partículas sólidas se sedimentasen. El líquido supernatante fue sifonado.

10 **[0110]** Tras la sedimentación y el sifonado los sólidos fueron sometidos a lavado con 100 ml de tolueno a 90°C por espacio de 30 minutos, 60 ml de heptano por espacio de 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano por espacio de 10 minutos a 25°C. Finalmente, los sólidos fueron secados a 60°C mediante purga de nitrógeno, siendo así obtenido un polvo amarillo sensible al aire.

Ejemplo 4a: Preparación de citraconato de bis-(2-etilhexilo)

15 **[0111]** Fueron mezclados en un matraz de vidrio a temperatura ambiente 10 ml de anhídrido citracónico (N° CAS 616-02-4) y 53 ml de 2-etilhexanol (N° CAS 104-76-7) y 0,3 g de monohidruro de ácido p-toluensulfónico (N° CAS 6192-52-5). La mezcla fue calentada hasta 160°C y mantenida a esa temperatura bajo agitación durante la noche. A continuación de ello la mezcla fue enfriada y diluida con 50 ml de acetato de etilo, y fue lavada dos veces con 100 ml de solución de NaHCO₃ al 10% y dos veces con 50 ml de agua, y fue secada con MgSO₄ y filtrada.

Ejemplo 5: Preparación de componente catalizador 2

[0112] La preparación del componente catalizador 2 se hizo como se ha descrito en el ejemplo 4, excepto que se usaron 19,5 ml de tetracloruro de titanio.

Ejemplo 6: Preparación de componente catalizador 3

25 **[0113]** La preparación del componente catalizador 3 se hizo como se ha descrito en el ejemplo 5, excepto que se añadieron al tolueno de lavado 0,11 ml de cloruro de dietilaluminio (DEAC).

Ejemplo 7: Preparación de componente catalizador 4

30 **[0114]** La preparación del componente catalizador 4 se hizo como se ha descrito en el ejemplo 6, excepto que antes del lavado con DEAC-tolueno se llevó a cabo un lavado adicional con 100 ml de tolueno a 90°C por espacio de 30 min.

Ejemplo 8: Preparación de componente catalizador 5

35 **[0115]** La preparación del componente catalizador 5 se hizo como se ha descrito en el ejemplo 7, excepto que la lenta adición (en 30 min.) del compuesto de Mg al tetracloruro de titanio y la agitación de la emulsión fueron llevadas a cabo a una temperatura de menos de 10°C.

Ejemplo 9: Preparación de componente catalizador 6

40 **[0116]** La preparación del componente catalizador 6 se hizo como se ha descrito en el ejemplo 8, excepto que la temperatura fue mantenida a un nivel de menos de -5°C hasta que la mezcla de reacción fue calentada hasta 90°C y la velocidad de agitación fue de 300 rpm.

Ejemplo 10: Preparación de componente catalizador 7

45 **[0117]** La preparación del componente catalizador 7 se hizo como se ha descrito en el ejemplo 9, excepto que sólo se llevó a cabo un lavado con tolueno sin DEAC.

Ejemplo 11: Preparación de componente catalizador 8

50 **[0118]** La preparación del componente catalizador 8 se hizo como se ha descrito en el ejemplo 10, excepto que se usó un reactor de vidrio con deflectores de acero.

[0119] Se presenta en la Figura 1 una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de partículas de catalizador del ejemplo 11.

Ejemplo 12: Preparación de componente catalizador 9

60 **[0120]** La preparación del componente catalizador 9 se hizo como se ha descrito en el ejemplo 11, excepto que se llevó a cabo un lavado adicional con 100 ml de mezcla de tetracloruro de titanio y tolueno al 25% (volumétrico) antes del lavado con tolueno.

Ejemplo 13: Preparación de componente catalizador 10

[0121] La preparación del componente catalizador 10 fue llevada a cabo como se ha descrito en el ejemplo 11, excepto que la emulsión fue calentada hasta 90°C lentamente (en 85 min.) y antes del lavado con tolueno fueron llevados a cabo tres lavados adicionales: en primer lugar con 100 ml de tolueno a 90°C por espacio de 10 min., en segundo lugar con 100 ml de tolueno que contenía 0,11 ml de DEAC a 90°C por espacio de 30 min., y en tercer lugar con 100 ml de tetracloruro de titanio-tolueno al 25% (volumétrico) que contenía 2 ml de citraconato de bis-(2-etilhexilo). En la Fig. 1 hay una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de las partículas de catalizador.

Ejemplo 14: Preparación de componente catalizador 11

[0122] La preparación del componente catalizador 11 fue llevada a cabo como se ha descrito en el ejemplo 10, excepto que se usaron 35,2 ml del compuesto de Mg 2 descrito en el ejemplo 2.

Ejemplo 15: Preparación de componente catalizador 12

[0123] Se pusieron en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico 14,4 ml de tetracloruro de titanio y 15 ml de tolueno. La velocidad de mezcla fue ajustada a 170 rpm. Una mezcla de 23,1 ml del compuesto de Mg 3 preparado en el ejemplo 3 y 2,1 ml de ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo fue luego añadida a la mezcla de reacción en agitación a lo largo de un periodo de tiempo de 10 minutos. Durante la adición del compuesto de Mg el contenido del reactor fue mantenido a una temperatura de menos de 10°C.

[0124] Entonces fueron añadidos 0,74 ml de una solución en tolueno de 2,2 mg de polideceno y 1,5 ml de Viscoplex 1-254. La emulsión resultante fue agitada (a 170 rpm) a temperatura ambiente por espacio de 5 min. antes de la adición de 6 ml de heptano. La mezcla resultante fue agitada a temperatura ambiente por espacio de 30 min. La temperatura de la mezcla de reacción fue luego elevada lentamente hasta 90°C a lo largo de un periodo de tiempo de 15 minutos y fue mantenida a ese nivel por espacio de 30 minutos con agitación. Después de eso se detuvo la agitación y se dejó que se sedimentasen las partículas sólidas. El líquido supernatante fue sifonado. Tras la sedimentación y el sifonamiento los sólidos fueron sometidos a lavado con 100 ml de tolueno a 90°C por espacio de 30 minutos, 60 ml de heptano por espacio de 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano por espacio de 10 minutos a 25°C. Finalmente, los sólidos fueron secados a 60°C mediante purga de nitrógeno, siendo así obtenido un polvo amarillo sensible al aire.

Tabla 1: Composiciones catalizadoras

Componente catalizador	Ti (% en peso)	Mg (% en peso)	Dador (% en peso)	Tamaño medio de partículas (µm)
1	3,59	14,9	24,5	nd
2	3,32	13,3	21,1	55
3	6,06	12,0	21,4	46
4	4,41	14,3	10,9	59
5	5,49	12,9	8,6	47
6	4,58	12,4	9,5	48
7	3,27	13,4	28,0	43
8	3,64	13,0	nd	48
9	3,29	14,9	25,5	45
10	4,20	12,7	16,3	56
11	3,83	14,9	24,0	50
12	4,15	15,6	nd	nd

nd = no determinado

Polimerizaciones

[0125] Todas las materiales primas estaban esencialmente exentas de agua y aire y todas las adiciones de materiales al reactor y los distintos pasos se hicieron bajo condiciones inertes en atmósfera de nitrógeno. El contenido de agua en el propeno era de menos de 5 ppm.

[0126] La polimerización se hizo en un reactor de 5 litros que fue calentado, rarificado y purgado con nitrógeno antes de ser puesto en uso. Se mezclaron y se dejó que reaccionasen por espacio de 5 minutos una cantidad de TEA (trietilaluminio, de la Witco, que se usó tal como fue recibido), dador Do (ciclohexilmetildimetoxisilano, de la Wacker, secado con tamices moleculares) y 30 ml de pentano (secado con tamices moleculares y purgado con nitrógeno). La mitad de la mezcla fue introducida en el reactor y la otra mitad fue mezclada con aproximadamente 20 mg del componente catalizador exento de ftalato. Tras aproximadamente 10 minutos fue añadida al reactor la mezcla de componente catalizador/TEA/Dador/pentano. Las cantidades de TEA y dador eran tales que se logró una relación molar Al/Ti de 250 y una relación molar Al/Do de 10. Fueron añadidos al reactor 70 mmoles de hidrógeno y 1400 g de propeno. La temperatura fue incrementada desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de 70°C (u 80°C) durante aproximadamente 20 minutos. Tras 1 h a la temperatura deseada se detuvo la reacción expulsando el

monómero que no había reaccionado. Finalmente el polvo de polímero fue sacado del reactor y analizado y sometido a ensayo.

Tabla 2: Resultados de las polimerizaciones

Componente catalizador	Actividad (kg de PP/g de cat.)hora	MFR _{2,16} (g/10 min.)	XS (% en peso)
1	17,5	10,7	3,0
2	11,4	12,7	3,4
3	9,6	22	6,3
4	17,4	15,4	5,0
5	16,6	12,2	6,9
5 ^a	21,7	15,1	5,4
6	21,7	11,6	5,2
7	20,0	8,7	2,7
7	21,2	9,5	2,0
8	14,2	10,3	3,2
9	15,1	nd	nd
10	14,0	18,4	7,6
10 ^a	17,1	19,3	6,1
11	15,0	10,8	3,2
12	18,7	5,6	2,2

^a Polimerización a 80°C
nd = no determinado

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un componente catalizador particulado para la polimerización de olefinas, comprendiendo dicho procedimiento los pasos de:
 - a) prever una solución de al menos un Complejo A que es un complejo de un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol que comprende además de la mitad hidroxilo al menos una adicional mitad que lleva oxígeno opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;
 - b) añadir dicha solución a al menos un compuesto de un metal de transición y producir una emulsión cuya fase dispersada contiene más de un 50% molar del metal del Grupo 2;
 - c) agitar la emulsión a fin de mantener a las gutículas de dicha fase dispersada preferiblemente dentro de una gama de tamaños medios de 5 a 200 μm ;
 - d) solidificar dichas gutículas de la fase dispersada;
 - e) recuperar las partículas solidificadas del componente catalizador para la polimerización de olefinas, en donde se añade un dador de electrones en cualquier paso antes del paso c) y el mismo es éster de ácido no ftálico.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende los pasos de:
 - f) prever una solución de una mezcla de al menos un Complejo A y al menos un Complejo B que es un complejo de un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol que no comprende ninguna otra mitad que lleve oxígeno opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; y opcionalmente añadir un dador a la solución de mezcla de complejos;
 - g) añadir dicha solución a al menos un compuesto de un metal de transición y producir una emulsión cuya fase dispersada contiene más de un 50% molar del metal del Grupo 2;
 - h) agitar la emulsión a fin de mantener a las gutículas de dicha fase dispersada preferiblemente dentro de una gama de tamaños medios de 5 a 200 μm ;
 - i) solidificar dichas gutículas de la fase dispersada;
 - j) recuperar las partículas solidificadas del componente catalizador para la polimerización de olefinas, en donde en cualquier paso anterior del paso h) se añade un dador de electrones y el mismo es éster de ácido no ftálico.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, que comprende además el paso de lavar dichas partículas solidificadas antes de su recuperación en el paso e) o j).
4. Procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde el dador de electrones es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de diésteres de ácidos carboxílicos no ftálicos y ésteres de monoácidos carboxílicos y derivados y mezclas de los mismos.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde las mitades éster pueden ser idénticas o distintas y son grupos alifáticos lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 16 átomos de carbono, y más preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, o grupos aromáticos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente heteroátomos de elementos de los Grupos 14 a 17 de la Tabla Periódica de la IUPAC, y especialmente N, O, S y/o P y la mitad ácido del (di)éster de diácido o monoácido comprende de 1 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, y aun más preferiblemente de 2 a 16 átomos de carbono, estando opcionalmente sustituida con hidrocarbilos aromáticos o saturados o no saturados cíclicos o alifáticos que tienen de 1 a 20 C, y preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono y opcionalmente contienen heteroátomos de los Grupos 14 a 17 de la Tabla Periódica de la IUPAC, y especialmente N, O, S y/o P.
6. Procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde el éster de ácido no ftálico es un diéster de un diácido carboxílico no ftálico.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el alcohol que comprende además de la mitad hidroxilo al menos una adicional mitad que lleva oxígeno es un alcohol que lleva un grupo éster o éter, y preferiblemente un grupo éter.
8. Procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde el complejo A de metal del Grupo 2 se prepara haciendo que un compuesto de metal del Grupo 2 reaccione con el alcohol que comprende además de la mitad hidroxilo al menos una adicional mitad que lleva oxígeno en medio líquido orgánico.
9. Procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde el complejo B de metal del Grupo 2 se prepara haciendo que un compuesto de metal del Grupo 2 reaccione con el alcohol que no comprende además de la mitad hidroxilo al menos una adicional mitad que lleva oxígeno en un medio líquido orgánico.

10. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde la relación molar de complejos A y B en la solución es de 10:1 a 1:10.
- 5 11. Procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde dicho metal del Grupo 2 es magnesio.
12. Procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde dicho metal de transición es un metal del Grupo 4 y/o un metal del Grupo 5, y preferiblemente Ti.
- 10 13. Partículas del componente catalizador obtenible según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Catalizador para la polimerización de olefinas que comprende partículas del componente catalizador obtenible según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador de alquialuminio, y opcionalmente un dador de electrones externo.
- 15 15. Uso del catalizador que se define en la reivindicación 14 para polimerizar olefinas, y en particular α -olefinas de C_2 a C_{10} , preferiblemente etileno o propileno, opcionalmente con comonómeros seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de monómeros de C_2 a C_{12} .

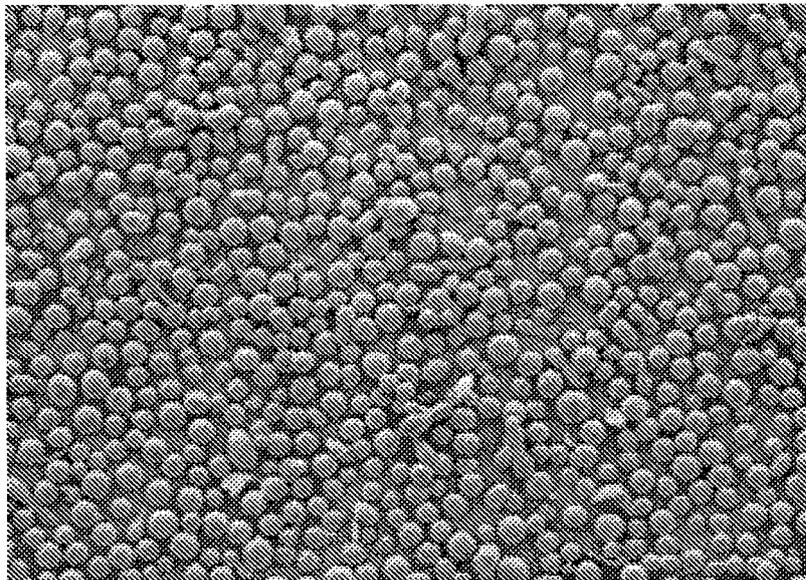


FIGURA 1