

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 701**

51 Int. Cl.:

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2010 E 10169327 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2407492**

54 Título: **Componente de catalizador**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 541 701 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 de catalizador

- 5 **[0001]** La invención se refiere a un componente de catalizador en partículas para polimerización de olefinas, particularmente uno que comprende un metal del Grupo 2, y se refiere también a un proceso para preparar el mismo. La invención se refiere además al uso de un componente de catalizador del tipo mencionado, para preparar un catalizador usado en la polimerización de olefinas.
- 10 **Antecedentes de la técnica**
- [0002]** Los catalizadores de poliolefina de tipo Ziegler-Natta (ZN) son bien conocidos en el campo de los polímeros, en general, comprenden (a) por lo menos un componente de catalizador formado a partir 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 del grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC) y/o un compuesto dador interno. El catalizador ZN también puede comprender (b) otro(s) componente(s) de catalizador, tales como un cocatalizador y/o un dador externo.
- 15 **[0003]** En el estado de la técnica se conocen varios métodos para preparar catalizadores ZN. En uno de los métodos conocidos, se prepara un sistema de catalizador ZN con soporte impregnando los componentes del catalizador en un material de soporte en partículas. En el documento WO-A-01 55 230, el(los) componente(s) del catalizador se sustentan sobre un material portador en partículas poroso, inorgánico u orgánico, tal como sílice.
- 20 **[0004]** En otro método bien conocido, el material portador se basa en uno de los componentes del catalizador, por ejemplo, en un compuesto de magnesio, tal como $MgCl_2$. Este tipo de material portador también se puede formar de varias maneras. El documento EP-A-713 886 de Japan Olefins describe la formación de un aducto de $MgCl_2$ con un alcohol, que a continuación se emulsiona, y finalmente la mezcla resultante se temple (*quenched*) para conseguir la solidificación de las gotitas.
- 25 **[0005]** Alternativamente, el documento EP-A-856 013 de BP da a conocer la formación de un portador basado en Mg sólido, en donde la fase que contiene el componente de Mg se dispersa en una fase continua y la fase de Mg dispersada se solidifica adicionando la mezcla bifásica a un hidrocarburo líquido.
- 30 **[0006]** Las partículas del portador sólidas formadas se tratan normalmente con un compuesto de metal de transición y opcionalmente con otros compuestos para formar el catalizador activo.
- 35 **[0007]** Por consiguiente, en caso de portadores externos, algunos de cuyos ejemplos se han dado a conocer anteriormente, la morfología del portador es uno de los factores definitorios para la morfología del catalizador final.
- 40 **[0008]** Una de las desventajas que se observa en los sistemas de catalizadores con soporte es que la distribución de los compuestos catalíticamente activos en el material de soporte depende de la química de superficies y de la estructura superficial del material de soporte. Como resultado, esto puede derivar frecuentemente en una distribución no uniforme del(de los) componente(s) activo(s) dentro de la partícula del catalizador. Como consecuencia de la distribución irregular de los sitios activos en partículas del catalizador, se obtienen catalizadores con faltas de homogeneidad intra-partícula, así como faltas de homogeneidad inter-partícula entre partículas independientes, lo cual conduce finalmente a un material polimérico no homogéneo.
- 45 **[0009]** Además, en el polímero final quedará material de soporte como residuo, el cual podría resultar perjudicial en algunas aplicaciones poliméricas.
- 50 **[0010]** Los documentos WO-A-00 08073 y WO-A-00 08074 describen otros métodos para producir un catalizador ZN sólido, en donde se forman una solución de un compuesto basado en Mg y uno o más compuestos de catalizador adicionales, y el producto de reacción de los mismos se precipita fuera de la solución calentando el sistema. Además, el documento EP-A-926 165 da a conocer otro método de precipitación, en donde una mezcla de $MgCl_2$ y alcóxido de Mg se precipita junto con un compuesto de Ti para proporcionar un catalizador ZN.
- 55 **[0011]** Los documentos EP-A-83 074 y EP-A-83 073 de Montedison dan a conocer métodos para producir un catalizador ZN o un precursor del mismo, en donde, en un medio líquido inerte o fase de gas inerte, se forma una emulsión o dispersión de Mg y/o compuesto de Ti, y dicho sistema se hace reaccionar con un compuesto de alquilo de Al para precipitar un catalizador sólido. Según ejemplos, a continuación dicha emulsión se adiciona a un volumen mayor de compuesto de Al en hexano y se pre-polimeriza para provocar la precipitación.
- 60 **[0012]** En general, un inconveniente de dichos métodos de precipitación es la dificultad de controlar la etapa de precipitación y, por lo tanto, la morfología y el tamaño de medio de las partículas de catalizador precipitantes.

- 5 **[0013]** Además, la precipitación del(de los) componente(s) de catalizador da como resultado fácilmente la formación de una distribución amplia del tamaño de partícula correspondiente a partículas del catalizador, que comprenden partículas desde muy reducidas hasta grandes aglomerados, y además la pérdida de la morfología del catalizador y la formación de finos. En un proceso de polimerización, esto provoca a su vez perturbaciones no deseadas y perjudiciales, como obstrucción, formación de capas poliméricas en las paredes del reactor y en conducciones y en otros equipos, como extrusoras, así como una reducción de la fluxibilidad del polvo polimérico y otros problemas de manipulación de los polímeros.
- 10 **[0014]** El documento WO 03/000757 describe un proceso para la preparación de un componente de catalizador de polimerización de olefinas, que permite la preparación de partículas sólidas de un componente de catalizador que comprende un metal del grupo 2 junto con un metal de transición, aunque sin usar ningún material portador externo o sin usar métodos de precipitación convencionales, sino utilizando el denominado método de emulsificación-solidificación para producir partículas de catalizador sólidas.
- 15 **[0015]** El documento WO 2004/029112 da a conocer otro proceso modificado del método descrito en dicho documento WO 03/000757 para preparar un componente de catalizador de polimerización de olefinas que presenta un incremento de la actividad a temperaturas más altas.
- 20 **[0016]** El documento US 5.413.979 describe otro método para la preparación de una composición de procatalizador sólida en donde materiales de soporte se impregnan con precursores de componentes del catalizador con el fin de obtener un componente de catalizador.
- 25 **[0017]** El documento US 4.294.948 da a conocer finalmente un proceso para preparar un polímero o copolímero de olefina, utilizando un componente de catalizador de titanio sólido preparado mediante el tratamiento de precursores de catalizador pulverizados, con compuestos organometálicos de un metal de cualquiera de los grupos I ó III de la Tabla Periódica, caracterizado por que la preparación del catalizador se produce usando materiales precursores pulverizados, sólidos y en partículas.
- 30 **[0018]** Los documentos EP 1403292 A1, EP 0949280 A1, US-A-4294948, US-A-5413979 y US-A-5409875 así como el documento EP 1273595 A1 describen procesos para la preparación de componentes de catalizadores para polimerización de olefina o catalizadores para polimerización de olefina así como procesos para preparar polímeros o copolímeros de olefina.
- 35 **[0019]** Los procedimientos de la técnica anterior expuestos más arriba, en particular los procesos para preparar componentes de catalizadores para polimerización de olefinas según se expone en el documento WO 03/000757, comprenden típicamente bis(2-etil-hexil ftalato) (denominado frecuentemente ftalato de dioctilo, DOP) como dador interno. El proceso para preparar dichos componentes de catalizador conlleva habitualmente la preparación del dador in situ haciendo reaccionar un precursor de este dador interno, típicamente dicloruro de ftaloilo (PDC), con un alcohol, típicamente 2-etil-hexanol, con el fin de proporcionar el dador interno mencionado más arriba. El alcohol es por lo tanto una parte esencial del dador y de su preparación. Consecuentemente, el tipo del dador depende siempre del alcohol utilizado. Además, dicho documento WO 03/000757 revela la formación del sistema bifásico líquido-líquido utilizando un tipo específico del alcohol, a saber dicho 2-etil-hexanol. En este proceso descrito en dicho documento WO 03/000757, la formación de dicho sistema bifásico es muy sensible a cambios de las condiciones y de los productos químicos y sus concentraciones. Esta sensibilidad ha limitado el uso de otros tipos de alcoholes y por lo tanto otros tipos de dadores, o incluso impidió la preparación del componente de catalizador sin ningún dador en absoluto en catalizadores preparados de acuerdo con las enseñanzas básicas de dicho documento WO 04/000757, es decir, la preparación del catalizador sin utilizar ningún portador externo sino usando la técnica de emulsificación-solidificación. Puesto que la formación del sistema bifásico requiere el uso de alcohol y el precursor del dador, no ha resultado posible la adición del dador como tal durante la preparación de catalizadores según se describe en la presente.
- 40 **[0020]** Por consiguiente, resultaría altamente ventajosa la disponibilidad de procesos para preparar componentes de catalizadores para polimerización de olefinas, que permitiesen la formación de componentes del catalizador por medio del sistema bifásico líquido-líquido tal como, por ejemplo, se expone en el documento WO 03/000757, de manera que en dichos procesos se podría formar un sistema bifásico estable líquido-líquido sin la fuerte dependencia del alcohol y el dador (precursor del dador). Este tipo de método de preparación ampliaría la ventana de preparación del catalizador, y por lo tanto proporcionaría más posibilidades de usar dadores deseados sin influir en el sistema bifásico líquido-líquido formado, lo cual es esencial para obtener la excelente morfología deseada del catalizador.
- 45 **[0021]** Por lo tanto, el objetivo principal de la invención es proporcionar un método para preparar un catalizador que presente una morfología excelente y de manera que dicho método permita el uso de tipos diferentes de dadores o incluso que no se use ningún dador en absoluto.
- 50

[0022] Un objetivo adicional de la invención es proporcionar un catalizador obtenible mediante un proceso según se describe en la presente.

5 [0023] Además, es un objetivo de la invención usar el catalizador que se describe en la presente, en un proceso de polimerización de olefinas.

10 [0024] La posibilidad de usar dadores deseados en un catalizador haría posible cambiar el tipo de catalizador, y por lo tanto daría como resultado la concesión de mayor libertad al profesional en el uso del catalizador más adecuado para polímeros y procesos de polimerización deseados.

15 [0025] Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es superar por lo menos uno de los problemas identificados anteriormente y proporcionar un proceso para preparar un catalizador de polimerización de olefinas por medio del sistema bifásico líquido-líquido. En realizaciones, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso tal para producir componentes de catalizador que ha dado posible el uso de tipos diferentes de dadores o incluso sin usar ningún dador interno. En otras realizaciones preferidas, el objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso tal que permita una mayor libertad en las condiciones del proceso.

Descripción de la invención

20 [0026] Por consiguiente, la presente invención proporciona el proceso para preparar un componente de catalizador según se define en la reivindicación 1. Se describen realizaciones preferidas en reivindicaciones independientes así como en la siguiente descripción. Además, la presente invención proporciona los componentes de catalizador obtenibles de acuerdo con la presente invención y además el uso del catalizador en la polimerización de olefinas.

25 [0027] La invención se describirá en lo sucesivo de forma más detallada, haciendo referencia a las realizaciones preferidas particulares. En todas las realizaciones es esencial que el catalizador sólido se pueda preparar por medio de un método de solidificación-sistema (de emulsión) bifásico líquido-líquido. Es decir, el requisito básico es que todas las modificaciones y realizaciones permitan la formación de una emulsión estable.

30 [0028] Según se indica en la reivindicación 1, este proceso para preparar partículas sólidas de un catalizador se caracteriza en particular porque la formación del componente del catalizador comprende el uso de por lo menos un complejo de metal del Grupo 2 (Complejo A) que es un complejo de un compuesto de metal del Grupo 2, seleccionado del grupo compuesto por dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio y haluros de alquil magnesio, y un monoéter de mono C₂ a C₄ glicol en donde la fracción éter comprende entre 2 y 18 átomos de carbono (alcohol A).
35 Preferentemente el complejo es un producto de reacción de un compuesto de metal del Grupo 2, según se describe de forma adicional posteriormente, y dicho alcohol A. El alcohol A según se define anteriormente puede ser lineal, ramificado o cíclico o cualquier combinación de los mismos.

40 [0029] Así, la presente invención proporciona un proceso para preparar un catalizador para polimerización de olefinas, que comprende formar una emulsión mediante la mezcla de una solución de por lo menos un complejo A que es un complejo de un metal del Grupo 2, seleccionado del grupo compuesto por dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio y haluros de alquil magnesio, y un monoéter de mono C₂ a C₄ glicol en donde la fracción éter comprende entre 2 y 18 átomos de carbono, con por lo menos un compuesto de metal de transición, y la solidificación de la fase dispersa de dicha emulsión.
45

[0030] Según una realización, durante la formación del componente de catalizador, se usa solamente un tipo de complejo de metal del Grupo 2, tal como se ha definido anteriormente.

50 [0031] Según otra realización, además del por lo menos un Complejo A que se ha definido anteriormente, es posible usar por lo menos un complejo adicional de metal del Grupo 2 (Complejo B) que es un complejo de un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol que no comprende ningún otro grupo portador de oxígeno (alcohol B).

55 [0032] Los complejos de metal del Grupo 2 (Complejos A y B) se pueden preparar *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador haciendo reaccionar dichos compuestos de metal del Grupo 2 con el alcohol según se ha descrito anteriormente, o dichos complejos pueden ser complejos preparados por separado, o los mismos incluso pueden estar disponibles comercialmente en forma de complejos preparados y se pueden usar como tales en el proceso de preparación del catalizador de la invención.

60 [0033] Son ejemplos ilustrativos de dichos alcoholes A preferidos que se utilizarán de acuerdo con la presente invención, monoéteres de C₂ a C₄ glicol, tales como monoéteres de etilen o propilen glicol en donde las fracciones éter comprenden entre 2 y 18 átomos de carbono, preferentemente entre 4 y 12 átomos de carbono. En realizaciones, los monoéteres de mono C₂ a C₄ glicol son derivados de monoéteres de etilenglicol. Son ejemplos ilustrativos y preferidos, 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxi etanol y 2-hexiloxi etanol, prefiriéndose particularmente el 2-(2-etilhexiloxi)etanol.

5 [0034] El uso de los complejos específicos de metal del Grupo 2, según se ha definido anteriormente (Complejos A), posibilita la formación del sistema bifásico líquido-líquido necesario para la preparación de las partículas sólidas
deseadas del componente de catalizador, lo cual no había sido posible anteriormente. Esto constituye un hallazgo
novedoso y sorprendente, que permite la preparación de catalizadores que hacen posible la adición de dadores como
tales al sistema. También es posible preparar un catalizador incluso sin que se requiera la presencia de ningún dador de
electrones interno. Esta posibilidad ofrece nuevos aspectos para la preparación de catalizadores con diferentes
propiedades y características, lo cual es una ventaja importante en comparación con el método de preparación de la
técnica anterior, donde la formación de un sistema bifásico líquido-líquido estable depende notablemente de la
combinación del alcohol y el precursor de dador (dador), no permitiendo dicho método muchas variaciones en cuanto a
10 la química y las propiedades de catalizador. Ahora, según la presente invención se proporciona un método de
preparación mejorado que permite la formación del sistema bifásico líquido-líquido estable con independencia del dador
que se utilice.

15 [0035] Resulta altamente ventajoso poder preparar componentes de catalizador que presenten el tamaño de partícula y
la forma uniforme que se explican posteriormente, con o sin dadores, lo cual hace posible la preparación de tipos
diferentes de catalizadores adecuados para producir polímeros de diferentes tipos.

20 [0036] En una realización preferida, el componente de catalizador según la primera realización de la presente invención
se puede preparar de la forma siguiente:

- a) proporcionar una solución de por lo menos un complejo de metal del Grupo 2 (Complejo A) opcionalmente en un
medio de reacción líquido orgánico y opcionalmente adicionar un dador a dicha solución
- b) adicionar dicha solución a por lo menos un compuesto de un metal de transición y producir una emulsión cuya
fase dispersa contiene más de un 50% molar del metal del Grupo 2;
- 25 c) agitar la emulsión con el fin de mantener las gotitas de dicha fase dispersa preferentemente dentro de un
intervalo de tamaños medios de entre 5 y 200 μm ;
- d) solidificar dichas gotitas de la fase dispersa;
- e) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador para polimerización de olefinas

30 [0037] En la etapa a), la solución es típicamente una solución de Complejo A en medio de reacción de hidrocarburo
líquido, o se proporciona *in situ* haciendo reaccionar un alcohol según se ha definido anteriormente (alcohol A) con un
compuesto de metal del Grupo 2, que es un compuesto de magnesio, en un medio de reacción de hidrocarburo líquido.
A esta solución se le puede adicionar, si se desea, un dador interno. A continuación, la solución de la etapa a) se
adiciona típicamente al por lo menos un compuesto de un metal de transición, tal como tetracloruro de titanio. Esta
35 adición se lleva a cabo preferentemente a una temperatura baja, tal como entre -10 y 40°C, preferentemente entre -5
y 20°C, tal como aproximadamente entre -5°C y 15°C.

40 [0038] Durante cualquiera de estas etapas, puede haber presente un disolvente o medio de reacción orgánico,
seleccionado típicamente entre hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, según se expone de manera adicional más
abajo.

[0039] Si así se desea se pueden adicionar dadores adicionales a la preparación del catalizador en cualquiera de las
etapas a) a c).

45 [0040] En una segunda realización preferida, la presente invención proporciona un proceso para preparar un
componente de catalizador para polimerización de olefinas, en donde, en la preparación del componente de catalizador
de la invención, se usa una combinación de complejos de metal del Grupo 2, es decir, Complejos A y B según se ha
definido anteriormente. Los Complejos A y B pueden ser complejos preparados o se pueden preparar por separado o se
pueden preparar *in situ* según se ha descrito anteriormente haciendo reaccionar compuestos de metal del Grupo 2 con
50 alcohol A y B, respectivamente. El alcohol B es preferentemente un alcohol monohídrico alifático, según se describe de
forma adicional posteriormente. Además, en esta realización de la presente invención, los componentes de catalizador
que se preparan pueden comprender o no un dador de electrones interno.

55 [0041] Sorprendentemente, se ha observado que el uso de dicha combinación de complejos, o, en el caso de
preparación *in situ* de los complejos, una combinación de alcoholes, según se ha definido anteriormente, posibilita la
preparación de componentes de catalizador para polimerización de olefinas usando el sistema bifásico líquido-líquido
con una mayor libertad con respecto a las condiciones del proceso y los componentes y reactivos de partida que se
utilizan. Tal como se ha indicado anteriormente, es posible preparar componentes de catalizador con o sin dadores de
electrones internos, y la reacción de acuerdo con estas realizaciones, según se describe en la presente, que conducen a
60 dichos componentes de catalizador, es una reacción estable y altamente reproducible que presenta una mayor
tolerancia a las variaciones de las condiciones de la reacción, y además limita la aparición de gelificación y/o
precipitación no deseadas.

- 5 [0042] Habitualmente, los diferentes complejos o alcoholes se utilizan en una relación molar de entre 10:1 y 1:10, preferentemente esta relación molar está entre 5:1 y 1:5, más preferentemente entre 4:1 y 1:4, aún más preferentemente entre 3:1 y 1:3, y, en realizaciones, también entre 2:1 y 1:2. Esta relación se puede modificar con el fin de estabilizar la reacción, en particular cuando se usan tipos diferentes de dadores, tal como se explica de forma adicional posteriormente.
- [0043] En una realización preferida, el componente de catalizador de acuerdo con la segunda realización de la presente invención se puede preparar de la forma siguiente:
- 10 f) proporcionar una solución de una mezcla de por lo menos un complejo de metal del Grupo 2 (Complejo A) y por lo menos un complejo adicional de metal del grupo 2 (Complejo B) opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; y opcionalmente adicionar un dador a la solución de mezcla de complejos;
- g) adicionar dicha solución a por lo menos un compuesto de un metal de transición y producir una emulsión cuya fase dispersa contiene más de un 50% molar del metal del Grupo 2;
- 15 h) agitar la emulsión con el fin de mantener las gotitas de dicha fase dispersa preferentemente dentro de un intervalo de tamaños medios de entre 5 y 200 μm ;
- i) solidificar dichas gotitas de la fase dispersa;
- j) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador para polimerización de olefinas.
- 20 [0044] Durante cualquiera de las etapas g) y h) se pueden añadir dador(es) adicional(es), si así se desea.
- [0045] El dador, en caso de que se utilice, se puede seleccionar entre los ejemplos ilustrativos que se mencionan posteriormente de forma adicional.
- 25 [0046] A continuación, la solución de la etapa f) se adiciona típicamente al por lo menos un compuesto de un metal de transición, tal como tetracloruro de titanio. Preferentemente, esta adición se lleva a cabo a una temperatura baja, tal como entre -10 y 40°C, preferentemente entre -5 y 20°C, tal como aproximadamente entre -5°C y 15°C.
- 30 [0047] La emulsión, es decir, el sistema líquido-líquido bifásico, se puede formar en todas las realizaciones de la presente invención mediante una simple agitación y opcionalmente adicionando (otros) disolvente(s) y aditivos, tales como el agente minimizador de turbulencias (TMA) y/o los agentes emulsionantes que se describen de forma adicional posteriormente.
- 35 [0048] Los disolventes a utilizar para la preparación del componente de catalizador según se ha descrito anteriormente se pueden seleccionar entre disolventes aromáticos y alifáticos o mezclas de los mismos. Preferentemente, los disolventes son hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos con entre 5 y 20 átomos de carbono, preferentemente entre 5 y 16, más preferentemente entre 5 y 12 átomos de carbono, cuyos ejemplos incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol y similares, prefiriéndose el tolueno, así como pentano, hexano, heptano, incluyendo compuestos de cadena lineal, ramificados y cíclicos, y similares, prefiriéndose particularmente los heptanos o el nonano.
- 40 [0049] En realizaciones, se prefiere usar una mezcla de disolventes aromáticos y alifáticos, con relaciones en volumen (aromáticos:alifáticos) de los disolventes de entre 10:1 y 1:10, preferentemente entre 5:1 y 1:5, por ejemplo 2:1 y 1:2, y, en algunas realizaciones, aproximadamente 1:1. Un ejemplo preferido de los mismos es una mezcla de tolueno y heptano. La temperatura para las etapas b) y c), y g) y h) es típicamente tal como se ha descrito para la etapa a) y f), mientras que la solidificación requiere típicamente un calentamiento según se describe de forma detallada más adelante.
- 45 [0050] Típicamente, la relación molar del disolvente aromático, preferentemente tolueno, con respecto al metal del grupo 2, preferentemente magnesio, es 10 ó menor, tal como entre 4 y 10, y, en realizaciones, entre 5 y 9.
- 50 [0051] La gran ventaja de las realizaciones que se describen en la presente es el hecho de que se puede generar un sistema bifásico líquido-líquido estable sin utilizar un precursor de un dador interno y sin la fuerte dependencia del alcohol y dicho precursor tal como ocurre en los métodos de la técnica anterior. Esto permite el uso de dadores internos deseados sin que se influya en el sistema bifásico formado. Otra ventaja de la invención es que la cantidad de dador en el catalizador puede variar desde 0 por lo menos hasta las cantidades normalmente aconsejables en la preparación de los catalizadores. Es decir, la ventaja del proceso de acuerdo con la presente invención es que se puede evitar una reacción *in situ* que use un precursor de un dador de electrones interno según se ha descrito anteriormente, sin sacrificar las ventajas del sistema bifásico líquido-líquido. Otra de las desventajas de usar dichos precursores de dadores es que los mismos son bastante caros, y ahora la preparación del catalizador se puede llevar a cabo de una manera más económica. No obstante, debería indicarse que este sistema sigue permitiendo la formación de un dador interno adicional *in situ* usando un precursor de dador, como PDC (dicloruro de ftaloilo) o un derivado de PDC adecuadamente sustituido, tal como se utiliza en los procesos de la técnica anterior que conllevan el sistema bifásico de líquido-líquido. En ese caso, la química de los dadores formados depende de las mezclas de alcoholes lo cual hace que dicha química sea muy sensible a los productos químicos usados.
- 55
- 60

5 [0052] Así, en caso de que se usen dadores, se prefiere la adición de los mismos como tales al sistema, lo cual facilita adicionalmente la reacción puesto que no se generarán productos secundarios, los cuales podrían obstaculizar, por ejemplo, las etapas de purificación y/o separación en el proceso de preparación de un componente de catalizador para polimerización de olefinas. Según se ha descrito anteriormente en esta solicitud, el método permite la preparación del catalizador con una ventana de preparación mucho más amplia, puesto que se puede evitar la estricta dependencia entre la formación del sistema bifásico líquido-líquido y adicionalmente la morfología de las partículas del catalizador con los dadores (alcoholes y precursores de dadores) del método de la técnica anterior. Es decir, se puede preparar una emulsión líquido-líquido estable con independencia del tipo de dador usado.

10 [0053] En relación con realizaciones preferidas de este proceso con respecto a temperaturas, medios para formar la emulsión, adición de aditivos, etcétera, se hace referencia a la descripción anterior, así como la siguiente memoria descriptiva. Los dadores de electrones a utilizar en la preparación de la presente invención son aquellos bien conocidos en la técnica. Los dadores de electrones preferidos, que se pueden adicionar durante la reacción se describen de forma más detallada posteriormente, de manera que los ejemplos preferidos incluyen ftalatos de dialquilo, tales como ftalato de dimetilo, dietilo, dibutilo, dihexilo y dioctilo.

Realizaciones preferidas de la presente invención

20 [0054] La presente invención, con respecto a las realizaciones principales identificadas anteriormente, se explicará adicionalmente de forma detallada en lo sucesivo. En relación con esto, debe ponerse énfasis en que la presente invención contempla también cualquier combinación de cualesquiera de las realizaciones que se han expuesto anteriormente, y que además todas las realizaciones preferidas que se expresan posteriormente, en la medida en la que sean aplicables, se aplican a todas las realizaciones antes identificadas, de manera individual o en cualquier combinación.

30 [0055] Los inventores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que se pueden obtener partículas de componentes de catalizador que tienen una morfología y un tamaño buenos y una distribución uniforme del tamaño de partícula, por medio de la preparación de catalizadores de tipo Ziegler-Natta (ZN), para su uso en la polimerización de olefinas, como etileno o propileno, en particular para la polimerización de propileno, opcionalmente con otros comonomeros seleccionados de entre monómeros C_2-C_{12} , preferentemente monómeros C_2-C_6 según se describe en la presente. Los componentes de catalizador producidos según la invención tienen una morfología excelente, una buena distribución del tamaño de las partículas y dan como resultado catalizadores de polimerización que presentan actividades de polimerización altamente adecuadas. De acuerdo con el efecto de duplicación (*replica effect*), las partículas poliméricas que se producen usando los componentes de catalizador de la invención también tienen muy buenas propiedades morfológicas. La preparación de los componentes de catalizador de la invención se basa en un sistema bifásico líquido/líquido en el que no son necesarios materiales portadores externos aparte, tales como sílice o $MgCl_2$, con el fin de obtener partículas de catalizador sólidas.

40 [0056] Por lo que respecta a la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones, el componente de catalizador para polimerización se describe haciendo referencia a un intervalo de tamaños predeterminado, refiriéndose este intervalo de tamaños al diámetro de la partícula, en la medida en la que las partículas del componente de catalizador que se obtienen de acuerdo con la presente invención son esferas casi perfectas cuya forma de partícula se puede observar mediante técnicas microscópicas, o la distribución del tamaño de partícula y el intervalo de tamaños de partícula se pueden determinar usando un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente (20°C) con n-heptano como medio. Los tamaños medios de partícula típicos están entre 5 y 500 μm , tal como entre 5 y 300 μm , y, en realizaciones, entre 5 y 200 μm , o incluso entre 10 y 100 μm . Estos intervalos también se aplican para las gotitas de la fase dispersa de la emulsión que se describe en la presente, teniendo en cuenta que el tamaño de las gotitas puede cambiar (reducirse) durante la etapa de solidificación.

50 [0057] Los procesos de polimerización en los que son útiles los componentes de catalizador de la invención comprenden por lo menos una fase de polimerización. Típicamente, el proceso de polimerización comprende fases o reactores de polimerización adicionales. En una realización particular, el proceso contiene por lo menos una zona de reactores en masa y por lo menos una zona de reactores de fase gaseosa, comprendiendo cada zona por lo menos un reactor y estando dispuestos todos los reactores en cascada. En una realización particularmente preferida, el proceso de polimerización para polimerizar olefinas, en particular propileno opcionalmente con comonomeros, como etileno y otras α -olefinas, comprende por lo menos un reactor en masa y por lo menos un reactor de fase gaseosa dispuestos en ese orden. En algunos procesos preferidos, el proceso comprende un reactor en masa y por lo menos dos, por ejemplo, dos o tres, reactores de fase gaseosa. El proceso puede comprender además pre- y post-reactores. Los pre-reactores comprenden típicamente reactores de prepolimerización. En estos tipos de procesos, se prefiere el uso de una temperatura de polimerización mayor (70 °C o mayor, preferentemente 80°C o mayor, incluso 85 °C o mayor) o bien en algunos o bien en la totalidad de reactores de la cascada de reactores, con el fin de alcanzar algunas propiedades específicas para los polímeros.

- [0058]** El nuevo método de la invención se puede modificar a escala fácilmente con el fin de evitar problemas comunes de la modificación a escala en la técnica anterior, los cuales conducen a una morfología del catalizador y una distribución del tamaño de partícula insatisfactorias así como una reducción de la actividad a una temperatura mayor.
- 5 **[0059]** El compuesto de metal del Grupo 2 utilizado en el proceso de la invención según todas las realizaciones de la presente invención es preferentemente un compuesto de magnesio, con la mayor preferencia un compuesto de alquil C₁ a C₂₀ magnesio.
- 10 **[0060]** En realizaciones, la reacción para la preparación del complejo de metal del Grupo 2 se puede llevar a cabo a una temperatura de entre 20° y 80°C, y, en caso de que el metal del Grupo 2 sea magnesio, la preparación del complejo de magnesio se puede llevar a cabo a una temperatura de entre 50° y 70°C.
- 15 **[0061]** En la preparación del catalizador de la presente invención se usa preferentemente un compuesto dador de electrones, y el mismo es preferentemente un mono- o di-éster de un ácido o diácido carboxílico aromático, pudiendo formar este último un complejo estructurado de tipo quelato, y es preferentemente bis(2-etil-hexil ftalato) (ftalato de dioctilo, DOP) o ftalato de dietilo (DEP).
- 20 **[0062]** El compuesto de un metal de transición utilizado en todas las realizaciones de la presente invención es preferentemente un compuesto de un metal del Grupo 4. El metal del Grupo 4 es preferentemente titanio, y su compuesto que reaccionará con el complejo de un Grupo 2 es preferentemente un haluro especialmente TiCl₄.
- 25 **[0063]** En otra realización de la invención, un compuesto de un metal de transición usado en el proceso también puede contener ligandos orgánicos utilizados típicamente en el sector y conocidos como catalizador de un único centro activo.
- 30 **[0064]** Todavía en otra realización de la invención, un compuesto de un metal de transición también se puede seleccionar de metales del Grupo 5, metales del Grupo 6, compuestos de Cu, Fe, Co, Ni y/o Pd, especialmente metales del Grupo 5, particularmente V.
- 35 **[0065]** El proceso de acuerdo con la presente invención produce como fase intermedia, según se ha identificado anteriormente, una emulsión de una fase dispersada en aceite, más densa, insoluble en TiCl₄/tolueno, que presenta típicamente una relación molar de metal del Grupo 4/Mg de entre 0,1 y 10 en una fase dispersa en aceite que tiene una relación molar de metal del Grupo 4/Mg de entre 10 y 100. A continuación, esta emulsión típicamente se agita, opcionalmente en presencia de un estabilizante de emulsión y/o un agente minimizador de turbulencias, con el fin de mantener las gotitas de dicha fase dispersada típicamente dentro de un intervalo de tamaños medios de entre 5 y 200 μm. Las partículas de catalizador se obtienen después de solidificar dichas partículas de la fase dispersada por ejemplo, por calentamiento.
- 40 **[0066]** Por lo tanto, dichas fases dispersa y dispersada son diferenciables entre sí por el hecho de que el aceite más denso, si entra 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 aquella que presentase una relación molar de tolueno de 0,1 a 0,3. Son también diferenciables por el hecho de la gran preponderancia del Mg proporcionado (como complejo) para la reacción con el compuesto de metal del Grupo 4, presente en la fase dispersada, según se pone de manifiesto por comparación de las relaciones molares respectivas de metal del Grupo 4/Mg.
- 45 **[0067]** Por lo tanto, en efecto, prácticamente la totalidad del producto de reacción del complejo de Mg con el metal del Grupo 4 – que es el precursor del componente de catalizador definitivo – se convierte en la fase dispersada, y prosigue a través de las etapas de procesado posteriores hasta la forma final en partículas. La fase dispersa, que contiene todavía una cantidad útil de metal del Grupo 4, se puede volver a procesar para la recuperación de ese metal.
- 50 **[0068]** La producción de un producto de reacción bifásico se fomenta llevando a cabo la reacción del complejo de Mg/compuesto de metal del Grupo 4 a baja temperatura, específicamente por encima de -10 °C aunque por debajo de 60 °C, preferentemente entre por encima de -5°C y por debajo de 50 °C. Puesto que las dos fases tenderán naturalmente a separarse en una fase más densa, inferior, y una fase más ligera, sobrenadante, es necesario mantener el producto de la reacción en forma de emulsión mediante agitación, preferentemente en presencia de un estabilizante de emulsión.
- 55 **[0069]** Las partículas resultantes de la fase dispersada de la emulsión son de un tamaño, una morfología (forma esférica) y una uniformidad que convierten al componente de catalizador definitivo en extremadamente eficaz en la polimerización de olefinas. Esta morfología se conserva durante el calentamiento para solidificar las partículas, aunque puede observarse cierta contracción, y evidentemente durante la totalidad de las etapas de lavado final y de secado opcional. Por contraposición, resulta difícil, hasta el punto de ser imposible, lograr dicha morfología a través de la precipitación, debido a la incontabilidad fundamental de la nucleación y el crecimiento, y al gran número de variables que influyen en estos acontecimientos.
- 60

[0070] El dador de electrones interno antes mencionado es preferentemente un éster de ácido carboxílico aromático, prefiriéndose particularmente como éster los ésteres de ftalato, tales como ftalato de dioctilo y ftalatos de dimetilo y de dietilo.

5 [0071] Además, se pueden usar adicionalmente agentes emulsionantes/estabilizantes de emulsión según una manera conocida en la técnica, para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Para dichos fines, se pueden usar, por ejemplo, surfactantes, por ejemplo, una clase basada en polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferentemente, dichos estabilizantes de la emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos, en particular aquellos con cadenas laterales del éster de tamaño medio que tengan más de 10, preferentemente más de 12 átomos de carbono y preferentemente menos de 30, y preferentemente entre 12 y 20 átomos de carbono en la cadena lateral del éster. Se prefieren particularmente (met)acrilatos C₁₂ a C₂₀ no ramificados, tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil) metacrilato.

15 [0072] Además, en algunas realizaciones, a la mezcla de la reacción se le puede adicionar un agente minimizador de turbulencias (TMA) para mejorar la formación de la emulsión y mantener la estructura de la misma. Dicho agente TMA debe ser inerte y soluble en la mezcla de la reacción bajo las condiciones de reacción, lo cual significa que se prefieren polímeros sin grupos polares, tales como polímeros que tienen cadenas de esqueleto estructural de carbonos alifáticos ramificados o lineales. Dicho TMA se selecciona en particular preferentemente de entre polímeros de α -olefina de monómeros de α -olefina con entre 6 y 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno, o mezclas de los mismos. El más preferible es el polideceno. A la emulsión se le puede adicionar TMA en una cantidad de, por ejemplo, entre 1 y 1.000 ppm, preferentemente entre 5 y 100 ppm y más preferentemente entre 5 y 50 ppm, sobre la base del peso total de la mezcla de la reacción.

25 [0073] Se ha observado que se obtienen los mejores resultados cuando la relación molar del metal del Grupo 4/Mg del aceite más denso está entre 1 y 5, preferentemente entre 2 y 4, y la correspondiente del aceite de la fase dispersa está entre 55 y 65. En general, la relación de la relación molar metal del Grupo 4/Mg en el aceite de la fase dispersa con respecto a la del aceite más denso es por lo menos 10.

30 [0074] La solidificación de las gotitas de la fase dispersada por calentamiento se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura de entre 70 y 150°C, habitualmente entre 80 y 110°C, preferentemente entre 90 y 110°C.

35 [0075] El producto en partículas solidificado se puede lavar por lo menos una vez, preferentemente por lo menos dos veces, con la mayor preferencia por lo menos tres veces, con un hidrocarburo, el cual se selecciona preferentemente de entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferentemente con tolueno, heptano o pentano, que podrían incluir una cantidad menor o mayor de TiCl₄ en los mismos. La cantidad de TiCl₄ puede variar desde un pequeño % en volumen hasta más de un 50% en volumen, tal como desde un 5% en volumen hasta un 50% en volumen, preferentemente desde un 5 hasta un 15% en volumen. También es posible que se realice por lo menos un lavado con un 100% en volumen de TiCl₄. Los lavados se pueden realizar con hidrocarburos calientes (por ejemplo, 90°C) o fríos (temperatura ambiente) o combinaciones de los mismos. Adicionalmente, en la preparación del componente de catalizador de la invención se puede usar el alquilo de aluminio, como haluro de alquil-aluminio, o compuesto de alcoxi de aluminio. Dicho compuesto de Al se puede adicionar en cualquier etapa de la preparación antes de la recuperación final. Una etapa preferida consiste en adicionarlo durante la etapa de lavado.

45 [0076] Finalmente, el componente de catalizador lavado se recupera. El mismo además se puede secar, tal como por evaporación o con una corriente de nitrógeno, o se puede suspender en un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

50 [0077] El componente de catalizador obtenido finalmente está de forma deseable en forma de partículas que presentan generalmente un intervalo de tamaños medios de entre 5 y 200 μ m, preferentemente entre 10 y 100, incluso es posible un intervalo de tamaños medios de entre 20 y 60 μ m. Los catalizadores preparados de acuerdo con el método de la presente invención tienen una alta densidad aparente y una morfología que están en correlación con la densidad aparente y la buena morfología del producto polimérico de acuerdo con el denominado "efecto de duplicación".

55 [0078] La presente invención abarca además un catalizador para polimerización de olefinas que comprende un componente de catalizador preparado según se ha mencionado anteriormente, por ejemplo en asociación con un cocatalizador de alquil aluminio y opcionalmente dadores externos, y el uso de ese catalizador de polimerización para la polimerización de olefinas C₂ a C₁₀.

60 [0079] La técnica adoptada en el régimen novedoso de la invención es inherentemente más precisa que la utilizada anteriormente.

[0080] Es preferible que los intermedios así como el producto final del proceso sean compuestos diferenciados con una composición esencialmente estequiométrica. Con frecuencia, son complejos. Un complejo es, de acuerdo con el Römpps Chemie-Lexicon, 7. Edición, Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart, 1973, página 1831, "un

nombre derivado de compuestos de orden superior, que se originan a partir de la combinación de moléculas, - a diferencia de los compuestos de primer orden, en cuya creación participan átomos”.

5 **[0081]** Los complejos de magnesio pueden ser complejos de alcoxi magnesio, seleccionados preferentemente del grupo compuesto por dialcóxidos de magnesio, complejos de un dihaluro de magnesio y un alcohol, y complejos de un dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio. Puede ser un producto de reacción de un alcohol y un compuesto de magnesio seleccionado del grupo compuesto por dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio, haluros de alquil magnesio y dihaluros de magnesio, preferentemente dialquil magnesio. Se puede seleccionar además del grupo
10 compuesto por dialquiloxi magnesios, diariloxi magnesios, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio.

[0082] El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de un dihaluro de magnesio, tal como dicloruro de magnesio, o un dialquil magnesio de la fórmula R_2Mg , en donde cada una de las dos Rs es un alquilo C_1-C_{20} similar o diferente, preferentemente un alquilo C_4-C_{10} similar o diferente. Los alquilos de magnesio típicos son etilbutil magnesio, dibutil magnesio, dipropil magnesio, propilbutil magnesio, dipentil magnesio, butilpentilmagnesio, butiloctil magnesio y dioctil magnesio. De la forma más preferente, una R de la fórmula R_2Mg es un grupo butilo y la otra R es un grupo octilo o etilo, es decir, el compuesto de dialquil magnesio es butil octil magnesio o butil etil magnesio.

[0083] Los compuestos alquil-alcoxi de magnesio típicos $RMgOR$, cuando se utilizan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio.

[0084] El dialquil magnesio, el alcóxido de alquil magnesio o el dihaluro de magnesio pueden reaccionar, además del alcohol que contiene además del grupo hidroxilo por lo menos otra fracción portadora de oxígeno, que se ha definido anteriormente en esta solicitud, con un alcohol monohídrico $R'OH$, o con una mezcla del mismo con un alcohol polihídrico $R'(OH)_m$.

[0085] Los alcoholes monohídricos preferidos son alcoholes de la fórmula $R^b(OH)$, en donde R^b es un residuo alquilo de cadena lineal o ramificado C_1-C_{20} , preferentemente C_4-C_{12} , y con la mayor preferencia C_6-C_{10} , o un residuo arilo C_6-C_{12} . Los alcoholes monohídricos preferidos incluyen metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, tert-butanol, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol sec-amílico, alcohol tert-amílico, dietil carbinol, alcohol sec-isoamílico, tert-butil carbinol, 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, diisobutil carbinol, 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 opcionalmente pueden ser insaturados, siempre que no actúen como venenos para catalizadores. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol.

[0086] Los alcoholes polihídricos preferidos son alcoholes de la fórmula $R^a(OH)_m$, en donde R^a es un residuo de hidrocarburo C_2 a C_6 de cadena lineal, cíclico o ramificado, (OH) indica fracciones hidroxilo del residuo hidrocarburo y m es un entero de entre 2 y 6, preferentemente entre 3 y 5. Los alcoholes polihídricos especialmente preferidos incluyen 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 se puede seleccionar basándose en la actividad y morfología que aporta al componente de catalizador.

[0087] El compuesto de un compuesto de metal del Grupo 4 tetravalente que contiene un halógeno es preferentemente un tetrahaluro de titanio. Por lo tanto, la combinación de un haluro de alcoxi titanio y un agente de halogenación, que pueden formar un tetrahaluro de titanio *in situ*, es equivalente al tetrahaluro de titanio. El haluro más preferido es el cloruro, para circonio y hafnio así como para titanio.

[0088] Las condiciones de reacción usadas en el proceso reivindicado se pueden hacer variar según los reactivos y agentes usados.

[0089] Aunque la preparación del componente de catalizador según el método de la invención se puede llevar a cabo por lotes, es también posible preparar el componente de catalizador de manera semicontinua o continua. En dicho proceso semicontinuo o continuo, la solución del complejo del metal de grupo 2 y dicho dador de electrones o la solución de metal del Grupo 2 libre de dadores, se mezcla con por lo menos un compuesto de un metal de transición, el cual se podría disolver en el mismo medio de reacción líquido orgánico o en uno diferente. A continuación, la solución así obtenida se agita, posiblemente en presencia de un estabilizante de emulsión y otros aditivos o disolventes adicionales añadidos para producir/estabilizar la emulsión, y a continuación la emulsión así agitada se alimenta a un reactor con gradiente térmico, en el cual la emulsión se somete a un gradiente de temperatura, conduciendo así a la solidificación de las gotitas de una fase dispersada de la emulsión.

5 [0090] Posteriormente, las partículas solidificadas del componente de catalizador para polimerización de olefinas se pueden recuperar por medio de una unidad de filtración dentro del flujo y, a continuación, opcionalmente después de algunas etapas adicionales de lavado y secado para eliminar componentes de partida que no han reaccionado, las mismas se pueden almacenar para un uso posterior. En una realización, el catalizador se puede alimentar, después de
10 etapas de lavado, al reactor de polimerización de olefinas, de manera que se garantice una preparación y alimentación continuas al reactor. También es posible mezclar el componente de catalizador solidificado y lavado con un líquido
fluido oleoso, y almacenar y usar el componente de catalizador como suspensión oleosa de componente de catalizador. De esta manera se pueden evitar las etapas de secado, las cuales en ocasiones podrían resultar perjudiciales para la morfología de los componentes del catalizador. Este método de suspensión oleosa se describe en general en el documento EP1489110 del solicitante, incorporado a la presente a título de referencia.

15 [0091] Tal como se ha mencionado anteriormente, preferentemente se podría usar una unidad de filtración para filtrar las partículas solidificadas de la corriente de disolvente. Para dicha unidad de filtración, se pueden usar varios tambores y sistemas de tamización, en función de los tamaños de partícula específicos.

[0092] Los siguientes ejemplos ilustran aspectos de la presente invención.

[0093] En los ejemplos se usaban los siguientes métodos de medición:

20 Índice de Fluidez, MFR: ISO 1133; 230 °C, 2,16 kg de carga
Densidad aparente BD se mide de acuerdo con la ASTM D 1895
Distribución del Tamaño de Partícula, PSD
Contador Coulter LS 200 a temperatura ambiente con heptano como medio.

25 Análisis de ICP (Al, Mg, Ti)

[0094] El análisis elemental de los catalizadores se realizó tomando una muestra sólida de masa, M, enfriándola sobre hielo seco. Se diluyeron muestras hasta un volumen conocido, Vol, mediante disolución en ácido nítrico (HNO₃ 65 %, 5 % de Vol) y agua recién desionizada (DI) (95 % de Vol), se dejó que las muestras se estabilizaran durante dos horas.

30 [0095] El análisis se ejecutó a temperatura ambiente usando un Espectrómetro de Excitación Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) *Thermo Elemental IRIS Advantage XUV* que se calibró inmediatamente antes del análisis usando un blanco (una solución de HNO₃ 5 % en agua DI), un patrón bajo (10 ppm de Al en una solución de HNO₃ 5 % en agua 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 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 5 % en agua DI).

40 [0096] El contenido de aluminio se monitorizó por medio de la línea de 167,081 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP estaba entre 0 y 10 ppm, y por medio de la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al de entre 10 y 100 ppm. La concentración de magnesio se monitorizó por medio de la línea de 285,213 nm y el contenido de titanio por medio de la línea de 323,452 nm.

[0097] El contenido de vanadio se monitorizó usando un valor medio de las líneas de 292,402 nm y 310,230 nm.

45 [0098] Los valores de los que se informa, que se requiere que estén entre 0 y 100, o es necesaria una dilución adicional, son un valor medio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan con el catalizador original usando la ecuación 1.

$$C = (R \times Vol)/M$$

Ecuación 1

50 [0099] Donde:

C es la concentración en ppm, en relación con el % de contenido por un factor de 10.000

R es el valor del que se informa a partir del ICP-AES

55 Vol es el volumen total de dilución en ml

M es la masa original de muestra en g

[0100] Si fuera necesaria una dilución, entonces también es necesario tener en cuenta esto mediante la multiplicación de C por el factor de dilución

60 [0101] Solubles en xileno, XS: fracción de solubles en xileno del producto a 25°C.

[0102] 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 reposar durante 30 minutos a 25±0,5 °C. La solución se filtra con papel filtro en dos matraces de 100 ml.

5 [0103] La solución del primer recipiente de 100ml se evapora en flujo de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 90 °C hasta que se alcanza un peso constante.

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

10 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)

15 y se determina por dicho método de SEC.

[0104] Todas las reacciones de los ejemplos que se describen se llevan a cabo en condiciones inertes.

Ejemplo 1

20

Preparación de complejo de Mg (Complejo A)

[0105] Se preparó una solución de complejo de magnesio adicionando, con agitación, 100,0 ml de una solución al 20 % en tolueno de BOMAG-A ($Mg(BU)_{1,5}(Oct)_{0,5}$), proporcionada por Crompton GmbH, a 29,4 ml de 2-butoxietanol (la relación de moles/moles de alcohol/Mg es 2,2) en un reactor de vidrio de 300 ml durante 35 minutos. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 30 °C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60 °C en 30 minutos y se mantuvo a esa temperatura durante 60 minutos con agitación, momento en el cual se completó la reacción.

Preparación del catalizador

[0106] 4,8 ml de ftalato de bis(2-etil-hexilo) (DOP) y 33,2 ml de la solución del complejo de Mg A (relación de moles/moles de Mg/DOP 0,4) preparada anteriormente se mezclaron entre sí y se adicionaron lentamente a 19,5 ml de $TiCl_4$ en 5 minutos a una temperatura por debajo de 15 °C bajo agitación (170 rpm). Subsiguientemente, se adicionaron bajo agitación a 22 °C, 1 ml de una solución en tolueno de 2 mg de polideceno (Necadd® 547), y 2 ml de Viscoplex 1-254 Rohmax Additives GmbH (un polialquilmecrilato con una viscosidad a 100 °C de 90 mm²/s y una densidad a 15 °C de 0,90 g/ml) y se continuó con la agitación durante 5 minutos. Se adicionaron 6,5 ml de heptano durante 5 minutos a la mezcla y se continuó con la agitación durante otros 30 minutos a 170 rpm a temperatura ambiente, seguido por un calentamiento de la mezcla a 90 °C en 30 minutos. Se continuó con la agitación a 90 °C durante otros 30 minutos. Después de asentarse y de aplicarles un sifonaje, los sólidos se sometieron a lavado con tolueno (100 ml; 90 °C; 30 minutos), heptano (60 ml; 90 °C; 20 minutos) y pentano (60 ml; 20 °C, 10 minutos) y a secado bajo nitrógeno a 60 °C. Los componentes de catalizador obtenidos eran partículas esféricas con un tamaño de partícula medio de 27 µm, un contenido de Mg del 14,5% en peso, Ti 4,6% en peso, DOP 9,0% en peso y Cl 56,0% en peso.

Polimerización en masa de propileno

[0107] Todos los materiales de partida estaban esencialmente libres 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 era menor que 5 ppm.

50

[0108] La polimerización en masa del propileno se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado de 5 l. Se mezclaron y dejaron reaccionar durante 5 minutos aproximadamente 0,9 ml de trietil aluminio (TEA) como co-catalizador, 0,13 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 unidad 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 molar de Al/Ti era de 250 moles/moles y la relación molar de Al/CMMS era de 10 moles/moles. Se introdujeron en el reactor 70 mmoles de hidrógeno y 1.400 g de propileno y se elevó la temperatura en aproximadamente 15 minutos hasta la temperatura de polimerización (80 °C). El tiempo de polimerización tras alcanzar la temperatura de polimerización fue de 60 minutos, tras lo cual el polímero formado se extrajo del reactor.

60

[0109] Los XS fueron del 3,0% en peso, la BD fue de 360 kg/,m³ y el MFR₂ fue de 19,4 g/10 minutos. La actividad del catalizador fue de 4,66 kg de polímero/g de catalizador h.

Ejemplo 2

[0110] Se repitió el proceso del ejemplo 1 con la excepción de que la relación de moles/moles de Mg/DOP fue de 0,1.

5 [0111] El tamaño de partícula medio del catalizador fue de 82 μm , el contenido de Mg del 15,5% en peso, Ti 3,5% en peso, DOP 2,7% en peso y Cl 56,0% en peso.

10 [0112] Se repitió la polimerización del ejemplo 1 usando el catalizador preparado en este ejemplo. Los XS fueron del 5,8% en peso y el MFR₂ fue de 23,0 g/10 minutos. La actividad del catalizador fue de 1,64 kg de polímero/g de catalizador h.

Ejemplo 3

15 [0113] En este ejemplo se usaron dos tipos de complejos de Mg, es decir, el complejo de tipo A y el complejo de tipo B.

Preparación del complejo de Mg (Complejo A1)

20 [0114] Se preparó una solución de complejo de magnesio adicionando, con agitación, 40,0 ml de una solución al 20% en tolueno de BOMAG-A (Mg(Bu)_{1,5}(Oct)_{0,5}), proporcionado por Crompton GmbH, y 40,0 ml de una solución al 20% en heptano de BOMAG-A (Mg(Bu)_{1,5}(Oct)_{0,5}), proporcionado por Albemarle, a 33,20 ml de 2-(2-etilhexiloxi)etanol (la relación de moles/moles de alcohol/Mg fue de 2,2) en un reactor de vidrio de 300 ml durante 35 minutos. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo a 5 °C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60 °C en 10 minutos y se mantuvo a esa temperatura durante 60 minutos con agitación, momento en el cual se completó la reacción.

25

Preparación del complejo de Mg B

30 [0115] Se preparó una solución de complejo de magnesio adicionando, con agitación, 55,8 kg/ de una solución al 20 % en tolueno de BOMAG-A (Mg(Bu)_{1,5}(Oct)_{0,5}), proporcionado por Crompton GmbH, 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 en ese nivel durante 30 minutos con agitación, momento en el cual se completó la reacción. Después de un enfriamiento a temperatura ambiente se obtuvo una solución amarilla.

Preparación del catalizador

35 [0116] 20,0 ml de ftalato de dietilo (DEP) y la solución de 18,0 ml del complejo de Mg A1 y 26,0 ml de complejo de Mg B preparados anteriormente se mezclaron entre sí y se adicionaron lentamente a 19,5 ml de TiCl₄ en 15 minutos a una temperatura por debajo de 15 °C bajo agitación (170 rpm). Subsiguientemente, se adicionaron bajo agitación a 20 °C, 5
40 ml de una solución en heptano de 1 mg de polideceno (Necadd® 547), y 2 ml de Viscoplex 1-254 RohMax Additives GmbH (un polialquilmecrilato con una viscosidad a 100 °C de 90 mm²/s y una densidad a 15 °C de 0,90 g/ml) y se continuó con agitación durante 30 minutos a 170 rpm a temperatura ambiente seguido por un calentamiento de la mezcla a 90 °C durante 15 minutos. Se continuó con la agitación a 90 °C durante otros 30 minutos. Después de asentarse y de aplicarles un sifonaje, los sólidos se sometieron a un lavado dos veces con tolueno (100 ml; 90 °C; 20 minutos). En el segundo lavado con tolueno se adicionaron 0,11 ml de cloruro de dietilaluminio. Se llevaron a cabo lavados adicionales con heptano (60 ml; 90 °C; 20 minutos) y pentano (60 ml, 20 °C, 10 minutos) y se realizó un secado bajo nitrógeno a 60 °C.

45

50 [0117] Los componentes del catalizador obtenidos resultaron ser partículas esféricas con un tamaño de partícula medio de 23 μm , un contenido de Mg del 12,4% en peso, Ti 6,2% en peso, DEP 1,3% en peso y Cl 56,0% en peso.

55 [0118] Se repitió la polimerización del ejemplo 1 usando el catalizador preparado en este ejemplo 3. Los XS fueron del 5,0% en peso y el MFR₂ fue de 11,4 g/10 minutos. La actividad del catalizador fue de 11,34 kg de polímero/g de catalizador h.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para preparar un componente de catalizador en partículas para polimerización de olefinas, de partículas que tienen un tamaño de partícula medio de entre 5 y 500 μm , que comprende formar una emulsión mezclando una solución de por lo menos un Complejo A que es un complejo de un compuesto de metal del Grupo 2 seleccionado del grupo compuesto por dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio y haluros de alquil magnesio y un monoéter de mono C_2 a C_4 glicol en donde la fracción éter comprende entre 2 y 18 átomos de carbono, con por lo menos un compuesto de metal de transición, y solidificar la fase dispersa de dicha emulsión.
- 10 2. Proceso según la reivindicación 1, en el que la solución comprende por lo menos un Complejo B que es un complejo de un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol que no comprende ninguna otra fracción portadora de oxígeno.
- 15 3. Proceso para preparar un componente de catalizador para polimerización de olefinas, en forma de partículas según se define en la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
 - a) proporcionar una solución de por lo menos un Complejo A, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico y opcionalmente adicionar un dador a dicha solución
 - 20 b) adicionar dicha solución a por lo menos un compuesto de un metal de transición y producir una emulsión cuya fase dispersa contiene más de un 50% molar del metal del Grupo 2;
 - c) agitar la emulsión con el fin de mantener las gotitas de dicha fase dispersa preferentemente dentro de un intervalo de tamaños medios de entre 5 y 200 μm ;
 - d) solidificar dichas gotitas de la fase dispersa;
 - 25 e) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador para polimerización de olefinas.
- 30 4. Proceso para preparar un componente de catalizador para polimerización de olefinas, en forma de partículas según se define en cualquiera de las presentes reivindicaciones, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
 - f) proporcionar una solución de una mezcla de por lo menos un Complejo A y por lo menos un Complejo B adicional, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; y opcionalmente adicionar un dador a la solución de la mezcla de complejos;
 - 35 g) adicionar dicha solución a por lo menos un compuesto de un metal de transición y producir una emulsión cuya fase dispersa contiene más de un 50% molar del metal del Grupo 2;
 - h) agitar la emulsión con el fin de mantener las gotitas de dicha fase dispersa preferentemente dentro de un intervalo de tamaños medios de entre 5 y 200 μm ;
 - i) solidificar dichas gotitas de la fase dispersa;
 - 40 j) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador para polimerización de olefinas.
- 45 5. Proceso de la reivindicación 3 ó 4, que comprende además lavar dichas partículas solidificadas antes de la recuperación de la etapa e) o j).
6. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que el complejo A de metal del Grupo 2 se prepara haciendo reaccionar un compuesto de metal del Grupo 2 con el monoéter de mono C_2 a C_4 glicol, en donde la fracción éter comprende entre 2 y 18 átomos de carbono en un medio líquido orgánico.
- 45 7. Proceso según la reivindicación 2, en el que la relación molar de complejos A y B en la solución está entre 10:1 y 1:10.
- 50 8. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que se adiciona un dador de electrones interno a la solución del por lo menos un Complejo A o a la solución de la mezcla de complejos.
9. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho metal de transición es un metal del Grupo 4 y/o metal del Grupo 5, preferentemente Ti.
- 55 10. Partículas del componente de catalizador obtenible según el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 60 11. Catalizador para polimerización de olefinas que comprende partículas del componente de catalizador obtenible de acuerdo con el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y un co-catalizador, preferentemente un co-catalizador de alquil aluminio y opcionalmente un dador de electrones externo.
12. Uso del catalizador según se define en la reivindicación 11 para polimerizar olefinas, en particular α -olefinas C_2 a C_{10} , preferentemente etileno o propileno, opcionalmente con co-monomeros, seleccionados de entre monómeros C_2 a C_{12} .