

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 763**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2002** **E 02760186 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015** **EP 1397395**

54 Título: **Catalizador de polimerización de olefinas y métodos para su preparación**

30 Prioridad:

20.06.2001 EP 01115000

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

15.09.2015

73 Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)

P.O. BOX 330

06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:

DENIFL, PETER;

LEINONEN, TIMO;

VAN PRAET, ERIK;

GAROFF, THOMAS y

PESONEN, KARI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

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

ES 2 545 763 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizador de polimerización de olefinas y métodos para su preparación

5 La presente invención se refiere a un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un componente catalítico en forma de partículas que tienen un tamaño de partícula predeterminado y un área superficial baja, dicho catalizador que es adecuado para la polimerización de olefinas, a catalizadores como tales y a su uso en la polimerización de olefinas, y a procesos para su preparación y uso.

10 Antecedentes de la invención

Los catalizadores de poliolefinas de tipo Ziegler-Natta (ZN) son muy conocidos en el campo de los polímeros, y en general comprenden (a) al menos un componente catalítico formado a partir de un compuesto de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclatura de química inorgánica, 1989), un compuesto metálico 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 donador interno. El catalizador de ZN también puede comprender (b) componentes catalíticos adicionales, tales como un cocatalizador y/o un donador externo.

En la técnica se conocen diversos métodos para la preparación de catalizadores de ZN. En un método convencional, se prepara un sistema catalítico de ZN sobre un soporte mediante la impregnación de los componentes catalíticos sobre un material de soporte particulado. En el documento WO-A-01 55 230, los componentes catalíticos están soportados sobre un material portador particulado poroso, orgánico o inorgánico, tal como sílice.

En un método muy conocido adicional, el material portador se basa en uno de los componentes catalíticos, por ejemplo, en un compuesto de magnesio, tal como $MgCl_2$. Este tipo de material portador también se puede formar de diversas maneras. El documento EP-A-713 886 de Japan Olefins describe la formación de Mg fundido mediante la fusión de $MgCl_2$ con un alcohol que a continuación se emulsiona y por último la mezcla resultante se inactiva para provocar la solidificación de las gotitas.

De manera alternativa, el documento EP-A-856 013 de BP desvela la formación de un vehículo sólido a base de Mg, en el que la fase que contiene el componente de Mg se dispersa en una fase continua y la fase de Mg dispersada se solidifica añadiendo la mezcla de dos fases a un hidrocarburo líquido.

Las partículas de vehículo sólido formadas normalmente se tratan con un compuesto metálico de transición y opcionalmente con otros compuestos para formar el catalizador activo.

Por consiguiente, en el caso de los vehículos externos anteriores, la morfología del vehículo es uno de los factores definitorios para la morfología del catalizador final.

Una desventaja encontrada con los sistemas catalíticos sobre soportes es que un posible tratamiento superficial (etapa de impregnación) del soporte con uno o más compuestos catalíticamente activos puede dar lugar a una distribución no uniforme de los componentes activos y a su vez a un material polimérico no homogéneo.

Los documentos WO-A-00 08073 y WO-A-00 08074 describen métodos adicionales para la producción de un catalizador sólido de ZN, en los que se forma una solución de un compuesto a base de Mg y uno o más compuestos catalíticos adicionales y su producto de reacción se precipita de la solución calentando el sistema. Por otra parte, el documento EP-A-926 165 desvela otro método de precipitación, en el que una mezcla de $MgCl_2$ y alcóxido de Mg se precipita junto con un compuesto de Ti para dar un catalizador de ZN.

Los documentos EP-A-83 074 y EP-A-83 073 de Montedison desvelan métodos para la producción de un catalizador de ZN o uno de sus precursores, en los que se forma una emulsión o dispersión de un compuesto de Mg y/o Ti en un medio líquido inerte o una fase gaseosa inerte y dicho sistema se hace reaccionar con un compuesto de alquil-Al para precipitar un catalizador sólido. De acuerdo con los ejemplos, dicha emulsión se añade a continuación a un volumen mayor de un compuesto de Al en hexano y se prepolimeriza para provocar su precipitación.

En el documento EP-A-158 089 de Montedison, se forma una emulsión de un componente catalítico, o de uno de sus precursores, que comprende un compuesto de Mg y/o Ti en perfluoropoliéter y la fase dispersada se hace reaccionar con un agente reductor y/o halogenante para precipitar dichos componentes catalíticos o uno de sus precursores. De acuerdo con los ejemplos, dicha emulsión a continuación se añade a un volumen mayor de una solución de un agente halogenante y se prosigue adicionalmente con el tratamiento con $TiCl_4$ en la suspensión formada para realizar el tratamiento superficial de las partículas. En dicha patente EP se ha indicado que una de las propiedades necesarias de un buen catalizador es una elevada área superficial.

En general, un inconveniente de dichos métodos de precipitación es la dificultad para controlar la etapa de precipitación y por tanto la morfología de las partículas catalíticas que precipitan.

Por otra parte, la precipitación de los componentes catalíticos con frecuencia se puede producir a través de una fase intermedia "parecida al alquitrán". Dicho precipitado pegajoso no deseado se aglomera fácilmente y se pega a las paredes del reactor. Entonces naturalmente se perdería la morfología del catalizador.

- 5 Por consiguiente, aunque en el campo de los catalizadores de Ziegler-Natta se ha realizado mucho trabajo de desarrollo, aún existe la necesidad de métodos alternativos o mejores de producción de catalizadores de ZN con propiedades deseables.

Sumario de la invención

10 El objeto de la presente invención es proporcionar partículas sólidas de un catalizador de Ziegler-Natta de forma controlada, con lo que se puedan obtener partículas con una morfología preferible, tal como de una forma esférica, un tamaño de partícula uniforme (una distribución de tamaños de partícula estrecha), un área superficial reducida con una elevada actividad catalítica y/u otras propiedades superficiales ventajosas.

15 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un catalizador de polimerización de olefinas que se pueda obtener mediante el método de la invención.

Breve descripción de los dibujos

20 La Figura 1 muestra la distribución del tamaño de partículas de un catalizador preparado de acuerdo con una primera realización de la invención.

Descripción de la invención

25 La invención se basa en el hallazgo de que se pueden obtener catalizadores que tengan partículas esféricas con un área superficial específica $< 20 \text{ m}^2/\text{g}$. El catalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas comprende un componente catalítico en forma de partículas sólidas que tienen una distribución de tamaños de partícula predeterminada, dichas partículas que se forman mediante la puesta en contacto (a) de al menos un compuesto del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC) con (b) al menos un compuesto seleccionado entre un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), o un compuesto de un actínido o lantánido, para formar un producto de reacción, en el que los sitios catalíticamente activos están distribuidos a lo largo de las partículas y en el que dichas partículas catalíticas tienen forma esférica y un área superficial inferior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

35 De acuerdo con los hallazgos de los inventores, dicha distribución de los sitios activos se produce durante la etapa de solidificación para formar dichas partículas, dando lugar así a un catalizador que tiene una actividad catalítica superior a 10 kg de polímero por gramo de catalizador y hora.

40 De forma detallada, dicho catalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas se puede obtener en forma de partículas solidificadas, dichas partículas que tienen forma esférica, una distribución de tamaños de partícula predeterminada y un área superficial inferior a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, en el que los sitios catalíticamente activos están distribuidos a lo largo de las partículas, dichas partículas que se pueden obtener mediante un proceso que comprende las etapas de

45 a) puesta en contacto de al menos un compuesto del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC) con al menos un compuesto seleccionado entre

- i) un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), o
- ii) un compuesto de un actínido o lantánido para formar un producto de reacción;

50 b) la preparación de una emulsión a partir del producto de reacción de a) y un medio líquido en cuya emulsión el producto de a) forma las gotitas de la fase dispersada; y

- c) la solidificación de las gotitas de la fase dispersada para formar las partículas solidificadas, y opcionalmente
- d) la recuperación de dichas partículas catalíticas solidificadas.

55 La porosidad, es decir, un área superficial grande, de un catalizador en general se ha considerado un requisito para conseguir un catalizador catalíticamente activo. Por otra parte, también se ha creído necesaria una estructura porosa del catalizador para producir cierto tipo de polímeros, tales como copolímeros de PP heterofásicos.

60 Ahora se ha comprobado que el catalizador "no poroso" de la invención tiene la misma actividad catalítica o incluso superior que los sistemas porosos de la técnica anterior. Por otra parte, el presente catalizador es adecuado en particular, por ejemplo, para la copolimerización de PP heterofásicos. Por ejemplo, para (co)polimerizaciones de propileno se puede obtener una actividad catalítica superior a 15 kg, preferentemente superior a 20 kg y lo más preferentemente superior a 25 kg de polímero por gramo de catalizador y hora. En el caso de (co)polimerizaciones de etileno se puede obtener una actividad superior a 3 kg, preferentemente superior a 5 kg, o incluso superior a 10

kg de polímero por gramo de catalizador y hora. Las condiciones de polimerización en cada caso son, por ejemplo, como se describe a continuación en las polimerizaciones de prueba de los Ejemplos 1 y 2.

Además, en las partículas del catalizador de la invención los sitios catalíticamente activos se distribuyen a lo largo de las partículas. El catalizador se encuentra en forma de partículas solidificadas en las que dicha distribución de los sitios activos tiene lugar (*in situ*) durante la etapa de solidificación de las partículas. Así, las partículas solidificadas no se someten a ningún post-tratamiento con compuestos de formación de sitios activos, por ejemplo, un compuesto de titanio, después de la solidificación de las partículas. Los inventores también han comprobado que, en las partículas catalíticas de la invención, las etapas de lavado posteriores no tienen un efecto significativo sobre la distribución de los sitios activos.

Por consiguiente, con la invención ahora se ha conseguido combinar las ventajas del sistema catalítico conocido en el estado de la técnica, es decir, la morfología deseada de las partículas finales, que contribuye a la morfología del polímero final que tiene una densidad aparente elevada (preferentemente $>400 \text{ kg/m}^3$), una distribución estrecha de tamaño de partículas sin finos, junto con una alta actividad catalítica, pero sin el uso de un vehículo externo.

De forma sorprendente, los inventores de la presente invención han comprobado que al preparar una emulsión y solidificar las gotitas de la fase dispersada en la que se encuentran presentes los componentes catalíticos activos, preferentemente al someter la emulsión a un tratamiento térmico, se pueden obtener partículas del componente catalítico que muestran propiedades superiores.

De forma sorprendente, el presente método de conversión permite crear la morfología del catalizador final *in situ* durante la etapa de solidificación de los componentes catalíticos.

Así, la invención proporciona un método controlado para obtener partículas catalíticas activas con una morfología muy preferible, por ejemplo, con una forma esférica predeterminada, una distribución de tamaños de partícula uniforme y propiedades superficiales deseables, tales como un área superficial baja.

Por tanto, la invención también se refiere a un proceso para la preparación de un catalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, dicho proceso que comprende las etapas de

a) puesta en contacto de al menos un compuesto del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC) con al menos un compuesto seleccionado entre

- i. un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), o
- ii. un compuesto de un actínido o lantánido para formar un producto de reacción;

b) la preparación de una emulsión a partir del producto de reacción de a) y un medio líquido en cuya emulsión el producto de a) forma las gotitas de la fase dispersada; y

c) la solidificación de las gotitas de la fase dispersada para formar las partículas solidificadas, y opcionalmente d) la recuperación de dichas partículas catalíticas solidificadas.

En la etapa de recuperación opcional, las partículas del componente catalítico sólido se pueden aislar, y opcionalmente lavar y secar de una forma conocida en la técnica para obtener dicho catalizador en forma de sólidos particulados.

En una realización de la invención dicho componente catalítico se puede formar, además de a partir dichos compuestos anteriores, también a partir de compuestos adicionales, que se pueden añadir a la solución de los compuestos que forman el componente catalítico antes o después de la etapa de dispersión. Dichos compuestos adicionales, pueden ser los usados convencionalmente en la técnica, tales como un compuesto de aluminio y/o un compuesto donador interno, preferentemente un compuesto de aluminio, tal como un haluro de alquil aluminio.

Por otra parte, además del componente catalítico como se ha definido anteriormente, el catalizador de la invención puede comprender componentes catalíticos adicionales, tal como un cocatalizador y/o un compuesto donador externo conocido en la técnica. Los componentes catalíticos adicionales se pueden incorporar al catalizador durante el método de preparación de la invención, o se pueden añadir por separado con el catalizador de la invención en la propia etapa de polimerización.

Por consiguiente, la invención permite la inclusión de todos los compuestos deseados en la fase dispersada y así la solidificación de la composición final de los componentes catalíticos. En consecuencia, las partículas obtenidas no necesitan ningún tratamiento superficial posterior normalmente necesario para sistemas catalíticos sobre un soporte de la técnica anterior. Así, se puede mantener la morfología preferible que se puede conseguir con el presente método de solidificación en dos fases.

Si se desea, el catalizador que comprende los componentes catalíticos de la invención además se puede tratar en su superficie con compuestos adicionales, por ejemplo, un agente que mejora la fluidez, de una forma conocida en la materia.

El hallazgo importante de acuerdo con la invención es que las gotitas de la fase dispersada de la emulsión se pueden solidificar directamente a partir de la forma en emulsión de manera que el tamaño de partícula del componente catalítico que se puede obtener de esta forma y la distribución del tamaño de partículas se pueden controlar fácilmente. Las partículas formadas pueden tener un intervalo de tamaños promedio de 1 a 500 μm , por ejemplo, de 5 a 500 μm , de forma ventajosa de 5 a 200 μm o de 10 a 150 μm . Incluso es posible un intervalo de tamaños promedio de 5 a 50 μm .

De acuerdo con la invención, se prefieren en particular dos métodos para la preparación de la invención. En cualquiera de las realizaciones, se pueden usar compuestos metálicos o metales de transición similares o idénticos así como compuestos donadores como se ilustra a continuación, dependiendo de las características específicas de la fase de formación del catalizador y de las propiedades deseadas del catalizador a formar. Si la fase de formación del catalizador se forma como dicha fase dispersada cuando los pares de reacción se ponen en contacto, podría no ser necesaria la adición de un medio líquido o disolvente que sea inmiscible con los pares de reacción o su solución.

En la primera realización, dicho compuesto del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC) preferentemente se usa en forma prerreaccionada que se puede obtener haciendo reaccionar con un donador de electrones o uno de sus precursores, y añadiendo dicho compuesto prerreaccionado del Grupo 1 a 3 en un medio líquido a dicho compuesto seleccionado entre un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), o un compuesto de un actínido o lantánido para formar un producto de reacción. Al añadir dicha solución de dicho producto de reacción a al menos un compuesto de un metal de transición, mediante la agitación de la mezcla de reacción se puede preparar una emulsión, cuya fase dispersada contiene más del 50 % molar del metal del Grupo 1 a 3 en dicho complejo, opcionalmente en presencia de un estabilizante de emulsión, para mantener las gotitas de dicha fase dispersada dentro del intervalo de tamaños promedio de 5 a 200 μm . En esta realización, las gotitas se forman mediante la reacción de los componentes en la solución y a continuación se solidifican, en particular calentando la emulsión.

En la segunda realización, dicho al menos un compuesto del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC), opcionalmente prerreaccionado con un compuesto donador interno, se hace reaccionar con un compuesto seleccionado entre al menos un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), un compuesto de un actínido o lantánido para formar un producto de reacción, que a continuación se mezcla con un disolvente orgánico inerte, dicho disolvente que es inmiscible con el producto de reacción e inerte con respecto a los compuestos y dicho disolvente que forma la fase continua de la emulsión. Preferentemente, dicho disolvente inmiscible se selecciona entre un hidrocarburo fluorado o uno de sus derivados funcionalizados, o sus mezclas. En particular, el disolvente es un hidrocarburo perfluorado. Cualquiera de los métodos se prepara con mayor detalle a continuación.

Por otra parte, los agentes emulsionantes/estabilizantes de emulsión se pueden usar adicionalmente de una forma conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Para dichos fines, por ejemplo, se pueden usar tensioactivos, por ejemplo, una clase basada en polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferentemente, dichos estabilizantes de emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferentemente, dichos estabilizantes de emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos, en particular aquellos con cadenas laterales éster de tamaño medio que tienen más de 10, preferentemente más de 12 átomos de carbono, y preferentemente menos de 30, y lo más preferentemente de 12 a 20 átomos de carbono en la cadena lateral éster. Se prefieren en particular acrilatos C_{12} a C_{20} no ramificados tales como metacrilato de poli(hexadecilo) y metacrilato de poli(octadecilo).

Si fuera necesario, se pueden añadir agentes y/o compuestos adicionales al sistema en cualquier fase de la etapa de dispersión y/o solidificación.

El tamaño y distribución de las gotitas de la fase discontinua formada se pueden seleccionar o controlar de forma conocida en la técnica, es decir, mediante la selección del dispositivo para la formación de la emulsión y mediante la energía puesta en la emulsificación. De acuerdo con los conocimientos generales en el campo de la emulsión, normalmente se requiere una mezcla vigorosa para conseguir los efectos deseados.

En el proceso de preparación de la invención, la solución puede ya contener todos los compuestos (a añadir) antes de su etapa de dispersión. De manera alternativa, dependiendo de la reactividad de los compuestos, la fase dispersada se puede formar primero a partir de uno o más compuestos y, a continuación, los otros compuestos se pueden añadir por separado a dicha fase dispersada. Dichos otros compuestos se pueden añadir en forma de solución o ya en forma de emulsión. También son posibles adiciones fraccionadas de la fase dispersada.

En una realización, el proceso de la invención además comprende la adición de un agente que minimice las turbulencias (AMT) o sus mezclas al sistema en emulsión para minimizar o evitar turbulencias en la mezcla.

Por consiguiente, se prefiere dicho AMT o sus mezclas como polímeros que tienen cadenas estructurales carbonadas lineales alifáticas, que pueden estar ramificadas con cadenas laterales cortas que sirven únicamente para unas condiciones de flujo uniformes cuando se agita. Dicho AMT preferentemente se selecciona en particular entre polímeros de α -olefinas que tienen un alto peso molecular PM de $1-40 \times 10^6$ aproximadamente, o sus mezclas. Se prefieren en particular polímeros de α -olefinas monoméricas con 6 a 20 átomos de carbono, y el más preferible es el polideceno.

Con mayor detalle, el agente que minimiza las turbulencias preferentemente se selecciona del grupo constituido por poliolefinas (C_6-C_{20}) o sus mezclas, y más preferentemente entre poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno o sus mezclas, que tienen el peso molecular y la estructura principal general que se ha definido anteriormente.

Normalmente, dicho agente que minimiza las turbulencias se puede añadir en cualquier etapa del proceso antes de que comience la formación de las partículas, es decir, habitualmente antes o como muy tarde antes de la solidificación de la emulsión, y se añade a la emulsión en una cantidad de 1 a 1000 ppm, preferentemente de 5 a 100 ppm y más preferentemente de 5 a 50 ppm, en base al peso total de la mezcla de reacción.

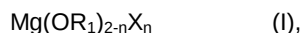
Una de las ventajas adicionales de la solidificación de las gotitas dispersadas de acuerdo con la invención es que se puede evitar la formación no deseable de alquitrán.

Compuestos catalíticos y preparación del producto de reacción

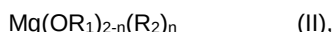
La idea de la presente invención radica en el método de emulsión/solidificación que proporciona la morfología ventajosa del catalizador final. Por tanto, esta invención no está limitada a una composición catalítica de ZN específica, sino que cubre la preparación de cualquier catalizador de ZN, cuyo material de partida se puede suministrar en estado líquido durante la etapa de preparación. Esto significa que, por ejemplo, se pueden preparar catalizadores de ZN para la (co)polimerización de eteno (catalizador de PE) o propeno (catalizador de PP).

Las diversas posibilidades de los compuestos y combinaciones se encuentran dentro de las capacidades del experto en la materia. Por consiguiente, el producto de reacción de los compuestos que forman el catalizador se puede formar mediante la puesta en contacto de:

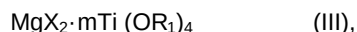
1) al menos un compuesto del Grupo 1 a 3, preferentemente del grupo 2 de la Tabla Periódica (IUPAC), tal como un compuesto de Mg, que tiene una fórmula general seleccionada entre:



en la que cada R_1 es independientemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , por ejemplo, un grupo hidrocarbilo C_{2-15} , preferentemente un grupo C_{3-10} , tal como un grupo C_{4-8} , por ejemplo, un alquilo, arilo, aralquilo, o alcarilo lineal o ramificado, que opcionalmente puede estar sustituido con halógeno; cada X es independientemente un halógeno, preferentemente cloro; n es 0, 1 o 2;



n la que R_1 y n son como se ha definido anteriormente en la fórmula (I) y cada R_2 es independientemente un hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo C_{1-20} lineal o ramificado;



en la que X y R_1 son como se ha descrito anteriormente en la fórmula (I); $0,1 \leq m \leq 3$; y/o complejos de MgX_2 con compuestos donadores de electrones;

2) con al menos un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 10, un compuesto de lantánido o actínido, preferentemente un compuesto de transición del Grupo 4 a 6, más preferentemente del Grupo 4 de la Tabla Periódica (IUPAC), tal como un compuesto de Ti, en donde en particular se puede usar un compuesto tetravalente de Ti, cuyos ejemplos son:



en la que X se define como anteriormente en la fórmula (I), tal como Cl;



en la que X y R_1 son como se ha definido anteriormente en la fórmula (I) y p es 0, 1, 2 o 3; y opcionalmente con compuestos adicionales, por ejemplo,

3) opcionalmente con al menos un compuesto del Grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC), preferentemente un compuesto de aluminio, tal como



en la que R_1 y X son como se ha definido anteriormente en la fórmula (I) y es $0 \leq x < 3$, cuyos ejemplos son, por ejemplo, cloruro de dimetil aluminio, cloruro de dietil aluminio, cloruro de diisobutil aluminio, cloruro de etil aluminio (EADC) y dicloruro de metil aluminio; y/o

4) opcionalmente con al menos un donador de electrones (interno), por ejemplo, los conocidos en la técnica para la (co)polimerización de propileno y olefinas superiores que incluyen compuestos orgánicos que contienen oxígeno, nitrógeno, azufre y/o fósforo, tales como ácidos orgánicos, anhídridos de ácidos orgánicos, ésteres de ácidos orgánicos, éteres, aldehídos, cetonas, aminas, óxidos de amina, amidas, tioles, diversos ésteres y amidas de ácido fosforoso, añadidos como tal o formados *in situ* (véanse también los documentos WO 00 08074 y WO 00 08073).

Como se ha mencionado anteriormente, las partículas de catalizador sólido pueden contener componentes catalíticos adicionales, tales como cocatalizadores y/o donadores externos, dependiendo del proceso de polimerización usado, de una forma conocida en la técnica. Como cocatalizador, por ejemplo se pueden mencionar activadores convencionales a base de compuestos del Grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC), por ejemplo, compuestos orgánicos de aluminio, tales como compuestos de alquilaluminio (por ejemplo, trietilaluminio). Además, en el caso de la (co)polimerización de polipropileno u olefinas superiores, se pueden usar uno o más donadores externos que se pueden seleccionar, por ejemplo, entre silanos o de la lista de donadores internos del punto (4) anterior.

También es posible incluir otros componentes catalíticos que dichos componentes de ZN en el catalizador de la invención.

Las cantidades/relaciones usadas de los compuestos para formar un producto de reacción y mantener la composición catalítica en estado líquido durante la etapa de formación de la emulsión también se encuentran dentro de las competencias del experto en la materia. Dichas soluciones se pueden preparar, por ejemplo, según o de forma análoga a los métodos descritos en la bibliografía de la técnica anterior. A modo de ejemplo:

(a) mediante la disolución de un compuesto de magnesio, por ejemplo, dialquil Mg de un haluro de Mg, tal como MgCl_2 , opcionalmente a temperatura elevada, en un ácido carboxílico, una amina o, preferentemente, un alcohol, por ejemplo, un alcohol monohídrico o polihídrico, tal como R_1OH en la que R_1 es como se ha definido anteriormente en la fórmula (I), por ejemplo, alquilo C_{2-12} , de forma conveniente alquilo C_{4-12} , tal como n-butanol, 2-etil-1-hexanol, o fenol, opcionalmente en presencia de un disolvente inerte, de la forma descrita, por ejemplo, en las patentes US 5 212 133, US 5 188 999, EP 713 886 y WO 98 44009; y mediante la adición de los otros compuestos de la invención;

(b) mediante la formación de una solución de un compuesto de Mg con un compuesto de Al tal cual a temperatura elevada, o en presencia de un componente aromático y/o un hidrocarburo clorado, de forma análoga a los métodos descritos en las patentes EP 536 840 y/o EP 083 073/EP 083 074; y preferentemente, mediante la adición de un compuesto metálico de transición, por ejemplo, TiCl_4 , y otros compuestos opcionales, a la composición líquida obtenida al tiempo que se mantiene la solución en estado líquido para la etapa de dispersión;

(c) mediante el calentamiento de alcóxidos de Mg y Ti, o una combinación de halogenuros y alcóxidos de Mg y Ti. De forma alternativa, un halogenuro de Mg y alcóxidos de Ti se pueden tratar con exceso de HCl para formar una solución. Véase, por ejemplo, patente EP 876 318 para la preparación de dicha solución a base de Mg y Ti, en la que se pueden añadir los otros compuestos de la invención;

(d) mediante el uso de los principios descritos en la patente EP 856 013, en la que el componente de Mg, por ejemplo, alcóxidos de Mg, alcóxidos de hidrocarbilo Mg o hidrocarbilo Mg, en hexano + (CO_2 o SO_2) formar una solución a base de Mg. A dicha solución se le pueden añadir los otros compuestos de la invención;

(e) mediante la reacción de un compuesto de hidrocarbilo magnesio con un compuesto que contiene cloro en un disolvente hidrocarbonado no polar; y mediante la adición de un compuesto de titanio tetravalente que contiene cloro, por ejemplo, de manera análoga al documento WO 01/55230, para formar un complejo soluble de Mg-Al-Ti a usar en la presente invención.

A continuación, se explica con mayor detalle la primera y segunda realizaciones.

Primera realización

En una primera realización del proceso de la invención, el metal del Grupo 1-3 usado en la etapa a) del proceso de la invención preferentemente es magnesio, y el medio orgánico líquido comprende preferentemente un hidrocarburo aromático C₆-C₁₀ o una mezcla, preferentemente tolueno.

Como compuesto donador de electrones a reaccionar con dicho compuesto metálico del Grupo 1-3 preferentemente es un mono o diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático, este último que es capaz de formar un complejo con una estructura similar a un quelato. Dicho éster o diéster de un ácido carboxílico aromático se puede formar *in situ* mediante la reacción de un cloruro de ácido o dicloruro de diácido carboxílico aromático con un alcohol C₂-C₁₆ y/o un diol, y preferentemente es ftalato de dioctilo.

La reacción para la preparación del complejo metálico del Grupo 1-3 en general se realiza a una temperatura de 20 °C a 80 °C, y en caso de que el metal del Grupo 1-3 sea magnesio, la preparación del complejo de magnesio se realiza a una temperatura de 50 °C a 70 °C.

El compuesto de un metal de transición del Grupo 4-6 preferentemente es un compuesto de un metal del Grupo 4. El metal del Grupo 4 preferentemente es titanio, y su compuesto a reaccionar con el complejo de un Grupo 1-3 preferentemente es un haluro.

En una realización adicional de la invención, un compuesto de un metal de transición usado en el proceso también puede contener ligandos orgánicos usados normalmente en la materia conocidos como catalizadores de un solo sitio.

En otra realización adicional de la invención, un compuesto de un metal de transición también se puede seleccionar entre metales del Grupo 5, metales del Grupo 6, compuestos de Cu, Fe, Co, Ni y/o de Pd.

El complejo del metal del Grupo 1-3 preferentemente es un metal del Grupo 2, y más preferentemente un complejo de magnesio. En una realización preferida adicional, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de catalizadores de tipo Ziegler-Natta en forma de partículas que tienen un intervalo de tamaños predeterminado, dicho proceso que comprende: la preparación de una solución de complejo de magnesio mediante la reacción de un compuesto de alcoximagnesio y un donador de electrones o uno de sus precursores en un medio de reacción aromático líquido C₆-C₁₀; la reacción de dicho complejo de magnesio con un compuesto de al menos un metal tetravalente del Grupo 4 a una temperatura superior a 10 °C e inferior a 60 °C para producir una emulsión de una fase dispersada en aceite más densa insoluble en TiCl₄/tolueno que tiene 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; la agitación de la emulsión, opcionalmente, en presencia de un estabilizante de emulsión, para mantener las partículas de dicha fase dispersada dentro de un intervalo de tamaños promedio de 5 a 200 µm, y la solidificación de dichas partículas de la fase dispersada por calentamiento.

Dichas fases dispersa y dispersada en la primera realización de la invención por tanto son distinguibles 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 ella. Una solución adecuada para establecer este criterio sería aquella que tenga una relación molar de tolueno de 0,1 a 0,3. También se pueden distinguir por el hecho de que la mayor preponderancia del Mg proporcionado (en forma de complejo) para la reacción con el compuesto metálico del Grupo 4 está presente en la fase dispersada, como revela la comparación de las respectivas relaciones molares del metal del Grupo 4/Mg.

En efecto, por tanto, prácticamente la totalidad del producto de reacción del complejo de Mg con el metal del Grupo 4 –que es el precursor del componente catalítico definitivo– se convierte en parte de la fase dispersada, y pasa a través de las etapas de procesamiento posteriores hasta la forma particulada seca final. La fase dispersa, que aún contiene una cantidad útil de metal del Grupo 4, se puede volver a procesar para la recuperación de ese metal.

La producción de un producto de reacción en dos fases, en lugar de una sola fase (como en la técnica anterior) se promueve al realizar la reacción del complejo de Mg/compuesto metálico del Grupo 4 a baja temperatura, específicamente por encima de 10 °C pero por debajo de 60 °C, preferentemente por encima de 20 °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 reacción en forma de emulsión mediante agitación, preferentemente en presencia de un estabilizante de emulsión.

La morfología se conserva durante el calentamiento para solidificar las partículas, y naturalmente durante las etapas finales de lavado y secado. En contraste, es difícil, al punto que es imposible, conseguir dicha morfología mediante precipitación, debido a la falta de control fundamental de la nucleación y crecimiento, y el gran número de variables que afectan a estos acontecimientos.

El donador de electrones preferentemente es un éster de ácido carboxílico aromático, siendo un éster particularmente favorecido el ftalato de dioctilo. El donador de electrones se puede formar de forma conveniente *in situ* mediante la reacción de un precursor de cloruro de ácido carboxílico aromático con un alcohol C₂-C₁₆ y/o un diol. El medio de reacción líquido preferentemente comprende tolueno.

Se ha comprobado que los mejores resultados se obtienen cuando la relación molar de metal del Grupo 4/Mg del aceite más denso es de 1 a 5, preferentemente de 2 a 4, y la del aceite de la fase dispersa es de 55 a 65. En general, la relación molar del metal del Grupo 4/Mg en el aceite de la fase dispersa a la del aceite más denso es de al menos 10.

La solidificación de las gotitas de la fase dispersada mediante calentamiento de forma conveniente se realiza a una temperatura de 70-150 °C, normalmente a 90-110 °C. La preparación del complejo de magnesio se puede realizar a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, prefiriéndose de 20 a 80 °C, siendo lo más preferido de 50 a 70 °C.

Los reactivos se pueden añadir al medio de reacción aromático en cualquier orden. No obstante, se prefiere que en una primera etapa, el compuesto de alcoximagnesio se haga reaccionar con un precursor de haluro de ácido carboxílico del donador de electrones para formar un intermedio; y en una segunda etapa, el producto obtenido se hace reaccionar posteriormente con el metal del Grupo 4. El compuesto de magnesio preferentemente contiene entre 1 y 20 átomos de carbono por grupo alcoxi, y el ácido carboxílico debe contener al menos 8 átomos de carbono.

La reacción del compuesto de magnesio, el haluro de ácido carboxílico y el alcohol polihídrico prosigue de forma satisfactoria a temperaturas en el intervalo de 20 a 80 °C, preferentemente de 50 a 70 °C. El producto de esa reacción, el "complejo de Mg", no obstante se hace reaccionar con el compuesto metálico del Grupo 4 a una temperatura inferior, al contrario que en la práctica previa, para provocar la formación de un producto de aceite en aceite de dos fases.

El uso de un medio aromático para la preparación del complejo de Mg contribuye a una morfología del producto consistente y a una mayor densidad aparente. La densidad aparente y la morfología del catalizador tienen correlación con la densidad aparente y la morfología del producto, el denominado "efecto réplica".

El método de la invención reduce drásticamente los volúmenes de disolvente a manejar y así mejora la rentabilidad del proceso.

El medio líquido usado como disolvente puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferentemente aromáticos, y más preferentemente se seleccionan entre hidrocarburos tales como bencenos sustituidos y no sustituidos, preferentemente entre bencenos alquilados, incluso más preferentemente entre tolueno y xilenos, y lo más preferentemente tolueno. La relación molar de dicho medio aromático a magnesio preferentemente es inferior a 10, por ejemplo, entre 4 y 10, preferentemente entre 5 y 9.

El producto particulado recuperado se lava al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, lo más preferentemente al menos tres veces con un hidrocarburo, que preferentemente se selecciona entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferentemente con tolueno, en particular con tolueno caliente (por ejemplo, a 90 °C), que podría incluir una pequeña cantidad, preferentemente un bajo porcentaje en volumen, tal como el 5 % en volumen aproximadamente de TiCl_2 en el mismo. De forma ventajosa se realiza un lavado adicional con heptano, lo más preferentemente con heptano caliente (por ejemplo, a 90 °C), e incluso un lavado adicional con pentano. La etapa de lavado normalmente incluye varias subetapas. Una secuencia de lavado favorecida es, por ejemplo, un lavado con tolueno a 90 °C, dos lavados con heptano a 90 °C y uno o dos lavados con pentano a temperatura ambiente.

El lavado se puede optimizar para dar un catalizador con propiedades nuevas y deseables. Por último, el componente catalítico lavado se seca, tal como mediante evaporación o arrastre con nitrógeno.

El grupo de compuestos de alcoximagnesio preferentemente se selecciona del grupo constituido 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 constituido por dialquilmagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, haluros de alquilmagnesio y dihaluros de magnesio.

Los alcoholes monohídricos adecuados para la preparación del compuesto de magnesio son alquil $\text{C}_4\text{-C}_{12}\text{-OH}$, en particular 2-etil-1-hexanol.

De forma preferente, esencialmente todo el éster del ácido carboxílico aromático es un producto de reacción de un haluro de ácido carboxílico, preferentemente un dihaluro de ácido dicarboxílico, más preferentemente un dihaluro de ácido α,β -dicarboxílico, lo más preferentemente dicloruro del ácido ftálico, con el alcohol monohídrico.

El compuesto metálico tetravalente del Grupo 4 que contiene un halógeno preferentemente es un tetrahaluro de titanio, en particular tetracloruro de titanio.

Las condiciones de reacción usadas en el proceso reivindicado se pueden modificar según los reactivos y agentes utilizados.

Además de tetracloruro de titanio, también se pueden usar otros agentes de cloración de una forma conocida en la técnica, tales como hidrocarburos clorados o silanos clorados.

5 Segunda realización

Como se ha explicado anteriormente para la segunda realización, dicho al menos un compuesto del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC), opcionalmente prerreaccionado con un compuesto donador interno, se hace reaccionar con un compuesto seleccionado entre al menos un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), un compuesto de un actínido o lantánido para formar un producto de reacción, que a continuación se mezcla con un disolvente orgánico inerte, dicho disolvente que es inmiscible con el producto de reacción e inerte con respecto al compuesto y dicho disolvente que forma la fase continua de la emulsión.

15 Fase dispersada

La solución dispersada en el disolvente inmiscible puede ser cualquier solución preparada a partir de los compuestos que forman los componentes catalíticos, siempre que se encuentre en forma de líquido cuando está dispersada en la fase continua. Por dicho término "solución" en el presente documento se entiende que incluye de forma amplia cualquier "solución" preparada al disolver los compuestos (a) en uno de dichos compuestos en forma líquida, o (b) en un disolvente inerte, así como "soluciones" preparadas a partir de (c) fundidos de dichos compuestos; como se describe en el presente documento a continuación.

La expresión "la fase continua es inerte con respecto a dichos compuestos" significa en el presente documento que la fase continua es químicamente inerte con respecto a las reacciones de solidificación del componente catalítico que se producen en las gotitas, es decir, no se producen reacciones de solidificación significativas del componente catalítico entre el contenido de la fase continua y el contenido de la fase dispersada. Así, las partículas sólidas del catalizador se forman en las gotitas a partir de los compuestos que se originan a partir de la fase dispersada (es decir, se proporcionan a la emulsión en una solución dispersada en la fase continua).

En el caso de un disolvente inerte, se puede usar cualquier disolvente adecuado que disuelva dichos compuestos, preferentemente, un disolvente orgánico, tal como un hidrocarburo alifático o aromático, por ejemplo, pentano, hexano, heptano, tolueno, benceno, etc. También se puede usar una mezcla de disolventes, siempre que dicha mezcla disuelva los compuestos y sea inmiscible con la fase continua al menos durante la etapa de formación de la emulsión.

35 Fase continua

El disolvente usado para formar la fase continua se selecciona, como se ha indicado anteriormente, para que sea inerte e inmiscible al menos en las condiciones (por ejemplo, de temperatura) usadas durante la etapa de dispersión. Dicho disolvente también puede ser una mezcla de uno o más disolventes.

Por otra parte, el disolvente se selecciona de forma que los compuestos y sus posibles intermedios que forman los componentes catalíticos que solidifican, así como el catalizador solidificado, sean prácticamente insolubles o muy poco solubles en la fase continua.

En una realización preferida de la invención, dicho disolvente que forma la fase continua es un disolvente inerte que incluye disolventes orgánicos halogenados, en particular disolventes orgánicos clorados, preferentemente disolventes orgánicos perfluorados, por ejemplo, hidrocarburos perfluorados y sus derivados funcionalizados, tales como octadecafluorooctano y éteres perfluorados, prefiriéndose en particular el octadecafluorooctano.

50 Etapa de solidificación

La solidificación de los compuestos catalíticos en las gotitas dispersadas se puede realizar de diversas formas, por ejemplo, provocando o acelerando la formación de dicho catalizador que forma los productos de reacción de los compuestos presentes en las gotitas. Esto se puede realizar, dependiendo de los compuestos usados y/o de la velocidad de solidificación deseada, con o sin cambio en la temperatura del sistema.

En caso de que todos los compuestos de reacción ya estén presentes en las gotitas dispersadas, la velocidad de las reacciones de solidificación que se producen en dichas gotitas se puede acelerar al incrementar la temperatura de la fase dispersada en el sistema en emulsión.

En una realización adicional, las reacciones de solidificación de los compuestos se inician después de la formación del sistema en emulsión. Por consiguiente, en primer lugar se dispersa una solución de uno o más compuestos de partida de un componente catalítico en el disolvente inerte e inmiscible, y a continuación, se añaden el resto de los compuestos de partida a dicha primera fase dispersada para comenzar las reacciones de solidificación en la misma. De nuevo, se puede usar el calentamiento o enfriamiento durante o después de dichas adiciones.

De manera alternativa, la solidificación se puede realizar eliminando el disolvente de las gotitas o, en el caso de un catalizador líquido fundido, enfriando el sistema.

5 La solidificación también se puede controlar mediante el tiempo de reacción.

Por otra parte, la solidificación se puede realizar durante la etapa de dispersión (formación de gotitas) o después de que se haya formado el sistema en emulsión, opcionalmente, mientras se calienta o se enfría el sistema.

10 Si se desea, el sistema en emulsión se puede someter a un cambio de temperatura muy rápido para provocar una solidificación rápida/inmediata (por ejemplo, de 0,1 a 10 segundos, tal como en pocos segundos) en el sistema dispersado.

15 El cambio de temperatura adecuado, es decir, un incremento o una reducción en la temperatura de un sistema en emulsión, necesario para la velocidad de solidificación deseada de los componentes no se puede limitar a cualquier intervalo específico, sino que naturalmente depende del sistema en emulsión, es decir, de los compuestos usados y de sus concentraciones/relaciones, y se selecciona en consecuencia. También es evidente que se puede usar cualquier técnica que proporcione un efecto de calentamiento o enfriamiento suficiente al sistema dispersado para provocar la solidificación deseada.

20 En una realización, el tratamiento térmico se realiza llevando el sistema en emulsión, por ejemplo, dispersando, tal como por pulverización o preferentemente por sifón, a un medio de recepción inerte. La temperatura del sistema de recepción puede ser significativamente superior a la de la emulsión para provocar una solidificación instantánea del producto de reacción en las gotitas. Se puede usar una diferencia de temperatura de, por ejemplo, 10 a 100 °C, o de 20 °C a 90 °C, tal como de 50 a 80 °C, por ejemplo, de 70 a 80 °C. El medio de recepción puede ser gaseoso, por ejemplo, aire, o un líquido, preferentemente un disolvente, y de forma conveniente es el mismo que el utilizado como fase continua en la formación de la emulsión. Así, por ejemplo, se puede usar un hidrocarburo perfluorado como se ha definido anteriormente o una de sus mezclas con otros disolventes, por ejemplo, con un hidrocarburo alifático o aromático como se ha definido anteriormente. Preferentemente, el medio de recepción se mezcla durante la etapa de sifón. En la técnica se conocen técnicas de sifón.

Las partículas catalíticas solidificadas se pueden someter a etapas de lavado.

35 En una realización preferida de la invención el catalizador se prepara mediante la puesta en contacto de un compuesto de dihidrocarbilo magnesio, por ejemplo, dialquilmagnesio, tal como butiloctil-Mg (BOMAG), con un alcohol R_1OH , en la que R_1 es como se ha definido anteriormente, por ejemplo, 2-etil-1-hexanol (EHA). A esta solución a continuación se le añade compuesto de aluminio de fórmula $Al(R_1)_xX_{3-x}$, en la que R_1 , X y x son como se ha definido anteriormente, preferentemente haluro de alquil Al, tal como $EtAlCl_2$, y/o un compuesto de titanio, tal como $TiCl_4$. En caso de que los compuestos de Al y Ti se añadan al complejo de Mg- R_1OH , entonces preferentemente se añade primero el compuesto de Al. La solución puede contener disolventes adicionales como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, un disolvente alifático o aromático, tal como n-heptano. Dicha solución se puede formar a un intervalo de temperaturas entre temperatura ambiente y 100 °C, por ejemplo, de 40 a 80 °C, tal como de 50 a 70 °C, por ejemplo, a 60 °C. Si se añade $TiCl_4$ a la solución, esto preferentemente se realiza a o por debajo de temperatura ambiente. La solución obtenida a continuación se dispersa, por ejemplo, mediante mezcla, en un disolvente inmiscible, por ejemplo, en un hidrocarburo perfluorado como se ha definido anteriormente. La mezcla se realiza convenientemente a temperatura ambiente, pero, por ejemplo, también se pueden usar temperaturas inferiores o elevadas. La solidificación se puede realizar modificando rápidamente la temperatura de dicho sistema en emulsión, por ejemplo, mediante sifón de la emulsión en un medio de recepción como se ha desvelado anteriormente.

50 En una realización adicional, un alquilmagnesio se hace reaccionar con R_1OH como se ha definido anteriormente y, opcionalmente, con un compuesto de aluminio, tal como un haluro de alquil aluminio, por ejemplo, $EtAlCl_2$, para formar una primera solución, que se dispersa en un disolvente inerte, tal como un hidrocarburo perfluorado como se ha definido anteriormente. A la fase dispersada obtenida, a continuación se le añade por separado una solución de $TiCl_4$ para provocar la solidificación del componente catalítico formado de esta manera. El sistema en emulsión se puede calentar durante y/o después de la adición de $TiCl_4$. En la formación de dichas soluciones también se pueden usar disolventes inertes adicionales como se ha definido anteriormente. Por otra parte, se puede modificar el orden de dispersión de la primera solución y de la solución de $TiCl_4$.

60 En general, en las partículas catalíticas sólidas finales, la relación molar de Mg:Ti puede ser, por ejemplo, entre 10:1 y 1:10, preferentemente entre 5:1 y 1:1. La relación molar de Ti:Al puede ser, por ejemplo, de 10:1 a 1:2, por ejemplo, de 3:1 a 1:1. Por otra parte, una relación molar adecuada de Mg: R_1OH se encuentra entre 1:1 y 1:4, preferentemente entre 1:1,5 y 1:3.

65 Los componentes catalíticos de acuerdo con las realizaciones de la invención se pueden usar en procesos para la polimerización de olefinas. Dichos procesos de polimerización se pueden realizar como se ilustra a continuación.

Proceso de polimerización

Como se ha mencionado anteriormente, las partículas catalíticas de la invención se pueden usar tal cual o junto con un cocatalizador y/o un donador de electrones aparte, como un catalizador de Ziegler-Natta para la (co)polimerización de una olefina de forma conocida en la técnica. También es posible combinar dicho catalizador con uno o más catalizadores de ZN y/o no de ZN distintos.

La olefina a polimerizar que usa el sistema catalítico de la invención puede ser cualquier olefina polimerizable en una polimerización de coordinación que incluye una α -olefina sola o en forma de mezcla con uno o más comonómeros. Las olefinas preferibles son etileno o propeno, o una mezcla de etileno o propeno con una o más α -olefinas. Los comonómeros preferibles son olefinas C_2 - C_{12} , preferentemente olefinas C_4 - C_{10} , tales como 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, así como dieno, tal como butadieno, 1,7-octadieno y 1,4-hexadieno, u olefinas cíclicas, tales como norborneno, y cualquiera de sus mezclas.

Se contemplan en particular el polietileno y cualquiera de sus copolímeros, al igual que los homopolímeros de polipropileno y cualquiera de sus copolímeros.

La polimerización se puede realizar en uno o más, por ejemplo, uno, dos o tres reactores de polimerización, usando técnicas de polimerización convencionales, en particular polimerización en fase gaseosa, en fase en solución, en suspensión o polimerización en masa. La polimerización puede ser un proceso de polimerización continuo o discontinuo. En general se prefiere una combinación de un reactor en suspensión (o en masa) y al menos un reactor en fase gaseosa, en particular con la operación en fase gaseosa que tiene lugar la última.

Para los reactores en suspensión, la temperatura de reacción en general se encuentra en el intervalo de 40 a 110 °C (por ejemplo, 60-110 °C), la presión del reactor en general se encuentra en el intervalo de 5 a 80 hPa (por ejemplo, 50-60 hPa), y el tiempo de residencia en general se encuentra en el intervalo del 0,3 a 5 horas (por ejemplo, de 0,5 a 2 horas). El diluyente usado en general será un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100 °C. En dichos reactores, la polimerización se puede realizar, si así se desea, en condiciones supercríticas.

Para los reactores en fase gaseosa, la temperatura de reacción usada en general se encuentra en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo, de 70 a 110 °C), la presión del reactor en general se encuentra en el intervalo de 10 a 25 hPa, y el tiempo de residencia en general será de 1 a 8 horas.

En general, la cantidad de catalizador usado dependerá de la naturaleza del catalizador, los tipos de reactores y las condiciones y propiedades deseadas para el producto polimérico. Se pueden usar cantidades de catalizador convencionales, tales como las descritas en las publicaciones mencionadas en el presente documento.

Con el método de la invención se obtiene un sistema catalítico con una buena morfología y el catalizador presenta una alta actividad catalítica. La morfología tiene correlación con la morfología del producto, el denominado "efecto réplica". Así, el catalizador da lugar a un polímero que también tiene propiedades ventajosas, por ejemplo, alta densidad aparente.

Algunas realizaciones preferidas de la invención se describen, a modo de ilustración, en los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración de la invención. Todos los materiales de partida y disolventes usados están disponibles en el mercado:

(C_4H_9)_{1,5}Mg(C_8H_{17})_{0,5} en solución de heptano al 20 % en peso: suministrado por Crompton, Alemania (BOMAG);
[Mg(Bu)_{1,5}(Oct)_{0,5}] en solución de tolueno al 20 % en peso: suministrado por Crompton, Alemania (BOMAG-A);
EtAlCl₂ en solución de tolueno al 18,5 % en peso: Crompton, Alemania (EADC); trietilaluminio en solución de heptano al 10 % en peso (TEA-10) o en solución de heptano al 20 % en peso (TEA-20): Crompton, Alemania;
TiCl₄: Aldrich, Alemania; octadecafluorooctano: P&M Scientific Industrial Association, Rusia.

Los Ejemplos 1 y 2 se han realizado de acuerdo con la primera y segunda realizaciones de la invención anteriores, respectivamente. El MFR se determinó de acuerdo con la norma ISO 1133 usando una carga de 190 °C como subíndice. FRR significa MFR₂₁:MFR₂. La distribución del tamaño de partículas se analizó mediante Coulter.

Ejemplo 1

Catalizador

Se preparó una solución de complejo de magnesio añadiendo lentamente durante un periodo de 40 minutos con agitación 110 ml de BOMAG-A a 38,9 ml de 2-etilhexanol que se había enfriado a 5 °C en un reactor de vidrio de 300 ml. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 15 °C. A continuación se incrementó la temperatura hasta 60 °C y se mantuvo a este nivel durante 30 minutos con agitación, tiempo tras el cual la reacción se había completado. A continuación se añadieron 6,4 ml de cloruro de ftaloilo durante un periodo de 11 minutos. El contenido del reactor se agitó a 60 °C durante 20 minutos, se añadieron 12,9 ml de 1-clorobutano, y se prosiguió con la agitación durante otros 15 minutos a 60 °C. La solución resultante de complejo amarillento estable de Mg se enfrió a temperatura ambiente.

19,5 ml de TiCl_4 , 5 ml de heptano y 28,7 ml de la solución del complejo de Mg preparado anteriormente se hicieron reaccionar a 25 °C en un reactor de vidrio de 300 ml. Después de 5 minutos, la reacción se había completado y se había formado una emulsión de color rojo oscuro. La temperatura se incrementó hasta 50 °C, se añadieron 2 ml de Viscoplex 1-254 (nombre comercial) (40-94 % de polímero acrílico en aceite base), y el contenido del reactor se agitó durante 30 minutos. La emulsión estabilizada resultante a continuación se calentó a 90 °C, con agitación, durante 10 minutos para solidificar las partículas que forman la fase dispersada. Después de decantar y someter los sólidos (2,6 g) a sifón se realizó el lavado con:

1. 100 ml de tolueno a 90 °C durante 30 minutos;
2. 60 ml de heptano, a 90 °C durante 20 minutos;
3. 60 ml de heptano, a 35 °C durante 10 minutos,
4. 60 ml de pentano, a 30 °C durante 5 minutos; y
5. 60 ml de pentano, a 30 °C durante 5 minutos.

Los sólidos se secaron a 60 °C por purga de nitrógeno. Se estableció que las partículas eran de forma perfectamente esférica mediante examen microscópico. El Coulter PSD se muestra en la Figura 1.

La composición y la morfología de los productos del Ejemplo 1 se resumen en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	Ti%	Mg%	Dop%*	Coulter 10 % μm	Coulter 50 % μm	Coulter 90 % μm
1	3,3	12,6	27,5	41,6	28	11,7
* Ftalato de dioctilo (donador interno de electrones)						
** Medido con Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio						

Polimerización de prueba

0,9 ml de trietilaluminio (TEA) (cocatalizador), 0,12 ml de ciclohexilmetil dimetoxisilano (CMMS) como donador externo y 30 ml de n-pentano se mezclaron y se dejaron reaccionar durante 5 minutos. A continuación la mitad de la mezcla se añadió a un reactor de polimerización y la otra mitad se mezcló con 20 mg de los componentes preparados anteriormente. Después de 5 minutos más, la mezcla del componente de TEA/donador/n-pentano se añadió al reactor. La relación molar de Al/Ti del catalizador de polimerización resultante era de 250 mol/mol y la relación molar de Al/CMMS era de 10 mol/mol.

Se realizó una polimerización en masa de propileno en un reactor de tanque agitado 51.

Se introdujeron 70 mmol de hidrógeno y 1400 g de propileno en el reactor y la temperatura se incrementó en 15 minutos hasta una temperatura de polimerización de 70 °C. El tiempo de polimerización a 70 °C fue de 60 minutos, tras los cuales el polímero formado se extrajo del reactor. Los resultados de las evaluaciones de la polimerización se resumen en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo	Actividad kg PP/g Cat	MFR ¹ g/10 min	XS ² %	BD ³ g/ml	% partículas <0,1mm
1	24,1	5,5	1,7	0,45	0
1 ISO 1133, 2,16 kg de carga a 230°C					
2 fracción soluble en xileno de producto a 25 °C					
3 densidad aparente del polímero (ASTM D 1895)					

Las partículas de polímero eran esféricas, con una distribución de tamaño notablemente estrecha: más del 75 % del producto tenía un diámetro de partícula de 0,5-1,00 mm.

Ejemplo comparativo 1

En un ensayo comparativo, se han comparado el área superficial y las actividades catalíticas de un catalizador preparado de acuerdo con la invención y un catalizador de acuerdo con el estado de la técnica.

El catalizador de la invención se preparó como en el Ejemplo 1 que tiene una composición final de Dop = 26,30 %, Ti = 3,6 %, Mg = 12,6 %. El área superficial (medida por un método de BET convencional usando N₂) era demasiado baja para poderse determinar mediante BET.

El catalizador comparativo que contiene Dop = 15,0 %, Ti = 3,6 %, Mg = 8,4 % se preparó mediante la formación de un producto de reacción de 90 ml de BOMAG-A, 31,8 ml de 2-etilhexanol y 4,0 ml de cloruro de 1,2-ftaloilo de acuerdo con Ejemplo 1. A continuación, se añadieron 2,0 g de sílice de 20 µm (Crosfield, ES747 JR) en 19,5 ml de TiCl₄ a 32 g del complejo anterior, la temperatura se incrementó hasta 90 °C durante 30 min y se mantuvo ahí otros 30 min. El producto se aisló, se lavó y se secó. El área superficial se midió mediante BET: 155 m²/g.

Las polimerizaciones se realizaron como en el Ejemplo 1: Se ha demostrado que la actividad del catalizador de la invención, 29,0 kg de PP/(g de cat x hora) se encontraba en el mismo intervalo que la del catalizador comparativo sobre un soporte preparado en el Ejemplo comparativo.

Ejemplo 2

Catalizador

En una botella con septo de 20 ml se añadieron 1,2 ml (1,05 mmol) de BOMAG a temperatura ambiente en condiciones inertes. A continuación se añadieron 0,328 ml (2,10 mmol) de 2-etil-hexanol y los componentes se dejaron reaccionar a 60 °C durante 30 min mientras se mezclaba con un agitador magnético. Después de esto la solución se enfrió a temperatura ambiente, se añadieron 0,745 ml (1,05 mmol) de EADC y la mezcla obtenida se mezcló a 60 °C durante 30 min. Después de esto la solución se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 0,115 ml (1,05 mmol) de TiCl₄. La solución obtenida se dispersó mediante mezcla (105 rpm) en 4,0 ml de octadecafluorooctano para crear una emulsión.

En otro reactor de vidrio de 150 ml se introdujeron 32 ml de octadecafluorooctano en condiciones inertes junto con 11 ml de heptano. La mezcla disolvente se agitó con una hélice (velocidad de mezcla de 300 rpm). La temperatura se incrementó hasta 90-95 °C. La solidificación se realizó mediante sifón de la emulsión del complejo catalítico en pequeñas porciones, durante 10 min en la solución de recepción caliente. Después del sifón, se dejó que las gotitas se estabilizasen en el recipiente de recepción durante 15 min. Después de esto, la solución de recepción se enfrió, se eliminó el octadecafluorooctano mediante sifón, y el catalizador se lavó dos veces con porciones de 30 ml de n-heptano. La morfología era buena en el material catalítico resultante, mostrando partículas esféricas con un tamaño de partícula promedio de 70 µm.

Composición del catalizador: Mg 6,99 % en peso, Ti 7,42 % en peso. La relación molar añadida de Mg:Ti:Al había sido de 1:1:1 y el complejo catalítico obtenido de la invención muestra una relación molar de Mg:Ti:Al de 1,9:1:0,3. En la Figura 2 se ilustran partículas esféricas con una superficie lisa.

Polimerizaciones de prueba

El catalizador se sometió a ensayo en una homopolimerización de eteno. Se utilizaron dos condiciones de polimerización diferentes para producir tanto un material de un índice de fluidez molecular alto como bajo (HMFR y LMFR). 5 hPa de presión de H₂ correspondían a condiciones de polimerización LMFR, y 17,5 hPa a condiciones HMFR. Se usó TEA-10 como cocatalizador. Se usó una relación molar de Al/Ti de 15 en las homopolimerizaciones (0,9-1,5 ml de TEA).

Se introdujeron 1800 ml (1,127 kg, 15,6 moles) de pentano en un reactor autoclave 31 y la temperatura se ajustó a 90 °C. Se añadieron 30 mg aproximadamente de catalizador a un recipiente de alimentación junto con 10 ml (6,3 g, 87 mmol) de pentano. El co-catalizador se añadió a otro recipiente de alimentación. El cocatalizador se dejó entrar primero en el reactor y, posteriormente, el catalizador. Se conectó un recipiente de alimentación adicional para proporcionar los 5 y 17,5 hPa de presión de H₂ (110-390 mmol). La polimerización se inició mediante la introducción de H₂ junto con el monómero de eteno. Se mantuvo una presión total de 13,7 hPa mediante la alimentación de eteno durante toda la polimerización. La polimerización se llevó a cabo durante 1 h a 90 °C. La polimerización se detuvo purgando el monómero y el pentano.

Para su comparación se realizó el ensayo de polimerización anterior, pero usando un catalizador en soporte de sílice como catalizador de referencia preparado de acuerdo con la patente EP 688 794 de Borealis, Ejemplo 3, excepto por que se usaron partículas de sílice con un tamaño promedio de partícula de 20 µm (suministrado por Grace).

Resultados de la polimerización obtenida usando el catalizador y catalizador de referencia

Tabla 1. Resultados de la polimerización en condiciones LMFR y HMFR		
Unidad/ Catalizador	Catalizador	Catalizador de referencia
Actividad LMFR, kg PE/g cat,h	14,60	4,6
MFR ₂	1,0	0,52

ES 2 545 763 T3

Unidad/ Catalizador	Catalizador	Catalizador de referencia
MFR ₅	3,1	
MFR ₂₁	31,4	22,0
FRR (21/2)	31,4	42,0
FRR (21/5)	10,1	
Actividad HMFR, kg PE/g cat,h	5,17	2,33
MFR ₂	66	72

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas en forma de partículas solidificadas, dichas partículas que tienen forma esférica, una distribución de tamaños de partícula predeterminada en un intervalo de tamaños promedio de 1 a 500 μm y un área superficial inferior a 20 m^2/g medida mediante el método de BET, en el que los sitios catalíticamente activos están distribuidos a lo largo de las partículas, dichas partículas que se pueden obtener mediante un proceso que comprende las etapas de
 - (a) puesta en contacto de al menos un compuesto del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC) con al menos un compuesto seleccionado entre
 - (i) un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), o
 - (ii) un compuesto de un actínido o lantánido para formar un producto de reacción;
 - (b) la preparación de una emulsión a partir del producto de reacción de a) y un medio líquido en cuya emulsión el producto de a) forma las gotitas de la fase dispersada; y
 - (c) la solidificación de las gotitas de la fase dispersada para formar las partículas solidificadas, y opcionalmente
 - (d) la recuperación de dichas partículas catalíticas solidificadas.
2. El catalizador de Ziegler-Natta de acuerdo con la reivindicación 1, dicho catalizador que tiene una actividad catalítica superior a 10 kg de polímero por gramo de catalizador y hora.
3. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, dichas partículas que se pueden obtener mediante un proceso en el que en la etapa de puesta en contacto a) se usa un compuesto de Mg como dicho compuesto del Grupo 2 de la Tabla Periódica (IUPAC).
4. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con la reivindicación 3, dichas partículas que se pueden obtener mediante el proceso en el que en la etapa de contacto a), dicho compuesto de Mg es un compuesto de alquilmagnesio, opcionalmente prerreaccionado con un alcohol de fórmula R_1OH , en la que R_1 es un grupo hidrocarbilo C_{1-20} lineal o ramificado.
5. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, dichas partículas que se pueden obtener mediante el proceso en el que en la etapa de contacto a), se usa un compuesto tetravalente de Ti como dicho compuesto del Grupo 4 de la Tabla Periódica (IUPAC).
6. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, dichas partículas que se pueden obtener mediante el proceso en el que en la etapa de contacto a), un compuesto del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC) se pone en contacto con un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC) y al menos un compuesto adicional seleccionado entre un donador de electrones y/o un compuesto de aluminio.
7. El catalizador que comprende un compuesto catalítico en forma de partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, dichas partículas que se pueden obtener mediante el proceso en el que en la etapa de contacto a), un compuesto del Grupo 2 se pone en contacto con un compuesto del Grupo 4 de la Tabla Periódica (IUPAC), y, opcionalmente, con (c) un componente catalítico adicional que forma un compuesto seleccionado entre compuestos de aluminio y donadores externos.
8. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, dichas partículas que se pueden obtener mediante un proceso, en el que la emulsión se estabiliza mediante la adición a la emulsión en formación de un agente de estabilización de la emulsión.
9. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, dichas partículas que se pueden obtener mediante el proceso, en el que se añade un agente que minimiza las turbulencias (AMT) a la mezcla de reacción antes de solidificar las gotitas de la fase dispersada, dicho AMT que es inerte y soluble en la mezcla de reacción en las condiciones de reacción.
10. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, dichas partículas que se pueden obtener mediante el proceso en el que la solidificación se realiza sometiendo la emulsión formada a un cambio de temperatura.
11. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, dichas partículas que se pueden obtener mediante el proceso en el que la emulsión formada se dispersa adicionalmente en un medio de recepción inerte con una temperatura diferente para provocar una solidificación rápida del componente catalítico disperso.

- 5 12. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, dichas partículas que se pueden obtener mediante el proceso en el que la etapa de contacto a) se realiza en un medio líquido inerte orgánico que se selecciona entre un alcano o alqueno lineal o cíclico, un hidrocarburo aromático y/o un hidrocarburo que contiene un halógeno, o sus mezclas.
- 10 13. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, dichas partículas que se pueden obtener mediante el proceso en el que en la etapa de contacto a), dicho compuesto del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC) se usa en forma prerreaccionada que se puede obtener mediante su reacción con un donador de electrones o uno de sus precursores en un medio líquido orgánico inerte, y la adición de dicho compuesto prerreaccionado del Grupo 1 a 3 en dicho medio líquido orgánico inerte a dicho compuesto seleccionado entre un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), o un compuesto de un actínido o lantánido para formar un producto de reacción.
- 15 14. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, dichas partículas que se pueden obtener mediante el proceso en el que el producto de a) se dispersa en un medio líquido orgánico inerte, dicho medio líquido que es inmiscible con el producto e inerte con respecto a los compuestos y dicho medio líquido que forma la fase continua de la emulsión.
- 20 15. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el medio líquido se selecciona entre un hidrocarburo fluorado o uno de sus derivados funcionalizados, o sus mezclas.
- 25 16. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el medio líquido es un hidrocarburo perfluorado.
- 30 17. El catalizador que comprende un componente catalítico en forma de partículas como en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 y al menos un compuesto adicional seleccionado entre un cocatalizador y un donador externo.
- 35 18. Proceso para la preparación de un catalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas que comprende un componente catalítico en forma de partículas solidificadas en las que los sitios catalíticamente activos están distribuidos a lo largo de las partículas, dichas partículas que tienen una distribución de tamaños de partícula predeterminada en un intervalo de tamaños promedio de 1 a 500 μm , una forma esférica y un área superficial inferior a 20 m^2/g medida mediante el método de BET, dicho proceso que comprende las etapas de
- 40 (a) puesta en contacto de al menos un compuesto del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC) con al menos un compuesto seleccionado entre
- (i) un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), o
- (ii) un compuesto de un actínido o lantánido para formar un producto de reacción;
- 45 (b) la preparación de una emulsión a partir del producto de reacción de a) y un medio líquido en cuya emulsión el producto de a) forma las gotitas de la fase dispersada; y
- (c) la solidificación de las gotitas de la fase dispersada para formar las partículas solidificadas, y opcionalmente
- (d) la recuperación de dichas partículas catalíticas solidificadas.
19. Uso de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 en el proceso para la polimerización de olefinas, en particular α -olefinas C_2 a C_{10} , preferentemente propeno o eteno o sus copolímeros.

Figura 1

