

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 864**

51 Int. Cl.:

**C08F 110/06** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2011 E 11196158 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2610270**

54 Título: **Componente de catalizador**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.12.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DENIFL, PETER;  
ABDEL-HADI, EMAD y  
LEINONEN, TIMO**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

ES 2 554 864 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 también se refiere a un proceso para preparar dicho componente. 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, tal(es) 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 sólido basado en Mg, 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. Las partículas de portador sólidas formadas se tratan normalmente con un compuesto de metal de transición y opcionalmente con otros compuestos para formar el catalizador activo.
- 30 **[0006]** 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.
- 35 **[0007]** 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 considerablemente de la estructura de las partículas de soporte, por ejemplo compacidad de las partículas de soporte, porosidad y distribución del tamaño de poro. 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.
- 40 **[0008]** Además, en el polímero final quedará material de soporte en calidad de residuo, el cual podría resultar perjudicial en algunas aplicaciones poliméricas.
- 45 **[0009]** 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 otro u otros compuestos de catalizador, 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.
- 50 **[0010]** Según el documento US 2005/0176900, en primer lugar se hacen reaccionar un compuesto de magnesio, un alcohol, un éter, un surfactante y un silicato alquílico para obtener un soporte de catalizador, el cual a continuación se hace reaccionar adicionalmente con un compuesto de titanio. El componente de catalizador de titanio sólido se obtiene por medio de precipitación. El componente del catalizador comprende además un dador interno, el cual se puede seleccionar de entre una gran variedad de compuestos.
- 55 **[0011]** El documento WO 03/000757 así como el documento WO 03/000754 describen un proceso para la preparación de un componente de catalizador para polimerización de olefinas, que permite la preparación de partículas sólidas de un

5 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. En este proceso, se prepara in situ un dador de electrones interno de tipo ftalato durante la preparación del catalizador de una manera tal y usando productos químicos tales que se forma una emulsión. Gotitas de la fase dispersa de la emulsión forman el componente del catalizador, y la solidificación de las gotitas da como resultado catalizador en partículas sólidas.

10 **[0012]** El documento WO 2004/029112 da a conocer otra modificación del método de emulsión-solidificación que se describe en el documento WO 03/000757 así como WO 03/000754, y se refiere así al proceso de preparación de un componente de catalizador para polimerización de olefinas, en donde el proceso está caracterizado además por que un compuesto alquílico de aluminio, específico, se hace entrar en contacto con el componente de catalizador, posibilitando un cierto grado de aumento de la actividad a temperaturas superiores.

15 **[0013]** El documento EP 0 115 195 A da a conocer un componente de catalizador compuesto por (A) un componente de catalizador de titanio sólido que contiene magnesio, que contiene como ingredientes esenciales, magnesio, titanio, un halógeno y un dador de electrones seleccionado de entre poli-éster o mono-éster cíclico especial, (B) un componente de catalizador de compuesto de organoaluminio, y (C) un componente de catalizador de compuesto de silicio orgánico que tiene un enlace Si-O-C o Si-N-C que es útil en la producción de polímeros de olefina mediante la polimerización de por lo menos una olefina y opcionalmente por lo menos una diolefina.

20 **[0014]** El documento EP 2 415 790 A se refiere a un proceso para preparar un componente de catalizador con metal del Grupo 2/metal de transición para polimerización de olefinas, en forma de particulado, exento de dadores de electrones de ftalato convencionales, y se refiere también a su uso en un proceso para polimerizar olefinas.

25 **[0015]** El documento JP 2010 001420 A da a conocer un componente de catalizador sólido que se obtiene haciendo reaccionar compuesto de magnesio (a) y haluro de titanio tetravalente (b), haciendo entrar en contacto diéster de ácido 1-ciclohexen dicarboxílico (c) con el producto sólido formado y haciendo entrar en contacto además los compuestos (b, c) con el producto sólido formado.

30 **[0016]** Por consiguiente, aunque se ha llevado a cabo mucho trabajo de desarrollo en el campo de los catalizadores Ziegler-Natta, sigue existiendo una necesidad de métodos alternativos o mejorados para producir catalizadores ZN con propiedades deseables.

35 **[0017]** Por lo tanto, resultaría altamente ventajoso si hubiera disponible un proceso para preparar componentes de catalizador sólidos para polimerización de olefinas, que permitiese la formación de dichos componentes de catalizador sólidos de maneras diferentes, tal como por un método de precipitación o emulsión/solidificación, en función de las propiedades deseadas de las partículas del catalizador, es decir, la morfología y/o el tamaño de partícula deseados, con el cual no se forme ningún material de tipo gel durante la preparación del catalizador y con el cual el catalizador producido dé como resultado propiedades deseadas del polímero, como índice de fluidez, contenido de solubles en xileno, etcétera. En caso de que se produzcan polímeros aleatorios de propileno-etileno, la aleatoriedad es una característica esencial que afecta a las propiedades del polímero.

45 **[0018]** Otro aspecto de la presente invención es el deseo de evitar, en la medida de lo posible, el uso de sustancias que se consideran como compuestos potencialmente dañinos en relación con la salud así como en relación con aspectos medioambientales. Una de las clases de sustancias que se han considerado como compuestos potencialmente dañinos es los ftalatos, los cuales se han usado comúnmente como dadores de electrones internos en catalizador de tipo Ziegler-Natta. Aunque la cantidad de estos compuestos de ftalato, utilizados como dadores internos en los catalizadores, en el polímero final, es muy pequeña, sigue siendo deseable encontrar compuestos alternativos para sustituir los compuestos de ftalato y obteniendo al mismo tiempo catalizadores que presenten una buena actividad, y una morfología excelente que dé como resultado las propiedades deseadas del polímero.

50 **[0019]** El uso de dadores que no son de ftalato no es nuevo como tal en los catalizadores ZN. No obstante, dichos dadores se usan principalmente en catalizadores que se preparan sustentando los componentes del catalizador en un portador externo. Con anterioridad se han descrito los inconvenientes de dichos catalizadores.

55 **[0020]** Hasta el momento no ha resultado posible formar una emulsión simplemente cambiando el dador o el precursor del dador, debido a la naturaleza tan sensible de la formación de emulsiones en este método de preparación de catalizadores. Además, el comportamiento de la precipitación se ve afectado de manera significativa por el dador utilizado, afectando a la solubilidad de los compuestos de Mg por la formación de un complejo de Mg.

60 **[0021]** Por lo tanto, para los dos métodos, las condiciones para formar una emulsión respectivamente para precipitación en función del dador escogido no son evidentes para alguien experto en la materia.

[0022] Por consiguiente, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un componente de catalizador que presente una composición química y un tamaño de partícula deseados. Además, el componente de catalizador presenta una morfología deseada.

5 [0023] Por consiguiente, es otro objetivo de la presente invención proporcionar un método para preparar componentes de catalizador sólidos, el cual permita la formación de los componentes del catalizador de maneras diferentes (por ejemplo, método de precipitación o emulsión/solidificación) aunque con un mecanismo común, y el cual no requiera además el uso de ftalatos en calidad de dador de electrones interno, produciendo componentes de catalizador con la composición química, la morfología y el tamaño de partícula deseados, y los cuales sean adecuados para producir  
10 polímeros con las propiedades deseadas del polímero.

[0024] Además, es un objetivo de la invención proporcionar un catalizador según se describe en la presente, para su uso en la polimerización de olefinas.

15 [0025] Sorprendentemente, esos objetivos se pudieron alcanzar con el uso de diésteres de 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato especiales en calidad de dador interno.

[0026] Además, se ha observado sorprendentemente que los catalizadores basados en diésteres de 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato presentan una respuesta mejorada al hidrógeno en comparación con otros catalizadores ZN, especialmente en comparación con catalizadores basados en ftalato, lo cual permite la producción de productos con un MFR mayor y con cantidades de hidrógeno menores que las correspondientes a catalizadores de la técnica anterior.

[0027] Como consecuencia, el proceso es más eficiente en comparación con procesos conocidos.

25 [0028] Además, como ventaja adicional, se ha observado que utilizando el catalizador de la invención o preparado de acuerdo con el proceso de la invención, son obtenibles copolímeros aleatorios de propileno con una menor aleatoriedad en comparación con polímeros producidos con catalizadores correspondientes según se describe en la presente solicitud, aunque, utilizando como dador interno dadores de tipo ftalato. Una aleatoriedad menor es necesaria si se desean polímeros con una mayor rigidez. El grado de aleatoriedad depende de la cantidad de comonomero. Como  
30 ejemplo, para lograr las propiedades deseadas del polímero, como la rigidez, se desea un copolímero, producido con un catalizador de la invención, con una aleatoriedad que sea al menos un 3% inferior a la de copolímeros producidos con un catalizador que utiliza como dador interno dadores de tipo ftalato y con el mismo contenido de comonomeros.

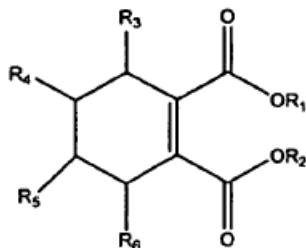
[0029] La aleatoriedad se define de la manera siguiente:

$$\text{Aleatoriedad} = \frac{\text{contenido de etileno aleatorio (-P-E-P-)}}{\text{contenido total de etileno}} \times 100\%$$

#### Descripción de la invención

40 [0030] Por consiguiente, la presente invención proporciona un componente de catalizador sólido según se define en la reivindicación 1. Además, la presente invención proporciona un proceso para preparar un componente de catalizador para polimerización de olefinas según se define en la reivindicación 2.

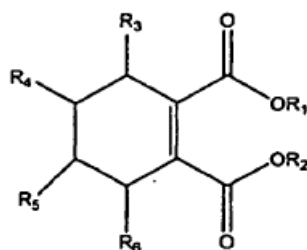
[0031] Por tanto, la presente invención proporciona un componente de catalizador sólido con  
45 a) un contenido de Ti (determinado por Análisis de ICP) en el intervalo del 2,0 al 7,0% en peso  
b) un contenido de Mg (determinado por Análisis de ICP) en el intervalo del 8,0 al 15,0% en peso  
c) un contenido de Al (determinado por Análisis de ICP) en el intervalo del 0,0 al 0,4% en peso  
d) un tamaño medio de partícula (determinado utilizando un Contador Coulter LS200 a 25°C en n-heptano) en el intervalo de 2 a 500  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 5 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 10 a 100  $\mu\text{m}$   
50 e) y un dador interno en el intervalo del 15,0 al 45,0% en peso, seleccionándose el dador interno de entre diésteres 1-ciclohexen-1,2-dicarboxílicos de fórmula (I)



siendo  $R_1$  y  $R_2$  idénticos o diferentes y pudiendo ser  $C_1$ - $C_3$ -alquilo lineal o ramificado,  $C_6$ - $C_{10}$ -arilo o  $C_5$ - $C_{20}$  alquilo lineal, ramificado o cíclico,

y pudiendo ser  $R_3$  a  $R_6$  idénticos o diferentes y pudiendo ser hidrógeno o un  $C_1$ - $C_6$ -alquilo lineal o ramificado o un  $C_6$ - $C_{10}$ -arilo.

- 5 **[0032]** Además, la presente invención proporciona un proceso para preparar un componente de catalizador para polimerización de olefinas en forma de partículas sólidas, que comprende las etapas de
- a) preparar una solución de por lo menos un compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de por lo menos un compuesto de un metal del Grupo 2 con por lo menos un alcohol monohídrico (A) en un medio de reacción líquido orgánico,
- b) adicionar dicha solución a por lo menos un compuesto de un metal de transición y
- 10 c) preparar las partículas sólidas del componente de catalizador,
- en donde, como dador interno, se adiciona un diéster 1-ciclohexen-1,2-dicarboxílico de fórmula (I)



- siendo  $R_1$  y  $R_2$  idénticos o diferentes y pudiendo ser  $C_1$ - $C_3$ -alquilo lineal o ramificado,  $C_6$ - $C_{10}$ -arilo o  $C_5$ - $C_{20}$  alquilo lineal, ramificado o cíclico,
- 15 y pudiendo ser  $R_3$  a  $R_6$  idénticos o diferentes y pudiendo ser hidrógeno o un  $C_1$ - $C_6$ -alquilo lineal o ramificado o un  $C_6$ - $C_{10}$ -arilo,
- o un precursor correspondiente en cualquier etapa anterior a la etapa c) y en donde en el proceso no se usa ningún compuesto de ftalato.

- 20 **[0033]** En las reivindicaciones dependientes así como en la siguiente descripción se describen realizaciones preferidas. Además, la presente invención proporciona catalizadores obtenibles de acuerdo con la presente invención y además el uso de los catalizadores en la polimerización de olefinas.

- 25 **[0034]** La invención se describirá a continuación de forma más detallada, en referencia a las realizaciones preferidas particulares. En todas las realizaciones es esencial que el catalizador sólido se pueda preparar por medio de un sistema (emulsión) bifásico líquido/líquido y un método de solidificación, o bien por un método de precipitación sin la necesidad de utilizar compuestos de ftalato derivando en partículas de catalizador que presenten propiedades físicas deseadas, por ejemplo, especialmente propiedades morfológicas deseadas y/o un tamaño de partícula y una distribución del tamaño de partícula deseados.

- 30 **[0035]** Sorprendentemente, los inventores de la presente invención han observado que, con el modo de preparación de catalizadores de tipo Ziegler-Natta (ZN) por emulsión/solidificación o precipitación, pueden obtenerse partículas de componentes de catalizador que presentan, en realizaciones, una morfología y/o un tamaño de partícula y/o una distribución de tamaño de partícula deseados, y las cuales son adecuadas para su uso en la polimerización de olefinas, en particular para la polimerización de propileno, aunque sin requerir el uso de ftalatos. Además, la composición química de los catalizadores de la invención difiere con respecto a la correspondiente de la técnica anterior más próxima. De acuerdo con el efecto réplica, las partículas de polímero producidas utilizando el catalizador de la invención también presentan propiedades morfológicas deseadas.

- 40 **[0036]** La preparación del catalizador de la invención se basa en un sistema bifásico líquido/líquido (método de emulsión/solidificación) o en un método de precipitación donde no son necesarios materiales portadores externos a parte, tales como sílice o  $MgCl_2$ , para obtener partículas de catalizador sólidas.

- 45 **[0037]** Este proceso de preparación de partículas de catalizador sólidas se caracteriza en particular por que la formación del componente de catalizador comprende el uso de por lo menos un compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y por lo menos un alcohol monohídrico (A), y se caracteriza además por que en la preparación del catalizador se usan, en calidad de dador de electrones interno, diésteres 1-ciclohexen-1,2-dicarboxílicos no ftálicos como tales o formados in situ.

- 50 **[0038]** Según una de las realizaciones, el compuesto alcoxi (Ax) es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) o un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y una mezcla de alcohol monohídrico (A) con otro alcohol (B) que comprende, además de la fracción hidroxilo, por lo menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente de una fracción hidroxilo.

5 **[0039]** Según otra realización, además del por lo menos un compuesto alcoxi (Ax) que es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A), es posible usar por lo menos un compuesto alcoxi adicional (Bx) que es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol que comprende, además de la fracción hidroxilo, por lo menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente de una fracción hidroxilo, según se define posteriormente (alcohol B).

10 **[0040]** Preferentemente, el compuesto alcoxi es un compuesto alcoxi (Ax) que es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2, según se describe de forma adicional posteriormente, y dicho alcohol (A) o dicha mezcla de alcohol (A) y (B).

15 **[0041]** Los compuestos alcoxi (Ax) y (Bx) 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 o mezcla de alcoholes según se ha descrito anteriormente, o dichos compuestos alcoxi pueden ser productos de reacción preparados por separado, o pueden estar incluso disponibles comercialmente como compuestos preparados y se pueden usar como tales en el proceso de preparación del catalizador de la invención.

20 **[0042]** Durante la preparación de los compuestos alcoxi (Ax) o (Bx) a partir de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y el alcohol o mezcla de alcoholes según se ha definido anteriormente, a la mezcla de la reacción se le puede adicionar un dador o un precursor de dador, con lo cual se forma un complejo de metal del Grupo 2 (Complejo Ac o Bc), el cual se define en esta solicitud como un complejo de por lo menos el compuesto de metal del Grupo 2, el alcohol o mezcla de alcoholes y un dador.

25 **[0043]** Si los compuestos alcoxi (Ax) y/o (Bx) se forman sin utilizar ningún dador(es) o precursor(es) de dador, a la solución del producto de la reacción o durante la preparación del componente del catalizador se adiciona por separado un(os) dador(es) como tal(es).

30 **[0044]** Los compuestos de metal del Grupo 2 se seleccionan del grupo que comprende, preferentemente que está compuesto por dialquilos de metal del Grupo 2, alcóxidos de alquil metal de Grupo 2, haluros de alquil metal del Grupo 2 y dihaluros de metal del Grupo 2. Se pueden seleccionar además del grupo compuesto por haluros de dialquiloxi metal del Grupo 2, de diariloxi metal del Grupo 2, de alquiloxi metal del Grupo 2, haluros de ariloxi metal del Grupo 2, alcóxidos de alquil metal del Grupo 2, alcóxidos de aril metal del Grupo 2 y arilóxidos de alquil metal del Grupo 2. Preferentemente, el metal del Grupo 2 es magnesio.

35 **[0045]** Alcoholes monohídricos (A) son aquellos de fórmula ROH en la cual R es un C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo lineal o ramificado.

40 **[0046]** Son alcoholes monohídricos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> típicos 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. Son alcoholes monohídricos C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> típicos 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. Son alcoholes monohídricos >C<sub>10</sub> típicos n-1-undecanol, n-1-dodecanol, n-1-tridecanol, n-1-tetradecanol, n-1-pentadecanol, n-1-hexadecanol, n-1-heptadecanol y n-1-octadecanol. Los alcoholes monohídricos pueden ser insaturados, siempre que no actúen como venenos para catalizadores. Los alcoholes monohídricos preferibles son aquellos de fórmula ROH en la cual R es un grupo C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> alquilo, con la mayor preferencia un grupo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> alquilo, particularmente 2-etil-1-hexanol.

45 **[0047]** El alcohol (B) es un alcohol que comprende, además de la fracción hidroxilo, por lo menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente de una fracción hidroxilo.

50 **[0048]** Típicamente, dicho otro grupo portador de oxígeno es una fracción éter. El alcohol (B) que se ha definido anteriormente puede ser alifático o aromático aunque se prefieren compuestos alifáticos. Los compuestos alifáticos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, o cualquier combinación de los mismos, y en particular son alcoholes preferidos aquellos que comprenden una fracción éter.

55 **[0049]** Los ejemplos ilustrativos de dichos alcoholes que contienen una fracción éter preferidos (B) y que se utilizan de acuerdo con la presente invención, son monoéteres de glicol, en particular monoéteres de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> glicol, tales como monoéteres de etilen o propilenglicol en donde las fracciones éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono. Los monoéteres preferidos son monoéteres de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> glicol y sus derivados. Los ejemplos ilustrativos y preferidos son éter butílico de etilenglicol, éter hexílico de etilenglicol, éter 2-etilhexílico de etilenglicol, éter n-butílico de propilenglicol, éter metílico de propilenglicol, éter etílico de propilenglicol, éter n-hexílico de propilenglicol, éter 2-etilhexílico de propilenglicol, prefiriéndose particularmente el éter hexílico de etilenglicol, el éter etílico de 1,3-propilenglicol y el éter n-butílico de 1,3-propilenglicol.

60 **[0050]** El alcohol más preferido (B) es éter n-butílico de 1,3-propilenglicol.

[0051] Habitualmente, los diferentes complejos o alcoholes se utilizan de manera común en una relación molar de 10:1 a 1:10, siendo preferentemente esta relación molar de 8:1 a 1:8, más preferentemente de 5:1 a 1:5, aún más preferentemente de 4:1 a 1:4 y, en realizaciones, también de 2:1 a 1:2. Esta relación se puede ajustar en función del dador utilizado, por ejemplo, dadores con cadenas cortas requieren alcoholes de cadena más larga y viceversa.

[0052] En realizaciones, la reacción para la preparación de los compuestos alcoxi (Ax) y (Bx) se puede llevar a cabo preferentemente en un medio aromático o aromático/alifático a una temperatura de 20° a 80°C, y en caso de que el metal del Grupo 2 sea magnesio, la preparación del compuesto de alcoxi magnesio se puede llevar a cabo una temperatura de 50° a 70°C.

[0053] El medio de reacción utilizado como disolvente puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, conteniendo estos últimos entre 5 y 20 átomos de carbono, preferentemente entre 5 y 16 átomos de carbono, más preferentemente entre 5 y 12 átomos de carbono y con la mayor preferencia entre 5 y 9 átomos de carbono. Preferentemente, el hidrocarburo aromático se selecciona de bencenos sustituidos y no sustituidos, preferentemente de bencenos alquilados, aún más preferentemente de toluenos y xilenos, y con la mayor preferencia es tolueno.

[0054] La relación molar de dicho medio de reacción con respecto al magnesio es preferentemente menor de 10, por ejemplo de 4 a 10, preferentemente de 5 a 9.

[0055] Los compuestos alcoxi (Ax) y (Bx) son preferentemente compuestos de alcoxi magnesio.

[0056] El grupo del compuesto de alcoxi y magnesio se selecciona 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, o mezclas de los mismos. Más preferentemente, el compuesto de alcoxi magnesio es un compuesto de dialcóxido de magnesio.

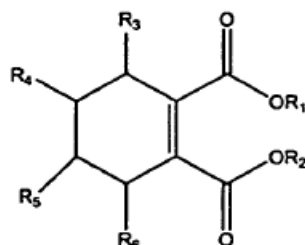
[0057] El grupo del compuesto de alcoxi magnesio es el producto de la reacción de un alcohol (A), respectivamente alcohol (B) o una mezcla de alcohol (A) y alcohol (B) con un compuesto de magnesio seleccionado del grupo compuesto por dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio, haluros de alquil magnesio y dihaluros de magnesio. Se puede seleccionar además el grupo compuesto por dialquiloxi magnesio, diariloxi magnesio, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio.

[0058] El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de dialquil magnesio de la fórmula  $R_2Mg$ , en donde cada uno de los dos Rs es un  $C_1$ - $C_{20}$  alquilo similar o diferente, preferentemente un  $C_2$ - $C_{10}$  alquilo similar o diferente, y un alcohol monohídrico de fórmula ROH, de manera que R es  $C_1$ - $C_{20}$  alquilo, preferentemente  $C_2$ - $C_{16}$  alquilo.

[0059] Los alquilos de magnesio típicos son etilbutil magnesio, dibutil magnesio, dipropil magnesio, propilbutil magnesio, dipentil magnesio, butilpentil magnesio, butiloctil magnesio y dietil magnesio. Con la mayor preferencia, un R de la fórmula  $R_2Mg$  es un grupo butilo y el otro R es un grupo etilo u octilo, es decir, el compuesto de dialquil magnesio es butil octil magnesio o etil butil magnesio.

[0060] Los compuestos típicos de alquil-alcoxi magnesio  $RMgOR$ , cuando se utilizan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio.

[0061] El compuesto dador de electrones que se utiliza en la preparación del catalizador de la presente invención es un diéster 1-ciclohexen-1,2-dicarboxílico de fórmula (I)



en donde  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser idénticos o diferentes y pueden ser  $C_1$ - $C_3$ -alquilo lineal o ramificado,  $C_6$ - $C_{10}$ -arilo o  $C_5$ - $C_{20}$ -alquilo lineal, ramificado o cíclico, y  $R_3$  a  $R_6$  pueden ser idénticos o diferentes y pueden ser hidrógeno o un  $C_1$  a  $C_6$ -alquilo lineal o ramificado o un  $C_6$ - $C_{10}$ -arilo.

[0062] Preferentemente, las fracciones éster  $R_1$  y  $R_2$  son idénticas. Preferentemente, las fracciones éster son grupos alquilo alifáticos lineal o ramificados que tienen 1 ó 2 átomos de carbono o de 5 a 20 átomos de carbono,

preferentemente tienen 2 ó de 6 a 16 átomos de carbono, más preferentemente 2 ó de 8 a 12 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente heteroátomos de los Grupos 14 a 17 de la Tabla periódica IUPAC, especialmente N, O, S y/o P, preferentemente O.

5 **[0063]** Preferentemente solamente uno de R<sub>3</sub> a R<sub>6</sub> es un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquilo y los otros son hidrógeno; más preferentemente la totalidad de R<sub>3</sub> a R<sub>6</sub> es hidrógeno.

**[0064]** Con la mayor preferencia, el diéster 1-ciclohexen-1,2-dicarboxílico de fórmula (I) es 1-ciclohexen-1,2-(bis-(2-etil-hexil)dicarboxilato ó 1-ciclohexen-1,2-(bis-(etil)dicarboxilato).

10 **[0065]** El dador de electrones también se puede usar en forma de un precursor adecuado, preferentemente en forma del dihaluro 1-ciclohexen-1,2-dicarboxílico correspondiente, más preferentemente dicloruro 1-ciclohexen-1,2-dicarboxílico.

15 **[0066]** El compuesto de un metal de transición es preferentemente un compuesto de un metal del Grupo 4, el metal del Grupo 4 es preferentemente titanio, y su compuesto a reaccionar con el complejo de un Grupo 2 es preferentemente un haluro. El tetrahaluro de titanio es equivalente a la combinación de un haluro de alcoxido titanio y un agente de halogenación para el mismo, los cuales pueden formar un tetrahaluro de titanio *in situ*. El haluro más preferido es el cloruro.

20 **[0067]** En otra realización de la invención, un compuesto de un metal de transición utilizado en el proceso también puede contener ligandos orgánicos que se utilizan típicamente en el sector con la denominación de catalizador de un único centro activo.

25 **[0068]** 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.

**[0069]** En principio, dichos componentes del catalizador para polimerización de olefinas se puede obtener de varias maneras que se basan todas ellas en el mismo mecanismo.

30 **[0070]** En una de las realizaciones, la preparación del componente de catalizador para polimerización de olefinas en forma de partículas sólidas comprende las etapas de

(a1) preparar una solución (S1) de por lo menos un compuesto alcoxido (Ax), que es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de un metal del Grupo 2 con por lo menos un alcohol monohídrico (A) y un dador de electrones de fórmula (I) o un precursor correspondiente del mismo en un medio de reacción líquido orgánico (OM1),

(b1) combinar dicha solución (S1) con por lo menos un compuesto de metal de transición (CT),

(c1) precipitar dicho componente de catalizador en forma de una partícula sólida, y

(d1) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador para polimerización de olefinas.

35 **[0071]** En la etapa (a1), es posible usar un compuesto alcoxido (Ax) que sea un producto de reacción de por lo menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A), según se ha definido anteriormente.

40 **[0072]** Es además posible utilizar un compuesto alcoxido (Ax) que sea un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y una mezcla de alcohol (A) con el alcohol (B) que comprende, además de la fracción hidroxilo, por lo menos otro grupo portador de oxígeno que sea diferente a una fracción hidroxilo, según se ha definido anteriormente.

45 **[0073]** La tercera posibilidad es utilizar una mezcla de un compuesto alcoxido (Ax) que sea un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) y un compuesto alcoxido (Bx) que sea un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol (B) que comprenda, además de la fracción hidroxilo, por lo menos otro grupo portador de oxígeno que sea diferente de una fracción hidroxilo, según se ha definido anteriormente.

50 **[0074]** Es posible disolver el compuesto de metal de transición (CT) en la etapa (b1) en un medio de reacción líquido orgánico (OM2), con lo cual se forma la solución (S2).

55 **[0075]** El proceso de precipitación de sólidos se puede llevar a cabo por varios métodos:  
En una realización, la adición de solución (S1) al por lo menos un compuesto de metal de transición (CT) en la etapa (b1) se realiza a una temperatura de por lo menos 50 °C, preferentemente en el intervalo de temperaturas de 50 a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 100 °C, con la mayor preferencia en el intervalo de 85 a 95 °C, temperatura a la cual el por lo menos un compuesto de metal de transición (CT) está en una forma líquida, dando como resultado la precipitación de dichos componentes de catalizador sólidos.



- 5 [0076] En este caso, se valora especialmente que, después de haber combinado la solución (S1) con por lo menos un compuesto de metal de transición (CT), la mezcla de reacción completa se mantenga por lo menos a 50 °C, más preferentemente que se mantenga en el intervalo de temperaturas de 50 a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 100 °C, con la mayor preferencia en el intervalo de 85 a 95 °C, para garantizar la precipitación completa del componente de catalizador en forma de una partícula sólida.
- [0077] En este caso es posible adicionar un surfactante en la etapa (a1) o la etapa (b1).
- 10 [0078] Los ejemplos generales de surfactantes incluyen surfactantes poliméricos, tales como poli(metacrilato de alquilo) y poli(acrilato de alquilo), y similares. Un polialquil metacrilato es un polímero que puede contener uno o más monómeros de metacrilato, tal como por lo menos dos monómeros de metacrilato diferentes, por lo menos tres monómeros de metacrilato diferentes, etcétera. Por otra parte, los polímeros de acrilato y metacrilato pueden contener monómeros que no sean monómeros de acrilato y metacrilato, siempre que el surfactante polimérico contenga por lo menos aproximadamente un 40% en peso de monómeros de acrilato y metacrilato.
- 15 [0079] Los ejemplos de surfactantes que están disponibles comercialmente incluyen aquellos con las marcas comerciales VISCOPLEX<sup>(R)</sup> disponible en RohMax Additives, GmbH, especialmente aquellos que presentan las designaciones de producto 1-254, 1-256 y aquellos con designaciones comerciales CARBOPOL<sup>(R)</sup> y PEMULE<sup>(R)</sup> disponibles en Noveon/Lubrizol.
- 20 [0080] En una segunda realización, la solución (S1) se mezcla con por lo menos un compuesto de metal de transición (CT) en forma líquida a una temperatura de aproximadamente - 20 °C a aproximadamente 30 °C y se precipitan los componentes de catalizador sólidos elevando de manera lenta posteriormente la temperatura a por lo menos 50 °C, preferentemente en el intervalo de temperaturas de 50 a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 100 °C, con la mayor preferencia en el intervalo de 85 a 95 °C, con lo cual la velocidad de aumento de la temperatura se encuentra en el intervalo de 70 a 100 °C, con la mayor preferencia en el intervalo de 85 a 95 °C, con lo cual la velocidad de aumento de la temperatura está en el intervalo de 0,1 °C a 30 °C por minuto, preferentemente de 0,5 a 10 °C por minuto.
- 25 [0081] En este caso, se valora especialmente que se adicione un surfactante a la solución (S1) antes de la etapa (b1). Son surfactantes adecuados los descritos anteriormente.
- 30 [0082] En los dos casos es posible, aunque no necesario, adicionar algún agente precipitante al sistema. Dichos agentes precipitantes pueden afectar a la morfología de las partículas formadas durante la etapa de precipitación. En un proceso específico, no se ha utilizado ningún agente precipitante. Un agente precipitante de acuerdo con esta invención es un agente que fomenta la precipitación del componente de catalizador en forma de una partícula sólida. El medio líquido orgánico usado como (OM2), según se define posteriormente en esta solicitud, puede fomentar la precipitación y por lo tanto actuar y utilizarse como agente precipitante. No obstante, el catalizador final no contiene ninguno de estos medios.
- 35 [0083] Por otra parte, se prefiere que en el proceso según se ha mencionado anteriormente no se use ningún agente precipitante.
- 40 [0084] Preferentemente, el componente de catalizador que se prepara tal como en los párrafos anteriores es una partícula sólida precipitada.
- 45 [0085] "Precipitación" de acuerdo con esta invención significa que, durante la preparación del componente de catalizador, tiene lugar en una solución una reacción química que conduce al componente de catalizador deseado insoluble en dicha solución.
- 50 [0086] Anteriormente se han descrito compuestos alcoxi adecuados (Ax) y (Bx) y su preparación.
- [0087] También se han descrito anteriormente dadores de electrones adecuados y sus precursores así como compuestos de metal de transición adecuados.
- 55 [0088] Preferentemente, como compuesto de metal de transición se usa TiCl<sub>4</sub>.
- 60 [0089] Si el dador de electrones se usa como tal, el mismo se adiciona al compuesto alcoxi (Ax), o al compuesto alcoxi (Bx) si este estuviera presente, o a la mezcla de los compuestos alcoxi (Ax) y (Bx), obtenida mezclando compuesto alcoxi (Ax) que es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 según se ha descrito anteriormente con el alcohol monohídrico (A) que se ha descrito anteriormente y compuesto alcoxi (Bx) que es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 según se ha descrito anteriormente y el alcohol (B), según se ha descrito anteriormente, con lo cual el medio de reacción utilizado como disolvente para el compuesto de metal del Grupo 2 puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos,

- 5 conteniendo estos últimos entre 5 y 20 átomos de carbono, preferentemente entre 5 y 16 átomos de carbono, más preferentemente entre 5 y 12 átomos de carbono y con la mayor preferencia entre 5 y 9 átomos de carbono. Preferentemente, el hidrocarburo aromático se selecciona de entre bencenos sustituidos y no sustituidos, preferentemente de bencenos alquilados, aún más preferentemente de tolueno y xilenos, y con la mayor preferencia es tolueno.
- 10 **[0090]** El dador de electrones también se puede introducir en forma de un precursor, como dihaluro de 1-ciclohexen-1,2-dicarboxilato, el cual a continuación se transforma in situ en el dador de electrones mediante reacción con un alcóxido de Mg correspondiente. El alcóxido de Mg se prepara según se ha descrito anteriormente haciendo reaccionar un compuesto de magnesio con el alcohol (A) y/o el alcohol (B) correspondientes.
- 15 **[0091]** Se pueden añadir dadores adicionales, si así se desea, en la preparación del catalizador en cualquiera de las etapas (a1) a (b1). Preferentemente, los dadores adicionales, en caso de que se usen, son también ésteres de ácido no ftálicos.
- [0092]** También es posible usar mezclas de los dadores antes descritos.
- 20 **[0093]** El medio de reacción se corresponde con el medio de reacción líquido orgánico (OM1) de la etapa (a1).
- [0094]** El medio de reacción líquido orgánico (OM2), en el que puede estar disuelto  $TiCl_4$ , puede ser el mismo que el medio de reacción líquido orgánico (OM1) o puede ser diferente a este, prefiriéndose esto último.
- 25 **[0095]** Preferentemente, el medio de reacción líquido orgánico (OM2) es hidrocarburo  $C_5$  a  $C_{10}$ , más preferentemente de un alcano  $C_6$  a  $C_{10}$ , como heptano, octano o nonano, o cualesquiera mezclas de los mismos.
- [0096]** Se valora en particular que el medio de reacción líquido orgánico (OM1) sea un hidrocarburo aromático  $C_6$  a  $C_{10}$ , con la mayor preferencia tolueno, y que el medio de reacción líquido orgánico (OM2) sea un alcano  $C_6$  a  $C_{10}$ , con la mayor preferencia heptano.
- 30 **[0097]** Además, se valora que los medios de reacción líquidos orgánicos (OM1) y (OM2) se seleccionen de tal manera que soporten la precipitación de la partícula de catalizador sólida.
- [0098]** Cuando se adiciona la solución (S1) al por lo menos un compuesto de metal de transición (CT) se valora que se lleve a cabo un mezclado. Las técnicas adecuadas de mezclado incluyen el uso de recursos mecánicos así como el uso de ultrasonidos para el mezclado, tal como es sabido para los expertos.
- 35 **[0099]** Después de la precipitación, la partícula de catalizador sólida se lava según una manera conocida.
- 40 **[0100]** Por consiguiente, se prefiere que la partícula de catalizador sólida se lave por lo menos una vez hasta 6 veces, preferentemente por lo menos dos veces, con la mayor preferencia por lo menos tres veces con un hidrocarburo, el cual preferentemente se selecciona de entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferentemente con tolueno, heptano o pentano, más preferentemente tolueno, particularmente con tolueno caliente (por ejemplo, de 80 a 100 °C), el cual podría incluir una cantidad menor o mayor de  $TiCl_4$  en el mismo. La cantidad de  $TiCl_4$  puede variar desde un pequeño % en volumen a más de un 50% en volumen, tal como de un 5% en volumen a un 50% en volumen, preferentemente de un 5 a un 15% en volumen. También es posible que se realice por lo menos un lavado con un 100% en volumen de  $TiCl_4$ .
- 45 **[0101]** Uno o varios lavados adicionales después de los lavados con aromáticos y/o  $TiCl_4$  se pueden ejecutar con hidrocarburos alifáticos de 4 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, estos últimos lavados se llevan a cabo con heptano y/o pentano. Se pueden realizar lavados con hidrocarburos calientes (por ejemplo 90 °C) o fríos (temperatura ambiente) o combinaciones de los mismos. También es posible que todos los lavados se realicen con el mismo disolvente, por ejemplo tolueno.
- 50 **[0102]** Adicionalmente, durante la preparación del componente de catalizador se puede adicionar un agente reductor, el cual disminuye la cantidad de titanio presente en dichas partículas solidificadas del componente de catalizador para polimerización de olefinas que está presente en el estado de oxidación +4.
- 55 **[0103]** Son agentes reductores adecuados compuestos de alquilo de aluminio, compuestos alcoxi alquílicos de aluminio así como compuestos de magnesio que se definen en la presente memoria descriptiva.
- 60 **[0104]** Los compuestos de aluminio adecuados tienen una fórmula general  $AlR_{3-n}X_n$ , en donde R significa un grupo alcoxi o alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 y más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, X representa independientemente un residuo seleccionado del grupo de halógeno, preferentemente cloruro, y n significa 0, 1 ó 2. Por lo menos uno de los residuos R debe ser un grupo alquilo.

- 5 [0105] El compuesto se puede adicionar en forma de un compuesto opcional a la síntesis del componente de catalizador y se puede adicionar en cualquier etapa (b1) a (c1), o durante la etapa de lavado según se ha descrito anteriormente, aunque antes de la etapa (d1).
- [0106] Preferentemente, el compuesto reductor se adiciona durante la etapa de lavado, más preferentemente durante la primera etapa de lavado con tolueno caliente.
- 10 [0107] Son ejemplos ilustrativos de compuestos de alcoxi y alquilo de aluminio que se utilizan de acuerdo con la presente invención:  
 Compuestos de tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo y compuestos de alquilo de aluminio clorados, especialmente cloruro de dietil aluminio;  
 etóxido de dietil aluminio, dietóxido de etilaluminio, metóxido de dietil aluminio, propóxido de dietil aluminio,  
 15 butóxido de dietil aluminio, etóxido de dimetil aluminio, de los cuales se prefieren en particular etóxido de dietil aluminio.
- [0108] Los compuestos de magnesio adecuados son compuestos de magnesio que se definen en la presente en relación con el complejo de un metal del Grupo 2. La descripción respectiva se incorpora a la presente a título de referencia con respecto al compuesto de magnesio a adicionar de acuerdo con el proceso de la presente invención. En particular, son compuestos de magnesio adecuados los cuales de dialquil magnesio o compuestos de alquil magnesio halogenados de la fórmula general MgR<sub>2-n</sub>X<sub>n</sub>, donde cada n es 0 ó 1, y cada R es el mismo grupo alquilo o grupos alquilo diferentes con de 1 a 8 átomos de carbono y X es halógeno, preferentemente Cl. Uno de los compuestos de magnesio preferidos es butilocil magnesio (disponible comercialmente con el nombre comercial BOMAG), el cual ya se usa preferentemente en la preparación del complejo de Mg.
- 25 [0109] La cantidad adicionada del compuesto de Al opcional depende del grado deseado de reducción de la cantidad de titanio presente en las partículas solidificadas del componente de catalizador para polimerización de olefinas que esté presente en el estado de oxidación +4. Las cantidades preferidas de Al en el componente de catalizador dependen en cierta medida del compuesto de Al, por ejemplo, si se usa un compuesto de alcoxi de Al, las cantidades preferidas finales de Al parecen ser inferiores a las correspondientes si se usa, por ejemplo, un compuesto de cloruro de alquilo de Al.
- 30 [0110] Las partículas finales del componente de catalizador tienen un contenido de Al del 0,0 al 0,8% peso, preferentemente del 0,0 al 0,5% en peso o del 0,0 al 0,4% en peso.
- 35 [0111] El compuesto de magnesio a adicionar de acuerdo con la presente invención se añade en cantidades correspondientes.
- [0112] Preferentemente, se adicionan compuestos de alquilo de aluminio clorados, especialmente cloruro de dietil aluminio.
- 40 [0113] En la segunda forma, la preparación del componente de catalizador en forma de partículas sólidas comprende las etapas de  
 (a2) preparar una solución de por lo menos un compuesto alcoxi (Ax), que es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de un metal del Grupo 2 con por lo menos un alcohol monohídrico (A) y un dador de electrones de fórmula (I) o un precursor del mismo en un medio de reacción líquido orgánico,  
 (b2) adicionar dicha solución de dicho compuesto alcoxi (Ax) a por lo menos un compuesto de un metal de transición para producir una emulsión, en donde su fase dispersa está en forma de gotitas y contiene más de un 50% molar del metal del Grupo 2 de dicho compuesto alcoxi (Ax),  
 50 (c2) agitar la emulsión para mantener las gotitas de dicha fase dispersa dentro de dicho intervalo predeterminado de tamaños promedio de 2 a 500 μm,  
 (d2) solidificar dichas gotitas de la fase dispersa,  
 (e2) recuperar las partículas solidificadas del componente del catalizador para polimerización de olefinas.
- 55 [0114] En la etapa (a2), es posible usar un compuesto alcoxi (Ax) que sea un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A), según se ha definido anteriormente.
- [0115] Es además posible usar un compuesto alcoxi (Ax) que sea un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y una mezcla de alcohol (A) con alcohol (B) que comprenda, además de la fracción hidroxilo, por lo menos otro grupo portador de oxígeno que sea diferente a una fracción hidroxilo, según se ha definido anteriormente.
- 60 [0116] La tercera posibilidad es usar una mezcla de un compuesto alcoxi (Ax) que sea un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) y un compuesto alcoxi (Bx) que sea un

producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol (B) que comprenda, además de la fracción hidroxilo, por lo menos otro grupo portador de oxígeno que sea diferente a una fracción hidroxilo, según se ha definido anteriormente.

5 **[0117]** Anteriormente se han descrito compuestos alcoxi adecuados (Ax) y (Bx) y su preparación.

**[0118]** Anteriormente también se han descrito dadores de electrones adecuados y sus precursores así como compuestos de metal de transición adecuados.

10 **[0119]** En la etapa (a2), la solución (S1) es típicamente una solución de por lo menos un compuesto alcoxi (Ax) y opcionalmente un compuesto alcoxi (Bx) en medio de reacción de hidrocarburo líquido, el cual se puede proporcionar in situ haciendo reaccionar un alcohol (A) o una mezcla de alcohol (A) y alcohol (B) con el compuesto del metal del Grupo 2 en un medio de hidrocarburo líquido para formar el compuesto alcoxi (Ax), según se ha descrito anteriormente, y opcionalmente mezclando compuesto alcoxi (Ax) con compuesto Alcoxi (Bx), preparado mediante la reacción de un alcohol (B) con el compuesto del metal del Grupo 2 en un medio de hidrocarburo líquido.

15 **[0120]** El dador interno o su precursor según se ha definido anteriormente se adiciona de manera preferente en la etapa (a2) a dicha solución. La solución de la etapa (a2) se adiciona a continuación típicamente al por lo menos un compuesto de un metal de transición, tal como tetracloruro de titanio. Esta adición se lleva a cabo preferentemente a una baja temperatura, tal como de -10 a 40 °C, preferentemente de -5 a 30 °C, tal como de aproximadamente 0 °C a 25 °C.

20 **[0121]** Durante cualquiera de estas etapas puede haber presente un disolvente o medio de reacción orgánico, seleccionado típicamente de entre hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos tal como se ha descrito anteriormente.

25 **[0122]** Se pueden añadir dadores adicionales, si así se desea, en la preparación del catalizador en cualquiera de las etapas (a2) a (c2). Preferentemente, los dadores adicionales, en caso de que se usen, son también éster de ácido no ftálico.

30 **[0123]** El proceso de acuerdo con la presente invención produce como etapa intermedia, según se ha identificado anteriormente, una emulsión de una fase dispersa de aceite más denso, insoluble en compuesto de metal de transición/tolueno, que tiene típicamente una relación molar de metal de transición/metal del Grupo 2 de 0,1 a 10 en una fase de dispersión de aceite que tiene una relación molar de metal de transición/Grupo 2 de 10 a 100.

35 **[0124]** El compuesto de metal de transición es preferentemente un compuesto de metal del Grupo 4, y es con la mayor preferencia  $TiCl_4$ . El metal del Grupo 2 es preferentemente Mg. A continuación, típicamente esta emulsión se agita, opcionalmente en presencia de un estabilizador de emulsión y/o un agente minimizador de turbulencias, para mantener las gotitas de dicha fase dispersa, típicamente dentro de un intervalo de tamaños promedio de 2 a 500  $\mu m$ . Las partículas del catalizador se obtienen después de solidificar dichas partículas de la fase dispersa, por ejemplo, por calentamiento.

40 **[0125]** Así, dichas fases de dispersión y dispersa son distinguibles entre sí por el hecho de que el aceite más denso, si se hace entrar en contacto con una solución de compuesto de metal del Grupo 4 preferentemente  $TiCl_4$  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. También son distinguibles por el hecho de que, en la fase dispersa, existe una gran preponderancia del Mg proporcionado (como complejo) para la reacción con el compuesto de metal del Grupo 4, según se revela mediante comparación de las relaciones molares respectivas del metal del Grupo 4/Mg.

45 **[0126]** 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 final - se convierte en la fase dispersa, y avanza a través de las etapas adicionales de procesado hasta la forma final en partículas. La fase de dispersión, que sigue conteniendo una cantidad útil de metal del Grupo 4, se puede volver a procesar para la recuperación de ese metal.

50 **[0127]** La producción de un producto de reacción bifásico se fomenta al llevar 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 50°C, preferentemente entre por encima de -5°C y por debajo de 40°C. Puesto que las dos fases naturalmente tenderán 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 una emulsión mediante agitación, preferentemente en presencia de un estabilizador de emulsiones.

55 **[0128]** La emulsión, es decir, el sistema bifásico líquido-líquido se puede formar en todas las realizaciones de la presente invención mediante simple agitación y opcionalmente adicionando (otro) disolvente(s) y aditivos, tales como el agente minimizador de turbulencias (TMA) y/o los agentes emulsionantes que se describen de forma adicional posteriormente.

- 5 [0129] Se pueden usar adicionalmente agentes emulsionantes/estabilizadores de emulsión según una manera conocida en la técnica, para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Con dicha finalidad, pueden utilizarse, por ejemplo, surfactantes, por ejemplo, una clase basada en polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferentemente, dichos estabilizadores de la emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos, en particular aquellos con cadenas laterales del éster de tamaño mediano que tienen más de 10, preferentemente más de 12, átomos de carbono y preferentemente menos de 30, y preferentemente de 12 a 20 átomos de carbono en la cadena lateral del éster. Se prefieren particularmente (met)acrilatos no ramificados C<sub>12</sub> a C<sub>20</sub>, tales como poli(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato. Son ejemplos adecuados de surfactantes disponibles comercialmente, por ejemplo, aquellos que se venden con la denominación (Viscoplex®, como Viscoplex®, 1-224 y 1-226, según se ha indicado anteriormente en esta solicitud).
- 10 [0130] Tal como se ha mencionado anteriormente, 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 esta última, lo cual significa que se prefieren polímeros sin grupos polares, como polímeros que tengan cadenas del esqueleto estructural de carbonos alifáticos lineales o ramificados.
- 15 [0131] Dicho TMA se selecciona en particular preferentemente de entre polímeros de  $\alpha$ -olefina de monómeros  $\alpha$ -olefínicos con entre 6 y 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno, o dolidodeceno o mezclas de los mismos. Con la mayor preferencia se trata de polideceno.
- 20 [0132] El TMA se puede adicionar a la emulsión en una cantidad de, por ejemplo, 1 a 1.000 ppm, preferentemente de 5 a 100 ppm y más preferentemente de 5 a 50 ppm, sobre la base del peso total de la mezcla de la reacción.
- 25 [0133] Se ha observado que se obtienen los resultados mejores cuando la relación molar del metal del Grupo 4/Mg del aceite más denso es 1 a 5, preferentemente de 2 a 4, y la correspondiente del aceite de la fase de dispersión es 55 a 65. En general, la relación molar del metal del Grupo 4/Mg en el aceite de la fase de dispersión con respecto a la correspondiente en el aceite más denso es por lo menos 10.
- 30 [0134] La solidificación de las gotitas de la fase dispersa por calentamiento se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura de 70 a 150 °C, habitualmente a entre 80 y 110 °C, preferentemente a entre 90 y 110 °C.
- 35 [0135] Para aislar las partículas solidificadas, se deja que la mezcla de la reacción se asiente y las partículas solidificadas se recuperan de esta mezcla de la reacción por ejemplo mediante sifonaje o por medio de una unidad de filtración dentro del flujo (*in stream*).
- 40 [0136] El producto en partículas solidificado se puede lavar por lo menos una vez hasta 6 veces, 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, más preferentemente tolueno, en particular con tolueno caliente (por ejemplo de 80 a 100 °C), el cual podría incluir una cantidad menor o mayor de TiCl<sub>4</sub> en el mismo. La cantidad de TiCl<sub>4</sub> puede variar desde un pequeño % en volumen a más de 50% en volumen, tal como de un 5% en volumen a un 50% en volumen, preferentemente de un 5 a un 15% en volumen. También es posible que por lo menos un lavado se realice con un 100% en volumen de TiCl<sub>4</sub>.
- 45 [0137] Uno o varios lavados adicionales después de los lavados con aromáticos y/o TiCl<sub>4</sub> se pueden ejecutar con hidrocarburos alifáticos de 4 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, estos últimos lavados se llevan a cabo con heptano y/o pentano. Se pueden realizar lavados con hidrocarburos calientes (por ejemplo 90 °C) o fríos (temperatura ambiente) o combinaciones de los mismos. También es posible que todos los lavados se realicen con el mismo disolvente, por ejemplo tolueno.
- 50 [0138] El lavado se puede optimizar para proporcionar un componente de catalizador con propiedades novedosas y deseables.
- 55 [0139] Finalmente, el componente de catalizador lavado se recupera.
- [0140] El mismo además se puede secar, tal como por evaporación o sometiéndolo a corriente de nitrógeno o se puede obtener una suspensión (*slurry*) de él en un líquido oleoso con o sin ninguna etapa de secado.
- 60 [0141] Además, durante la preparación del componente de catalizador se puede adicionar un agente reductor, el cual reduce la cantidad de titanio presente en dichas partículas solidificadas del componente de catalizador para polimerización de olefinas que esté presente en el estado de oxidación +4.
- [0142] Son agentes reductores adecuados compuestos de alquilo de aluminio, compuestos alcoxi alquílicos de aluminio así como compuestos de magnesio según se define en la presente memoria descriptiva.

- 5 [0143] Los compuestos de aluminio adecuados tienen una fórmula general  $AlR_{3-n}X_n$ , en donde R significa un grupo alcoxi o alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 y más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, X representa independientemente un residuo seleccionado del grupo de halógeno, preferentemente cloruro, y n representa 0, 1 ó 2, por lo menos uno de los residuos R debe ser un grupo alquilo.
- 10 [0144] El compuesto se puede adicionar como un compuesto opcional a la síntesis del componente de catalizador y se puede hacer entrar en contacto con las gotitas de la fase dispersada de la emulsión agitada antes de recuperar las partículas solidificadas en la etapa (e2). Es decir, el compuesto de Al se puede adicionar en cualquier etapa (b2) a (d2), o durante la etapa de lavado según se ha descrito anteriormente. Se remite a los documentos WO 2004/029112, EP-A-1 862 480 y al EP-A-1 862 481.
- 15 [0145] Son ejemplos ilustrativos de compuestos alquílicos y alcoxi de aluminio a utilizar de acuerdo con la presente invención:  
compuestos de tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquil aluminio y compuestos (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquílicos de aluminio clorados, preferentemente tri-etil aluminio, dicloruro de etil aluminio, cloruro de dietil aluminio, especialmente cloruro de dietil aluminio; etóxido de dietil aluminio, dietóxido de etil aluminio, metóxido de dietil aluminio, propóxido de dietil aluminio, butóxido de dietil aluminio, etóxido de dimetil aluminio, de entre los cuales se prefiere en particular el etóxido de dietil aluminio.
- 20 [0146] Son compuestos de magnesio adecuados los compuestos de magnesio que se definen en la presente en relación con el complejo de un metal del Grupo 2. La exposición respectiva se incorpora a la presente a título de referencia con respecto al compuesto de magnesio a adicionar de acuerdo con el proceso de la presente invención. En particular, son compuestos de magnesio adecuados los compuestos de dialquil magnesio o compuestos de alquil magnesio halogenados de la fórmula general  $MgR_{2-n}X_n$ , donde cada n es 0 ó 1, y cada R es el mismo grupo alquilo o diferente con entre 1 y 8 átomos de carbono y X es halógeno, preferentemente Cl. Un compuesto de magnesio preferido es butilocil magnesio (disponible comercialmente con el nombre comercial BOMAG), el cual ya se usa preferentemente en la preparación del complejo de Mg.
- 25 [0147] La cantidad adicionada del compuesto opcional de Al depende del grado deseado de reducción de la cantidad de titanio presente en las partículas solidificadas del componente de catalizador para polimerización de olefinas que esté presente en el estado de oxidación +4. Las cantidades preferidas de Al en el componente de catalizador dependen en cierta medida del compuesto de Al, por ejemplo, si se usa un compuesto alcoxi de Al, las cantidades finales preferidas de Al parecen ser inferiores que si, por ejemplo, se usan compuestos de cloruro alquílico de Al.
- 30 [0148] Las partículas finales del componente de catalizador tienen un contenido de Al del 0,0 a 0,4% en peso.
- 35 [0149] El compuesto de magnesio que se adicionará de acuerdo con la presente invención se añade en cantidades correspondientes.
- 40 [0150] Preferentemente, se adiciona un compuesto de alquilo de Al o alcoxi alquílico de Al, según se ha definido anteriormente.
- 45 [0151] El compuesto alquílico o alcoxi de aluminio y el compuesto de magnesio se pueden usar de manera individual o en combinación.
- [0152] El compuesto opcional de Al o Mg o una mezcla de los mismos se adiciona preferentemente antes de la etapa (e2), más preferentemente durante la etapa de lavado, que comprende por lo menos uno, preferentemente dos y más preferentemente tres procedimientos de lavado con los mismos hidrocarburos, o preferentemente hidrocarburos diferentes, como medio de lavado.
- 50 [0153] El compuesto alquílico o alcoxi de aluminio y/o el compuesto de magnesio a utilizar en la preparación del componente de catalizador de la invención se pueden adicionar a cualesquiera de los medios de lavado, que, tal como se ha descrito anteriormente, son preferentemente tolueno, heptano y/o pentano.
- 55 [0154] Aunque la preparación del procatalizador según el método de la invención se puede llevar a cabo por lotes, es también preferible y posible preparar el componente de catalizador de manera semicontinua o continua. En dicho proceso semicontinuo o continuo, la solución del compuesto alcoxi del metal del grupo 2 y dicho dador de electrones, que se prepara haciendo reaccionar el compuesto alcoxi con dicho dador de electrones en un medio de reacción líquido orgánico, 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 uno diferente. A continuación, la solución así obtenida se agita, posiblemente en presencia de un estabilizante de emulsión, y a continuación la emulsión así agitada se alimenta hacia un reactor con gradiente térmico, en el cual la emulsión se somete a un gradiente de temperatura, conduciendo así a la solidificación
- 60

de las gotitas de una fase dispersada de la emulsión. El TMA opcional está contenido preferentemente en la solución del complejo o se adiciona a la solución antes de alimentar la solución agitada al reactor con gradiente térmico.

5 [0155] Cuando se alimenta dicha emulsión agitada al reactor con gradiente térmico, en dicho reactor de gradiente se puede alimentar adicionalmente un disolvente inerte, en el cual las gotitas no son solubles, con el fin de mejorar la formación de gotitas y que conduce por lo tanto a un tamaño de grano uniforme de las partículas del componente de catalizador, las cuales se forman en el reactor con gradiente térmico cuando pasan a través de dicha línea. Dicho disolvente adicional podría ser el mismo que el medio de reacción líquido orgánico, el cual se usa para preparar la solución del compuesto alcoxi del metal del grupo 2 tal como se ha explicado anteriormente de forma más detallada.

10 [0156] Posteriormente, las partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefinas se pueden recuperar por medio de una unidad de filtración dentro del flujo (*in-stream*) y, a continuación, opcionalmente después de algunas etapas adicionales de lavado y secado para eliminar componentes de partida que no han reaccionado, se pueden almacenar para un uso posterior. En una realización, el catalizador se puede alimentar, después de las etapas de lavado, hacia el reactor de polimerización de olefinas, de manera que se garantice una preparación y alimentación continuas hacia el reactor. También es posible mezclar el componente de catalizador solidificado y lavado con un líquido fluídico 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 pueden resultar perjudiciales para la morfología de los componentes del catalizador. Este método de suspensión oleosa se describe en general en el documento EP-A-1489110 del solicitante, incorporado a la presente a título de referencia.

15 [0157] Tal como puede observarse a partir de la descripción anterior del proceso semicontinuo o continuo, resulta posible por consiguiente usar recipientes de reacción separados para las diferentes etapas del proceso y transferir los productos de la reacción que se preparan en los respectivos recipientes de reacción y alimentarlos en línea hacia otros recipientes de reacción para la formación de la emulsión y, posteriormente, de las partículas solidificadas.

20 [0158] Se prefiere usar un proceso continuo total ya que el ahorro de tiempo en dicho proceso es notable. En dicho proceso totalmente continuo, la formación de las partículas solidificadas se podría llevar a cabo en la línea de gradiente térmico en el reactor de tipo en T, que es suficientemente largo y que se somete a dicho gradiente de temperatura desde la temperatura de inicio en el intervalo inferior de entre 20 y 80 °C hasta una temperatura de "solidificación" de entre 70 y 150 °C. El gradiente de temperatura se obtiene preferentemente por medio del calentamiento del reactor en T desde el exterior aplicando calefactores normales, microondas, etcétera.

25 [0159] Tal como se ha mencionado anteriormente, preferentemente se podría usar una unidad de filtración para filtrar las partículas solidificadas del flujo de disolvente. Para dicha unidad de filtración, se pueden usar varios tambores y sistemas de tamización, en función de los tamaños específicos de las partículas.

30 [0160] Con las dos formas de producción, el componente de catalizador sólido finalmente obtenido está, de manera deseable, en forma de partículas que tienen en general un intervalo de tamaños promedio, determinado con el uso de un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente (20 °C) con n-heptano como medio, de 2 a 500 μm, preferentemente de 5 a 200 μm y más preferentemente de 10 a 100, y es posible incluso un intervalo de tamaños promedio de 20 a 60 μm.

35 [0161] La distribución de tamaños de las partículas, medida con el método Coulter y definida como SPAN, de los catalizadores de la invención depende de la forma de preparación. Con el método de emulsión/solidificación, la distribución de tamaños de las partículas es habitualmente menor que con el método de precipitación. Sin embargo, es deseable que la distribución de tamaños de las partículas de los componentes de catalizador sólidos preparados de acuerdo con el método de precipitación sea lo más baja posible e incluso, más preferentemente, que sea similar a la correspondiente de los componentes de catalizador sólidos preparados de acuerdo con el método de emulsión/solidificación.

40 [0162] Preferentemente, la distribución de tamaños de las partículas está en el intervalo de entre 0,5 y como mucho 4,0, más preferentemente entre 0,5 y como mucho 3,0 – más preferentemente entre 0,5 y como mucho 2,0.

45 [0163] SPAN se define como

$$\frac{d90 [\mu\text{m}] - d10 [\mu\text{m}]}{d50 [\mu\text{m}]}$$

50 donde d90 indica el diámetro de partícula en un 90% del tamaño acumulado, d10 indica el diámetro de partícula en un 10% de tamaño acumulado, y d50 indica el diámetro de partícula en un 50% de tamaño acumulado.

[0164] Preferentemente, el componente de catalizador en forma de partículas sólidas se prepara con el método de emulsión/solidificación. Utilizando este método, el catalizador presenta una distribución de tamaños de partícula (PSD) estrecha, por debajo de 1,5, preferentemente por debajo de 1,2.

5 [0165] Los catalizadores preparados de acuerdo con el método de la presente invención presentan una morfología y un tamaño de partícula deseados así como también una distribución deseada del tamaño de las partículas, y son adecuados para producir polímeros con las propiedades poliméricas deseadas.

10 [0166] Los inventores de la presente invención han observado sorprendentemente que las partículas del componente de catalizador que presentan la morfología y el tamaño de partícula así como la distribución del tamaño de partícula deseados se pueden obtener con un mecanismo común por la vía o bien de precipitación o bien de emulsión/solidificación en la preparación de catalizadores de tipo Ziegler-Natta (ZN), y son adecuadas para su uso en la polimerización de olefinas, como etileno o propileno, en particular para la polimerización de propileno, opcionalmente con otros co-monómeros seleccionados de entre monómeros C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, preferentemente monómeros C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

15 [0167] Por lo tanto, es otro objetivo de la presente invención proporcionar componentes de catalizador en forma de partículas sólidas, por ejemplo mediante un proceso según se ha descrito anteriormente, y también el uso de los mismos para la preparación de un sistema catalizador que resulta adecuado en procesos de polimerización de olefinas.

20 [0168] Los componentes de catalizador según la invención tienen una buena morfología, 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 réplica, las partículas poliméricas que se producen utilizando los componentes de catalizador de la invención también presentan unas buenas propiedades morfológicas.

25 [0169] En la obtención de las propiedades deseadas para los polímeros es importante no solamente la morfología del catalizador, sino también la composición del mismo. Tal como se ha indicado anteriormente en esta solicitud, dichas propiedades deseadas son una buena respuesta al hidrógeno así como una baja aleatoriedad.

30 [0170] Los catalizadores de la invención tienen, según se ha mencionado anteriormente, un contenido de Ti en el intervalo del 2,0 al 7,0% en peso; un contenido de Mg en el intervalo del 8,0 al 15,0% en peso; y un contenido de Al en el intervalo del 0,0 al 0,4% en peso.

[0171] La cantidad de Ti, Mg y Al se determina por Análisis de ICP según se describe en la Parte Experimental.

35 [0172] La cantidad de dador interno está en el intervalo del 15,0 al 45,0% en peso y se determina normalmente por HPLC o GC.

[0173] La cantidad máxima de dador que es posible en los componentes de catalizador sólidos se puede calcular de acuerdo con la fórmula

40 
$$100 - (3,917 * \%Mg + 4,941 * \%Al + 3,962 * \%Ti) = \text{cantidad máx de dador (\%)}$$

que se basa en la suposición de que todo el Mg está en forma de MgCl<sub>2</sub>, todo el Al está en forma de AlCl<sub>3</sub> y todo el Ti está en forma de TiCl<sub>4</sub> y no hay presentes hidrocarburos.

45 [0174] La preparación del componente de catalizador de la invención se basa en un sistema bifásico líquido/líquido (método de emulsión/solidificación) o en el método de precipitación, donde en los dos casos no son necesarios materiales portadores externos aparte, tales como sílice o MgCl<sub>2</sub>, para obtener partículas de catalizador sólidas.

50 [0175] Los procesos de polimerización en los que son útiles los componentes de catalizador de la invención comprenden por lo menos una fase de polimerización, en la que la polimerización se lleva a cabo típicamente en fase de solución, suspensión (*slurry*), masa (*bulk*) o gaseosa. 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 comonómeros, como etileno u 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.

60

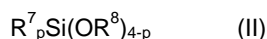


[0176] Para la producción de los homo- o copolímeros de polipropileno de acuerdo con la invención, el sistema catalizador utilizado comprende, además de los componentes de catalizador en forma de partículas sólidas según se ha descrito anteriormente, un cocatalizador organometálico.

5 [0177] Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo compuesto por trialkilaluminio, como trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio; cloruro de dialquil aluminio, como cloruro de dimetil-o dietil aluminio; y sesquicloruro de alquil aluminio. Más preferentemente, el cocatalizador es trietilaluminio o cloruro de dietilaluminio, con la mayor preferencia, como cocatalizador se usa trietilaluminio.

10 [0178] Opcionalmente se usan uno o más dadores externos, los cuales se pueden seleccionar típicamente, por ejemplo, de silanos o cualesquiera otros dadores externos bien conocidos en el sector. Los dadores externos son conocidos en la técnica y se usan como agente estereorregulador en la polimerización de propileno. Los dadores externos se seleccionan preferentemente de entre compuestos de hidrocarbiloxi silano, compuestos de amino silano y compuestos de hidrocarbiloxi alcano.

15 [0179] Los compuestos típicos de hidrocarbiloxi silano tienen la fórmula (II)



20 en donde

$R^7$  es un C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-hidrocarbilo alfa- o beta-ramificado,

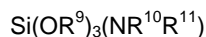
$R^8$  un C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-hidrocarbilo, y

p es un entero de 1 a 3.

25 [0180] Son otros ejemplos específicos de los compuestos de hidrocarbiloxi silano que son útiles como dadores de electrones externos en la invención, difenildimetoxi silano, dicitlopentildimetoxi silano, dicitlopentildietoxi silano, ciclopentilmetildimetoxi silano, ciclopentilmetildietoxi silano, dicitlohexildimetoxi silano, dicitlohexildietoxi silano, ciclohexilmetildimetoxi silano, ciclohexilmetildietoxi silano, metilfenildimetoxi silano, difenildietoxi silano, ciclopentiltrimetoxi silano, feniltrimetoxi silano, ciclopentiltrietoxi silano, feniltrietoxi silano.

30 [0181] De la forma más preferente, el compuesto de alcoxi silano que tiene la fórmula (II) es dicitlopentil dimetoxi silano o ciclohexilmetil dimetoxi silano.

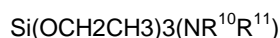
35 [0182] Los compuestos amino silano típicos tienen la fórmula (III)



en donde

40  $R^9$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,  $R^{10}$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o el átomo de hidrógeno, y  $R^{11}$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

[0183] Preferentemente, estos compuestos presentan la fórmula (IV)



45 en donde

$R^{10}$  y  $R^{11}$  se seleccionan independientemente del grupo compuesto por grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

50 [0184] En particular se prefiere que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  se seleccionen independientemente del grupo compuesto por metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, tert.-butilo, tert-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo. Más preferentemente,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son iguales y tiene de 1 a 6 átomos de carbono, aunque más preferentemente tanto  $R^{10}$  como  $R^{11}$  son un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo.

55 [0185] Con la mayor preferencia, el dador externo representado con la fórmula (III) o (IV) es dietil aminotrietoxi silano.

[0186] Por lo tanto, el dador externo usado para el sistema catalizador es preferentemente dietil aminotrietoxi silano, dicitlopentil dimetoxi silano o ciclohexil metildimetoxi silano.

60

## Parte experimental

### 1. Métodos

[0187] Índice de fluidez MFR: ISO 1133; 230 °C, 2,16 kg de carga

**Distribución del tamaño de las partículas PSD:**

5 [0188] Contador Coulter LS 200 a temperatura ambiente con heptano como medio.

[0189] El tamaño medio de las partículas viene dado en  $\mu\text{m}$  y se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio; tamaños de partícula por debajo de 100  $\mu\text{m}$  con microscopía electrónica de transmisión.

10

[0190] La mediana del tamaño de las partículas (d50) viene dada en  $\mu\text{m}$  y se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

15

[0191] El tamaño de las partículas (d10) viene dado en  $\mu\text{m}$  y se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

[0192] El tamaño de las partículas (d90) viene dado en  $\mu\text{m}$  y se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

20

[0193] SPA se define de la manera siguiente:

$$\frac{d90 [\mu\text{m}] - d10 [\mu\text{m}]}{d50 [\mu\text{m}]}$$

**Análisis de ICP (Al, Mg, Ti)**

25

[0194] El análisis elemental de un catalizador se realizó tomando una muestra sólida de masa, M, enfriándola sobre hielo seco. Se diluyeron muestras hasta un volumen conocido, V, mediante disolución en ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 65 %, 5 % de V) y agua recién desionizada (DI) (5 % de V). La solución se diluyó adicionalmente con agua desionizada hasta el volumen final, V, y se dejó estabilizar durante dos horas.

30

[0195] El análisis se ejecutó a temperatura ambiente usando un Espectrómetro de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) *Thermo Elemental iCAP 6300* que se calibró usando un blanco (una solución de HNO<sub>3</sub> 5 %), y patrones de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, Mg y Ti en soluciones de HNO<sub>3</sub> 5 %

35

[0196] Inmediatamente antes del análisis, se vuelve a calcular la pendiente (“resloping”) de la calibración utilizando el blanco y un patrón de 100 ppm, y se materializa una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, Mg y Ti en una solución de HNO<sub>3</sub> 5 %, HF 3 % y agua desionizada) para confirmar la nueva pendiente. La muestra de control de calidad se lleva a cabo también después de cada 5ª muestra y al final de un escenario de análisis planificado.

40

[0197] El contenido de Mg se monitorizó utilizando la línea de 285,213 nm y el contenido de Ti utilizando la línea de 336,121 nm. El contenido de aluminio se monitorizó a través de la línea de 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP estaba entre 0 y 10 ppm (calibrada únicamente 100 ppm) y por medio de la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al por encima de 10 ppm

45

[0198] Los valores que se comunican son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan con el catalizador original introduciendo la masa original de muestra y el volumen de dilución en el software.

**Determinación de cantidades de dadores en los componentes del catalizador**

50

[0199] La determinación de cantidades de dadores en los componentes del catalizador se lleva a cabo usando una HPLC (detector de UV, columna RP-8, 250 mm x 4 mm). Para preparar soluciones patrón se utilizan compuestos dadores puros.

55

[0200] De 50 a 100 mg del componente de catalizador se pesan en un vial de 20 ml (precisión del pesaje de 0,1 mg). Se adicionan 10 ml de acetonitrilo y la suspensión de la muestra se somete a sonicación durante entre 5 y 10 minutos en un baño de ultrasonidos. La suspensión de acetonitrilo se diluye apropiadamente y se filtra una muestra de líquido utilizando un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  en el vial de muestreo del instrumento de HPLC. A partir de la HPLC se obtienen alturas de los picos.

60

[0201] El porcentaje de dador en el componente de catalizador se calcula utilizando la siguiente ecuación:

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

donde

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

10

#### Análisis del dador por medio de GC

15 **[0202]** El análisis del dador de un catalizador se llevó a cabo tomando una muestra sólida de masa,  $M$ , y se adicionaron aproximadamente 2 ml de disolvente, diclorometano. Tras esto, se adicionó al vial aproximadamente 1 ml de agua desionizada. Finalmente, se adicionó una masa conocida,  $N$ , de un patrón interno, nonano. A continuación, la mezcla se sonicó durante 15 minutos, para garantizar una disolución completa.

20 **[0203]** Después de la sonicación, se deja que la muestra se asiente en dos fases y se extrae una alícuota de la fase orgánica, esta a continuación se filtra a través de un filtro de nailon de 0,45  $\mu\text{m}$  en un vial adecuado para el instrumento de cromatografía de gases.

25 **[0204]** El análisis se lleva a cabo en un Cromatógrafo de Gases Perkin Elmer Auto System XL que contiene un inyector de bucle dividido y un detector de ionización de llama. La columna es una DB-1, de 30 m de largo con un diámetro interno de 0,32 mm y un espesor de fase de 0,25  $\mu\text{m}$ . El sistema permanece a 40  $^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos antes de efectuarse una rampa a 10  $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$  hasta 250  $^{\circ}\text{C}$ ; el sistema se mantiene a temperatura durante otros 4 minutos. Si fuera necesario, la temperatura de pico se podría elevar a 300  $^{\circ}\text{C}$ . Los resultados se calculan de la siguiente manera:

$$\text{Componente (\% peso)} = \frac{A_x \cdot F \cdot N}{A_y \cdot F_{\text{std}} \cdot M} \cdot 100$$

30 donde:

- $A_x$  = área del componente  
 $F$  = factor del componente  
 $N$  = masa de patrón interno (nonano), mg  
 $A_y$  = área del patrón interno (nonano)  
 35  $F_{\text{std}}$  = factor del patrón interno (nonano)  
 $M$  = masa de la muestra, mg

#### Aleatoriedad

40 **[0205]** Se efectuó una espectroscopia de infrarrojos (IR) en un Espectrómetro de IR 550 Nicolet Magna. Se preparó una película de 220-250  $\mu\text{m}$  a partir del polvo polimérico a 230  $^{\circ}\text{C}$ , seguido por un enfriamiento rápido a temperatura ambiente. Todo el análisis de IR se efectuó en menos de dos horas tras la preparación de la película. Se obtuvo el contenido cuantitativo de comonomeros utilizando áreas de pico normalizadas a la altura de pico de una banda de referencia interna calibrada con los resultados previos de la  $^{13}\text{C}$  NMR. El etileno se cuantificó utilizando la banda a 733  $\text{cm}^{-1}$  (línea basal 690-780  $\text{cm}^{-1}$ ) y la banda de referencia a 809  $\text{cm}^{-1}$  (línea basal 750-890  $\text{cm}^{-1}$ ). La cantidad de unidades de etileno aisladas (aleatoriedad) se estimó utilizando la altura de pico de la banda de 733  $\text{cm}^{-1}$  (línea basal 690-780  $\text{cm}^{-1}$ ) y la misma banda de referencia antes descrita. Se efectuó una calibración con los resultados previamente obtenidos de la  $^{13}\text{C}$  NMR.

50 **Aleatoriedad = contenido de etileno aleatorio (-P-E-P-) / contenido total de etileno x 100%**

Solubles en xileno XS: fracción del producto soluble en xileno a 250  $^{\circ}\text{C}$ .

55 **[0206]** 2,0 g de polímero se disuelven en 250 ml de p-xileno a 135  $^{\circ}\text{C}$  bajo agitación. Después de 30 $\pm$ 2 minutos, la solución se deja enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y a continuación se permite que se asiente durante 30 minutos a 25 $\pm$ 0,5  $^{\circ}\text{C}$ . La solución se filtra con papel de filtro en dos matraces de 100 ml.

60 **[0207]** La solución del primer recipiente de 100 ml se evapora en flujo de nitrógeno y el residuo se seca al vacío a 90  $^{\circ}\text{C}$  hasta que se alcanza un peso constante.

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

$m_0$  = cantidad de polímero inicial (g)

m1 = peso del residuo (g)  
 v0 = volumen inicial (ml)  
 v1 = volumen de muestra analizada (ml)

5 [0208] Todas las reacciones de los ejemplos que se han descrito se llevan a cabo en condiciones inertes.

## 2. Ejemplos

### Ejemplo 1:

10

#### Preparación de un compuesto alcoxi de Mg soluble (Ax)

15 [0209] Se preparó una solución de compuesto alcoxi de magnesio adicionando, con agitación, 220,0 ml de una solución al 20% en tolueno de BOMAG (Mg/Bu)<sub>1,5</sub>(Oct)<sub>0,5</sub>, de Crompton GmbH a una mezcla de 50,0 ml de 2-etilhexanol (de Merck Chemicals) y 25,0 ml de butoxipropanol (de Sigma-Aldrich) (relación molar 2-etilhexanol / butoxipropanol = 1,9, y relación molar alcohol / Mg = 2,2) en un reactor de vidrio de 300 ml durante 80 minutos. Durante la adición, el contenido de reactor se mantuvo por debajo de 25 °C. Después de completarse la adición del BOMAG, se continuó con el mezclado de la mezcla de reacción a 25 °C durante otros 60 minutos. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60 °C en 14 minutos y se mantuvo en esa temperatura durante 60 minutos con agitación, momento en el cual se completó la reacción.

20

### Ejemplo 2:

#### Preparación del catalizador de acuerdo con el método de precipitación

25

[0210] 2,0 ml de tetracloruro de titanio se colocaron en una botella con septum de 20 ml equipada con una barra magnética agitadora. Después de la adición de 2 ml de heptano, la temperatura del reactor se elevó a 80 °C en 5 minutos. Cuando se alcanzó la temperatura, una mezcla de 3,0 ml del compuesto alcoxi de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 y 0,42 ml de 1-ciclohexen-1,2-bis(2-etilhexil)dicarboxilato se adicionó a la mezcla bien agitada de tetracloruro de titanio/heptano en 15 minutos con una velocidad de aportación constante, con lo cual la temperatura se mantuvo a 80 °C durante la adición. A continuación, la temperatura de la reacción se incrementó a 90 °C en 9 minutos y la mezcla de reacción se agitó durante otros 30 minutos a 90 °C. Después de esto se detuvo la agitación y se dejó que la mezcla de la reacción se asentase durante 15 minutos a 90 °C.

30

35 [0211] Después del asentamiento y del sifonaje el sólido experimentó tres etapas de lavado:

#### Lavado 1: lavado con tolueno

[0212] Lavado con 6,0 ml de tolueno a 90 °C durante 15 minutos bajo agitación. Después de esto, se detuvo la agitación y la mezcla de la reacción se dejó asentarse durante 15 minutos a 90 °C con un sifonaje subsiguiente.

40

#### Lavado 2: lavado con heptano

[0213] Lavado con 6 ml de heptano a 90 °C durante 15 minutos bajo agitación. Después de esto, la temperatura de la reacción se redujo a 25 °C durante 13 minutos. A continuación, la agitación se detuvo y la mezcla de la reacción se dejó asentarse durante 15 minutos a 25 °C con un sifonaje subsiguiente.

45

#### Lavado 3: lavado con pentano

[0214] Lavado con 6 ml de pentano a 25 °C durante 15 minutos bajo agitación. Después de esto, se detuvo la agitación y la mezcla de la reacción se dejó asentar durante 10 minutos a 25 °C con un sifonaje subsiguiente.

50

[0215] Finalmente, la suspensión (*slurry*) del catalizador se secó a temperatura ambiente mediante borboteo con N<sub>2</sub> durante 2 horas, para producir un polvo marrón sensible al aire.

55

### Ejemplo 3:

#### Preparación de alcóxido de Mg (Ax):

[0216] 43,9 ml de 2-etil hexanol (de Merck Chemicals) se adicionaron a un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. A continuación, al 2-etil hexanol bien agitado se adicionaron en 125 minutos 123,9 ml de una solución al 20% en tolueno de BOMAG (Mg/Bu)<sub>1,5</sub>(Oct)<sub>0,5</sub>, de Crompton GmbH, con lo cual la temperatura se mantuvo por debajo de 30 °C. A continuación, la temperatura se incrementó a 60 °C y se continuó con el mezclado a esta

60

temperatura durante 1 hora. Finalmente, el alcóxido Mg se transfirió a una botella con septum después de enfriamiento a temperatura ambiente.

#### Ejemplo 4: preparación de complejo de Mg (Ac):

[0217] 19,3 g del alcóxido Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 3 se colocaron en un reactor de vidrio de 50 ml (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipado con una barra magnética agitadora). A continuación, se adicionaron a temperatura ambiente en 15 minutos 1,10 ml de dicloruro de ciclohex-1-n-1,2-dicarbonilo. La mezcla de la reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente para garantizar que se completaba la reacción.

#### Ejemplo 5:

##### Preparación del catalizador de acuerdo con el método de emulsión y solidificación

[0218] 6,5 ml de TiCl<sub>4</sub> se colocaron en un reactor de vidrio de 50 ml equipado con un agitador mecánico, y la temperatura del reactor se fijó a 0 °C. La velocidad de mezclado se ajustó a 300 rpm. En menos de 15 minutos se adicionaron, con una velocidad de aportación constante, 11,0 ml del complejo de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 4. Durante la adición, la temperatura se mantuvo a 0 °C. La temperatura se elevó a 25 °C y se adicionaron de una vez 4,2 ml de una mezcla que consistía en 0,30 ml de una solución en tolueno de 0,60 mg de Necadd 447, 0,6 ml de una solución a 50% en peso en tolueno de Viscoplex 1-254 y 3,30 ml de heptano. La mezcla de reacción así obtenida se agitó durante 20 minutos a 25 °C.

[0219] A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se incrementó a 90 °C durante un periodo de 20 minutos (perfil de calentamiento lineal) y se mantuvo en ese nivel durante 30 minutos con agitación.

[0220] Después de esto se detuvo la agitación, y se dejó que la mezcla de la reacción se asentase durante 15 minutos a 90 °C.

[0221] Después del asentamiento y la extracción del líquido sobrenadante, el sólido se sometió a tres etapas del lavado:

##### Lavado 1: lavado con tolueno/cloruro de dietilaluminio (DEAC)

[0222] Lavado con una mezcla de 0,03 ml de cloruro de dietil aluminio y 33 ml de tolueno a 90 °C durante 30 minutos bajo agitación con 300 rpm. Después de esto, la agitación se detuvo y la mezcla de la reacción se dejó asentar durante 15 minutos a 90 °C con un sifonaje subsiguiente.

##### Lavado 2: primer lavado con heptano

[0223] Lavado con 20 ml de heptano a 90 °C durante 7 minutos bajo agitación con 300 rpm. Después de esto, la temperatura de la reacción se redujo a 25 °C durante 13 minutos. A continuación, la agitación se detuvo y se dejó que la mezcla de la reacción se asentase durante 15 minutos a 25 °C con el subsiguiente sifonaje.

##### Lavado 3: segundo lavado con heptano

[0224] Lavado con 20 ml de heptano a 25 °C durante 20 minutos bajo agitación con 300 rpm. Después de esto, la agitación se detuvo y la mezcla de la reacción se dejó asentar durante 10 minutos a 25 °C con el subsiguiente sifonaje.

[0225] Finalmente, la temperatura del reactor se incrementó a 70 °C durante 7 minutos, seguido por un borboteo con N<sub>2</sub> durante 20 minutos, para producir un polvo marrón sensible al aire.

#### Ejemplo comparativo 1: CE1

[0226] Como Ejemplo Comparativo se preparó un catalizador con el método de emulsión/solidificación de acuerdo con el Ejemplo 5 del documento EP 1403292 utilizando dicloruro de ftaloilo como precursor de catalizador interno (el complejo de Mg se preparó de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento EP 1403292)

**Tabla 1: Composición de los componentes del catalizador**

Ejemplo	Mg (% peso)	Al (% peso)	Ti (% peso)	Dador (% peso)
CE1	13,2	0,40	3,5	29,9 <sup>1</sup>
Ejemplo 2	8,9	-	6,0	41,6 <sup>2</sup>
Ejemplo 5	12,8	0,36	2,4	38,6 <sup>2</sup>

<sup>1</sup>) cantidad medida de bis(2-etilhexil)ftalato utilizando HPLC  
<sup>2</sup>) cantidad máxima calculada de dador de acuerdo con la fórmula:

$$100 - (3,917*\%Mg + 4,941*\%Al + 3,962*\%Ti) = \text{cantidad máx de dador (\%)}$$

que se basa en la suposición de que todo el Mg está en forma de  $MgCl_2$ , todo el Al está en forma de  $AlCl_3$  y todo el Ti está en forma de  $TiCl_4$  y no hay hidrocarburos presentes

### Ejemplo 6: polimerización

Para las polimerizaciones de propileno se utilizó un reactor de acero inoxidable 5 litros.

[0227] Se mezclaron aproximadamente 0,9 ml de trietil aluminio (TEA) (de Witco, utilizado tal como se recibió) en calidad de co-catalizador, unos 0,13 ml de dicitlopentil dimetoxi silano (DCDS) (de Wacker, secado con tamices moleculares) en calidad de dador externo y 30 ml de n-pentano, y los mismos se dejaron reaccionar durante 5 minutos. A continuación, la mitad de la mezcla se adicionó al reactor de polimerización y la otra mitad se mezcló con aproximadamente 20 mg de un catalizador. Después de 5 minutos adicionales, la mezcla de catalizador/TEA/dador/n-pentano se adicionó al reactor. La relación Al/Ti era de 250 mol/mol y la relación Al/DCDS era 10 mol/mol. Se introdujeron en el reactor 200 mmoles de hidrógeno y 1.400 g de propileno y la temperatura se elevó en aproximadamente 15 minutos a la temperatura de polimerización (80 °C). El tiempo de polimerización después de alcanzar la temperatura de polimerización fue de 60 minutos, tras lo cual el polímero formado se extrajo del reactor.

Tabla 2: Resultados de la polimerización

Catalizador	Actividad (kg PP/g cat)	XS (%peso)	MFR (g/ 10 min)
CE1	27,5	1,0	7,7
Ejemplo 2	15,6	1,9	19,0
Ejemplo 5	9,2	1,2	13,0

[0228] Tal como puede observarse a partir de la Tabla 2, los catalizadores según la invención dan origen a productos con un MFR mayor lo cual demuestra la mejor respuesta a hidrógeno con respecto al catalizador comparado.

### Ejemplo 7: Copolimerización

[0229] Se usó un reactor de acero inoxidable de 5 litros para las polimerizaciones de propileno. Se mezclaron 510  $\mu$ l (triethyl aluminio (TEA) (de Witco, utilizado tal como se recibió) en calidad de co-catalizador, 86  $\mu$ l de dicitlopentil dimetoxi silano (DCDS) (de Wacker, secado con tamices moleculares) en calidad de dador externo y 30 ml de n-pentano, y los mismos se dejaron reaccionar durante 5 minutos. A continuación, la mitad de la mezcla se adicionó al reactor de polimerización y la otra mitad se mezcló con 50 mg de componente de catalizador de acuerdo con el Ejemplo 5. Después de 10 minutos adicionales, la mezcla de catalizador/TEA/dador/n-pentano se adicionó al reactor. La relación Al/Ti fue 150 mol/mol y la relación Al/DCDS fue 10 mol/mol. Se introdujeron 300 mmoles de hidrógeno y 1.400 g de propileno en el reactor y la temperatura se elevó en aproximadamente 15 minutos a la temperatura de polimerización (70 °C). Se dio inicio a la aportación de etileno 5 minutos después de comenzar el aumento de temperatura (a aproximadamente 40 °C) y se aportó continuamente etileno durante toda la polimerización, en total 26,6 g. El tiempo de polimerización a 70 °C fue de 60 minutos, tras lo cual el polímero formado se extrajo del reactor. El rendimiento fue de 518 g.

### Ejemplo Comparativo 2: Copolimerización

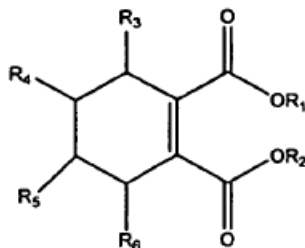
[0230] Se realizó de acuerdo con el ejemplo 7, excepto que el componente de catalizador fue el componente de catalizador según CE1, la cantidad de catalizador fue 14 mg, la relación Al/Ti 240 mol/mol, la relación Al/Dador 10 mol/mol y la cantidad de etileno aportado 26,4 g.

[0231] Tal como puede observarse a partir de la tabla 3, la aleatoriedad del copolímero producido con un componente de catalizador según la invención es más de 3 puntos porcentuales menor que la correspondiente para un copolímero preparado con el componente de catalizador que contiene ftalato de CE1.

Polimerización	Rendimiento	Actividad	MFR	Etileno	Aleatoriedad	XS
unidad	[g]	[kg PP/g cat]	[g/10 min]	[% peso]	[%]	[% peso]
Ejemplo 7	518	10,3	12	4,0	71,9	8,3
CE2	502	35,9	5,1	4,0	75,1	7,5

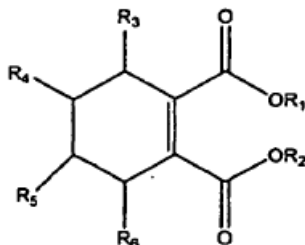
## REIVINDICACIONES

1. Componente de catalizador sólido con
- un contenido de Ti (determinado por Análisis de ICP) en el intervalo del 2,0 al 7,0% en peso
  - un contenido de Mg (determinado por Análisis de ICP) en el intervalo del 8,0 al 15,0% en peso
  - un contenido de Al (determinado por Análisis de ICP) en el intervalo del 0,0 al 0,4% en peso
  - un tamaño medio de partícula (determinado utilizando un Contador Coulter LS200 a 25°C en n-heptano) en el intervalo de 2 a 500  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 5 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 10 a 100  $\mu\text{m}$
  - un dador interno en el intervalo del 15,0 al 45,0% en peso, seleccionándose el dador interno de entre diésteres 1-ciclohexen-1,2-dicarboxílicos de fórmula (I)



siendo  $R_1$  y  $R_2$  idénticos o diferentes y pudiendo ser  $C_1$ - $C_3$ -alquilo lineal o ramificado,  $C_6$ - $C_{10}$ -arilo o  $C_5$ - $C_{20}$  alquilo lineal, ramificado o cíclico, y pudiendo ser  $R_3$  a  $R_6$  idénticos o diferentes y pudiendo ser hidrógeno o un  $C_1$ - $C_6$ -alquilo lineal o ramificado o un  $C_6$ - $C_{10}$ -arilo.

2. Proceso para preparar un componente de catalizador para polimerización de olefinas en forma de partículas sólidas, que comprende las etapas de
- preparar una solución de por lo menos un compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de por lo menos un compuesto de un metal del Grupo 2 con por lo menos un alcohol monohídrico (A) en un medio de reacción líquido orgánico,
  - adicionar dicha solución a por lo menos un compuesto de un metal de transición y
  - preparar las partículas sólidas del componente de catalizador,
- en donde, como dador interno, se adiciona un diéster 1-ciclohexen-1,2-dicarboxílico de fórmula (I)



siendo  $R_1$  y  $R_2$  idénticos o diferentes y pudiendo ser  $C_1$ - $C_3$ -alquilo lineal o ramificado,  $C_6$ - $C_{10}$ -arilo o  $C_5$ - $C_{20}$  alquilo lineal, ramificado o cíclico, y pudiendo ser  $R_3$  a  $R_6$  idénticos o diferentes y pudiendo ser hidrógeno o un alquilo  $C_1$  a  $C_6$  lineal o ramificado o un  $C_6$ - $C_{10}$ -arilo, o un precursor correspondiente en cualquier etapa anterior a la etapa c), y en donde en el proceso no se usa ningún compuesto de ftalato.

3. Proceso según la reivindicación 2, en el que el compuesto alcoxi (Ax) es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) o un producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y una mezcla de alcohol monohídrico (A) con otro alcohol (B) que comprende, además de la fracción hidroxilo, por lo menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente de una fracción hidroxilo.
4. Proceso según la reivindicación 2, en el que, además del por lo menos un compuesto alcoxi (Ax), se usa por lo menos un compuesto alcoxi (Bx) que es el producto de reacción de por lo menos un compuesto de metal del Grupo 2 y un alcohol (B) que comprende, además de la fracción hidroxilo, por lo menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente de una fracción hidroxilo.
5. Proceso según la reivindicación 2 ó 3, en el que los alcoholes monohídricos (A) son aquellos de fórmula ROH en la cual R es un alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  lineal o ramificado.

6. Proceso según la reivindicación 3 ó 4, en el que, en el alcohol (B), el otro grupo portador de oxígeno es una fracción éter.
- 5 7. Proceso según la reivindicación 3, 4 ó 6, en el que el alcohol (B) es un monoéter de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> glicol, en donde la fracción éter comprende de 2 a 18 átomos de carbono.
8. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho metal del Grupo 2 es magnesio.
- 10 9. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho metal de transición es un metal del Grupo 4 y/o un metal del Grupo 5, preferentemente Ti.
10. Proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que la preparación del componente de catalizador para polimerización de olefinas en forma de partículas sólidas comprende las etapas de
- 15 (a1) preparar una solución (S1) de por lo menos un compuesto alcoxi (Ax), que es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de un metal del Grupo 2 con por lo menos un alcohol monohídrico (A) y un dador de electrones de fórmula (I) o un precursor correspondiente del mismo en un medio de reacción líquido orgánico (OM1),
- (b1) combinar dicha solución (S1) con por lo menos un compuesto de metal de transición (CT), y
- 20 (c1) precipitar dicho componente de catalizador en forma de una partícula sólida, y
- (d1) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador para polimerización de olefinas.
11. Proceso según la reivindicación 10, en el que la adición de solución (S1) al por lo menos un compuesto de metal de transición (CT) en la etapa (b1) se realiza en un intervalo de temperaturas de 50 a 110 °C, temperatura a la cual el por lo menos un compuesto de metal de transición (CT) está en una forma líquida, dando como resultado la precipitación de dichos componentes de catalizador sólidos, con lo cual se puede adicionar un surfactante en la etapa (a1) o la etapa (b1).
- 25 12. Proceso según la reivindicación 10, en el que la solución (S1) se mezcla con por lo menos un compuesto de metal de transición (CT) en forma líquida a una temperatura de aproximadamente -20 °C a aproximadamente 30 °C y se precipitan los componentes de catalizador sólidos elevando subsiguientemente de manera lenta la temperatura a un intervalo de temperaturas de 50 a 110 °C, con lo cual la velocidad de aumento de la temperatura está en el intervalo de 0,1 °C a 30 °C por minuto, preferentemente de 0,5 a 10 °C por minuto y con lo cual se adiciona un surfactante a la solución (S1) antes de la etapa (b1).
- 30 13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 2 a 9, en el que la preparación del componente del catalizador en forma de partículas sólidas comprende las etapas de
- (a2) preparar una solución de por lo menos un compuesto alcoxi (Ax), que es un producto de reacción de por lo menos un compuesto de un metal del Grupo 2 con por lo menos un alcohol monohídrico (A) y un dador de electrones de fórmula (I) o un precursor del mismo en un medio de reacción líquido orgánico,
- 40 (b2) adicionar dicha solución de dicho compuesto alcoxi (Ax) a por lo menos un compuesto de un metal de transición para producir una emulsión, en donde su fase dispersa está en forma de gotitas y contiene más de un 50% molar del metal del Grupo 2 de dicho compuesto alcoxi (Ax),
- (c2) agitar la emulsión para mantener las gotitas de dicha fase dispersa dentro de dicho intervalo predeterminado de tamaños promedio de 2 a 500 μm,
- 45 (d2) solidificar dichas gotitas de la fase dispersa,
- (e2) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador para polimerización de olefinas.
14. Proceso según la reivindicación 13, caracterizado por que se lleva a cabo de manera continua.
- 50 15. Partículas del componente de catalizador obtenible según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14.
16. Catalizador para polimerización de olefinas que comprende partículas del componente de catalizador según la reivindicación 1 ó 15 y un co-catalizador, preferentemente un co-catalizador de alquil aluminio y opcionalmente un dador de electrones externo.
- 55 17. Uso del catalizador según se define en la reivindicación 16 para polimerizar olefinas, en particular α-olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, preferentemente etileno o propileno, opcionalmente con co-monómeros, seleccionados de entre monómeros C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>.