

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 859**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2006 E 06011312 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 1862481**

54 Título: **Catalizador con componente de Al-alcoxilo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.12.2016

73 Titular/es:
BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:
DENIFL, PETER y
LEINONEN, TIMO

74 Agente/Representante:
MILTENYI, Peter

ES 2 594 859 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizador con componente de Al-alcoxilo

5 La invención se refiere a un procedimiento para preparar un componente de catalizador de polimerización de olefinas particulado, particularmente uno que comprende un metal del grupo 2. La invención también se refiere al uso de un componente de catalizador de este tipo para preparar un catalizador, cuyo máximo de actividad está desplazado a una temperatura superior usada en la polimerización de olefinas.

Antecedentes de la invención

10 Los catalizadores de poliolefinas de tipo Ziegler-Natta (ZN) se conocen bien en el campo de los polímeros, generalmente, comprenden (a) al 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, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 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 donador interno. El catalizador de ZN también puede comprender (b) componente(s) de catalizador adicionales, tales como un cocatalizador y/o un donador externo.

15 Se conocen en el estado de la técnica diversos métodos para preparar catalizadores de ZN. En un método conocido, se prepara un sistema de catalizador de ZN soportado impregnando los componentes de catalizador sobre un material de soporte particulado. En el documento WO-A-01 55 230, el/los componente(s) de catalizador se soporta(n) sobre un material portador particulado poroso, inorgánico u orgánico, tal como sílice.

20 En un método bien conocido adicional, el material portador está basado en uno de los componentes de catalizador, por ejemplo en un compuesto de magnesio, tal como $MgCl_2$. Este tipo de material portador también puede formarse de diversos modos. El documento EP-A-713 886 de Japan Olefins describe la formación de aducto de $MgCl_2$ con un alcohol que entonces se emulsiona y finalmente la mezcla resultante se extingue provocando la solidificación de las gotitas.

25 Alternativamente, el documento EP-A-856 013 de BP da a conocer la formación de un portador a base de Mg sólido, en el que la fase que contiene el componente de Mg se dispersa en una fase continua y la fase de Mg dispersada se solidifica añadiendo la mezcla de dos fases a un hidrocarburo líquido.

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

Por consiguiente, en el caso de portadores externos, algunos ejemplos de los cuales se dieron a conocer anteriormente, la morfología del portador es uno de los factores definitorios para la morfología del catalizador final.

30 Una desventaja encontrada con los sistemas de catalizador soportado es que un posible tratamiento de superficie (etapa de impregnación) del soporte con uno o más compuestos catalíticamente activos puede conducir a una distribución no uniforme del/de los componente(s) activo(s) y en a su vez a un material de polímero no homogéneo.

35 Los documentos WO-A-00 08073 y WO-A-00 08074 describen métodos adicionales para producir un catalizador de ZN sólido, en el que se forman una disolución de un compuesto a base de Mg y uno o más compuestos de catalizador adicionales y el producto de reacción de la misma se precipita de la disolución calentando el sistema. Además, el documento EP-A-926 165 da a conocer otro método de precipitación, en el que se precipita una mezcla de $MgCl_2$ y alcóxido de Mg junto con un compuesto de Ti para dar un catalizador de ZN.

40 Los documentos EP-A-83 074 y EP-A-83 073 de Montedison dan a conocer métodos para producir un catalizador de ZN o un precursor del mismo, en los que se forma una emulsión o dispersión de compuesto de Mg y/o Ti en un medio líquido inerte o fase de gas inerte y dicho sistema se hace reaccionar con un compuesto de Al-alquilo compuesto para precipitar un catalizador sólido. Según los ejemplos dicha emulsión se añade entonces a un volumen más grande de compuesto de Al en hexano y se prepolimeriza para provocar la precipitación.

En general, una desventaja de tales métodos de precipitación es la dificultad para controlar la etapa de precipitación y por tanto la morfología de las partículas de catalizador que precipitan.

45 Además, la precipitación del/de los componente(s) de catalizador puede producirse a menudo por medio de una fase de producto intermedio "de tipo alquitrán". Dicho precipitado pegajoso no deseado se aglomera fácilmente y se pega a las paredes del reactor. La morfología del catalizador se perdería entonces por supuesto.

50 El documento WO 03/000757 describe un procedimiento para la preparación de un componente de catalizador de polimerización de olefinas, que permite preparar partículas sólidas de un componente de catalizador que comprende un metal del grupo 2 junto con un metal de transición.

El documento WO 2004/029112 da a conocer un procedimiento adicional para preparar un componente de catalizador de polimerización de olefinas, en el que el procedimiento se caracteriza además porque se pone en contacto un compuesto de aluminio-alquilo específico con el componente de catalizador, permitiendo un

determinado grado de aumento de la actividad a temperaturas superiores.

El documento US 5.413.979 describe un método adicional para la preparación de una composición de procatalizador sólido en el que se impregnan materiales de soporte con precursores de componente de catalizador con el fin de obtener un componente de catalizador.

- 5 El documento US 4.294.948 finalmente da a conocer un procedimiento para preparar un polímero o copolímero de olefinas, empleando un componente de catalizador de titanio sólido preparado tratando precursores de catalizador pulverizados con compuestos organometálicos de un metal de cualquiera de los grupos I o III de la tabla periódica, caracterizado porque la preparación del catalizador se produce usando materiales de precursor pulverizados, sólidos y particulados.
- 10 Los documentos JP-A-1403292, EP-A-1273595, EP-A1-0949280 y US 2951045A también dan a conocer catalizadores de polimerización de olefinas.

Para algunos catalizadores de ZN se sabe en la técnica los catalizadores tienen su máximo de actividad a una temperatura relativamente baja, lo que conduce a una actividad de catalizador disminuida o incluso drásticamente disminuida, si se desea que la polimerización se lleve a cabo a una temperatura superior.

- 15 Por consiguiente, aunque se ha realizado mucho trabajo de desarrollo en el campo de catalizadores de Ziegler-Natta, sigue habiendo la necesidad de métodos alternativos o mejorados de producción de catalizadores de ZN con propiedades deseables.

- 20 Es de particular interés obtener un catalizador en forma particulada que dé como resultado propiedades de polímero buenas y deseadas también cuando se usa en procedimientos de polimerización, en donde se usa una temperatura superior. Es decir el objeto de la invención es proporcionar un componente de catalizador que produce un catalizador que tiene una alta actividad incluso a temperaturas de polimerización superiores. Además se desea mucho tener catalizadores y productos de polímero adicionales que contengan una cantidad disminuida de residuos de catalizador, especialmente residuos de aluminio.

Descripción de la invención

- 25 Los inventores de la presente invención han encontrado sorprendentemente que pueden obtenerse partículas de catalizador que tienen una buena morfología, tamaño y distribución de tamaño de partícula uniforme mediante la preparación de catalizadores de tipo Ziegler-Natta (ZN), para su uso en polimerización de olefinas, en particular para la polimerización de propileno, identificados en la técnica anterior mencionada anteriormente, que muestran además un aumento de actividad a temperaturas de polimerización superiores, ilustrado en el presente documento por la alta actividad cuando se usa una temperatura de polimerización incluso por encima de 80°C mostrada en particular en los ejemplos. Además puede mostrarse que la actividad del catalizador aumenta cuando se usan temperaturas de polimerización superiores, ilustrado por el aumento de la temperatura de polimerización de desde 70°C hasta 80°C.
- 30 Los componentes de catalizador producidos según la invención tienen excelente morfología, buena distribución de tamaño de partícula y producen catalizadores de polimerización que tienen un máximo de actividad a temperaturas superiores. Además de la alta actividad los catalizadores tienen al mismo tiempo un contenido en Al muy bajo en comparación con los de la técnica anterior. Según el efecto de réplica, las partículas de polímero producidas usando el catalizador de la invención tienen muy buenas propiedades morfológicas, además. La preparación de catalizador de la invención se basa en un sistema de dos fases líquido/líquido en el que no son necesarios materiales portadores externos independientes tales como sílice o $MgCl_2$ con el fin de conseguir partículas de catalizador sólidas.
- 40

La presente invención se refiere por tanto a un procedimiento para preparar un componente de catalizador de polimerización de olefinas en forma de partículas que tienen un intervalo de tamaño predeterminado tal como se define en la reivindicación 1.

- 45 Los catalizadores conocidos hasta la fecha muestran a menudo sus actividades de polimerización más altas (máximo de actividad) a temperaturas de aproximadamente 60 a 70°C. Si la polimerización se lleva a cabo a una temperatura superior, es decir por encima de 70°C, por ejemplo a alrededor de 80°C o superior, tal como es deseable por ejemplo en algunos procedimientos específicos, la actividad del catalizador no es lo suficientemente alta, porque el máximo de actividad del catalizador normal está a una temperatura inferior. La actividad del catalizador es en algunos casos a 80°C aproximadamente la mitad de la actividad encontrada a 70°C.

- 50 Los procedimientos de polimerización en los que los catalizadores de la invención son útiles comprenden al menos una fase de polimerización. Normalmente el procedimiento de polimerización comprende fases o reactores de polimerización adicionales. En una realización particular el procedimiento contiene al menos una zona de reactor de masa y al menos una zona de reactor de fase gaseosa, comprendiendo cada zona al menos un reactor y estando dispuestos todos los reactores en cascada. En una realización particularmente preferida el procedimiento de polimerización para polimerizar olefinas, en particular propileno opcionalmente con comonomeros, como etileno u otras α -olefinas, comprende al menos un reactor de masa y al menos un reactor de fase gaseosa dispuestos en ese orden. En algunos procedimientos preferidos el procedimiento comprende un reactor de masa y al menos dos
- 55

reactores de fase gaseosa. El procedimiento puede comprender además reactores previos y posteriores. Los reactores previos comprenden normalmente reactores de prepolimerización. En estas clases de procedimientos se prefiere el uso de una temperatura de polimerización superior (por encima de 70°C, preferiblemente 80°C o superior, por ejemplo 85°C o superior) o bien en algunos o bien en todos los reactores de la cascada de reactores, para lograr algunas propiedades específicas para los polímeros.

Los inventores encontraron sorprendentemente que añadiendo una pequeña cantidad de un compuesto de aluminio-alcoxilo tal como se define en la reivindicación 1, al sistema de dos fases líquido/líquido durante la preparación del componente de catalizador, se obtiene un componente de catalizador que produce un catalizador de polimerización que tiene una actividad claramente mejorada a temperaturas superiores, como 80°C o superior. Además el máximo de actividad de polimerización está desplazado a temperaturas superiores, sin destruir la excelente morfología del catalizador o, posteriormente, la morfología del polímero. Además el contenido en aluminio en el catalizador final se reduce notablemente, en comparación con la cantidad añadida a la síntesis de componentes de catalizador y es muy pequeña en el catalizador final.

La idea básica y el objetivo de la invención era obtener un catalizador, que tenga una alta actividad a temperaturas superiores. En la práctica desde el punto de vista de la polimerización esto significa que los nuevos catalizadores de la invención son muy adecuados para procedimientos de polimerización en los que se usa una temperatura superior (> 70°C), porque tienen su máximo de actividad a un intervalo de temperatura superior. Esto significa que la actividad del catalizador sigue siendo aproximadamente igual o incluso mejora cuando la polimerización se lleva a cabo a una temperatura superior en comparación con los catalizadores preparados sin la adición del compuesto de aluminio-alcoxilo. Debe indicarse que el máximo de actividad del catalizador no es necesario a un único punto de temperatura sino más bien dentro de un intervalo de temperatura.

Según los resultados obtenidos por los inventores parece haber tres variables, que afectan a los resultados, concretamente;

- la etapa de adición del compuesto de Al

- la cantidad de compuesto de Al

- el tipo de compuesto de Al.

Según los hallazgos de los inventores parece que es decisivo añadir el compuesto de aluminio antes de que se haya completado la formación de las partículas de modo que el compuesto de aluminio pueda servir como una clase de cocatalizador interno para las partículas. Por consiguiente, la adición del compuesto de aluminio puede comenzar desde la etapa b) hasta la finalización de la formación de las partículas. La finalización de la formación de las partículas se logra habitualmente cuando los componentes solubles en tolueno restantes se han eliminado por lavado de las partículas de catalizador durante la solidificación de dichas partículas. Por tanto, el compuesto de aluminio puede añadirse preferiblemente, en forma pura o en forma de una disolución, desde poco antes del comienzo de la formación de la emulsión hasta su adición al líquido de lavado, principalmente tolueno, en una cantidad tal que el contenido en Al final de las partículas es de desde el 0,0 hasta el 0,7%, preferiblemente del 0,02 al 0,5% y lo más preferiblemente del 0,04 al 0,3% en peso de las partículas de catalizador finales. El contenido en Al más preferido puede variar dependiendo del tipo del compuesto de Al y de la etapa de adición. Por ejemplo en algunos casos la cantidad más preferida puede ser por ejemplo del 0,01 al 0,2% en peso. El compuesto de Al-alcoxilo que va a emplearse según la presente invención se añade durante la síntesis del componente de catalizador en cantidades de Al de desde 0,01 hasta 0,25 mol/mol de metal del grupo 2 añadido en forma de compuesto de metal del grupo 2, más preferiblemente de 0,02 a 0,1 mol/mol de, lo más preferiblemente de 0,03 a 0,08 mol/mol de metal del grupo 2 añadido.

Sin embargo, los inventores han encontrado sorprendentemente que la cantidad del contenido en Al final en el componente de catalizador es muy pequeña en comparación con la cantidad de Al añadida durante la preparación del componente de catalizador. Además se ha encontrado que no es necesario que la cantidad de compuesto de Al añadido sea demasiado alta. Sin querer restringirse a esta teoría, se cree que esto se debe principalmente al tipo de Al compuesto usado en la presente invención. Es decir el Al que se origina a partir de compuestos de Al-alcoxilo se retira más fácilmente del catalizador que los compuestos de Al que se origina a partir de otro tipo de compuestos de Al tal como se emplean en la técnica anterior. Sin embargo, tienen la capacidad de aumentar la actividad del catalizador muy eficazmente. Según la presente invención se ha encontrado ahora por tanto que usando un tipo específico de compuesto de Al en la preparación del componente de catalizador, la actividad a altas temperaturas de polimerización aumenta y todavía el contenido en Al en el catalizador final se reduce notablemente.

Los inventores encontraron que los compuestos de aluminio que van a usarse en la presente invención tal como se define en la reivindicación 1 permiten sorprendentemente un aumento de actividad adicional a temperaturas superiores. Además, una característica adicional que es que el máximo de actividad del catalizador está desplazado a una temperatura superior tal como se ilustra por el aumento de actividad del catalizador mostrado en los ejemplos, en comparación con la actividad del catalizador a 70°C y 80°C. Los compuestos de aluminio que van a emplearse según la presente invención se caracterizan porque comprenden al menos un residuo de alcoxilo (R) tal como se

define en la reivindicación 1, que es preferiblemente un grupo alcoxilo de cadena lineal que tiene de desde 1 hasta 6 átomos de carbono, lo más preferiblemente etóxido. Tal como puede deducirse además a partir de la reivindicación 1, el compuesto de aluminio comprende preferiblemente uno o dos residuos de alcoxilo, lo más preferiblemente un residuo de alcoxilo.

- 5 Además, el compuesto de aluminio que va a emplearse puede comprender residuos adicionales, que pueden seleccionarse independientemente de halógenos y grupos alquilo, preferiblemente grupos alquilo ramificados o de cadena lineal que tienen de desde 1 hasta 20, preferiblemente de 1 a 10 y más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono. Preferiblemente, el compuesto de aluminio que va a emplearse según la presente invención comprende uno o dos de tales residuos adicionales (X), que pueden ser idénticos o distintos, más preferiblemente el compuesto
- 10 de aluminio que va a emplearse según la presente invención comprende dos residuos X, que son preferiblemente idénticos. Ejemplos adecuados de grupos representados por el residuo X son halógenos, en particular cloro, bromo o yodo, o residuos de alquilo, preferiblemente grupos alquilo que tienen de desde 1 hasta 6 átomos de carbono y que son grupos alquilo de cadena lineal, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, preferiblemente metilo, etilo, propilo y/o butilo. En particular, preferiblemente el compuesto de aluminio que va a emplearse según la
- 15 presente invención comprende como residuo X uno o dos grupos etilo, lo más preferiblemente dos grupos etilo.

Ejemplos ilustrativos de compuestos de aluminio que van a emplearse según la presente invención son etóxido de dietilaluminio, dietóxido de etilaluminio, metóxido de dietilaluminio, propóxido de dietilaluminio, butóxido de dietilaluminio, etóxido de dicloroaluminio, dietóxido de cloroaluminio, etóxido de dimetilaluminio, de los cuales se prefiere en particular etóxido de dietilaluminio.

- 20 El nuevo método de la invención puede aumentarse a escala fácilmente con el fin de evitar problemas de aumento a escala comunes en la técnica anterior que condujeron a una morfología del catalizador y una distribución de tamaño de partícula no satisfactorias así como a una actividad reducida a una temperatura superior.

Preferiblemente, el procedimiento de la invención comprende además lavar y secar dichas partículas solidificadas recuperadas para obtener dicho componente de catalizador en una forma purificada.

- 25 El metal del grupo 2 usado en la etapa a) del procedimiento de la invención es preferiblemente magnesio, y el medio orgánico líquido comprende preferiblemente un hidrocarburo aromático C₆-C₁₀, preferiblemente tolueno.

- Como compuesto donador de electrones que va a hacerse reaccionar con el compuesto de metal del grupo 2 está preferiblemente un mono o diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático, pudiendo este último formar un complejo con estructura de tipo quelato. Dicho éster o diéster de ácido carboxílico aromático puede formarse *in situ*
- 30 mediante reacción de un dicloruro de diácido o cloruro de ácido carboxílico aromático con un alcohol C₂-C₁₆ y/o diol, y es preferible ftalato de dioctilo.

La reacción para la preparación del complejo de metal del grupo 2 se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 20°C a 80°C, y en el caso de que el metal del grupo 2 sea magnesio, la preparación del complejo de magnesio se lleva a cabo a una temperatura de 50°C a 70°C.

- 35 El compuesto de un metal de transición es preferiblemente un compuesto de un metal del grupo 4. El metal del grupo 4 es preferiblemente titanio, y su compuesto que va a hacerse reaccionar con el complejo de un metal del grupo 2 es preferiblemente un haluro.

- En una realización adicional de la invención, un compuesto de un metal de transición usado en el procedimiento también puede contener ligandos orgánicos normalmente usados en el campo conocido como catalizador de un
- 40 único sitio.

En una realización todavía adicional de la invención, también puede seleccionarse un compuesto de un metal de transición de metales del grupo 5, metales del grupo 6, compuestos de Cu, Fe, Co, Ni y/o Pd.

- El complejo del metal del grupo 2 es preferiblemente un complejo de magnesio. La invención se describirá a continuación en relación con una realización preferida del procedimiento, concretamente un procedimiento para la
- 45 preparación de un catalizador de tipo Ziegler-Natta.

- En una realización preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir catalizadores del tipo Ziegler-Natta en forma de partículas que tienen un intervalo de tamaño predeterminado, comprendiendo dicho procedimiento: preparar una disolución de complejo de magnesio haciendo reaccionar un compuesto de alcoxi-
- 50 magnesio y un donador de electrones o precursor del mismo en un medio de reacción líquido aromático C₆-C₁₀; haciendo reaccionar dicho complejo de magnesio con un compuesto de al menos un metal del grupo 4 de cuatro valencias a una temperatura mayor de 10°C y menor de 60°C para producir una emulsión de una fase más densa, insoluble en TiCl₄/tolueno, dispersada en aceite que tiene una razón en moles de metal del grupo 4/Mg de 0,1 a 10 en una fase dispersa en aceite que tiene un razón en moles de metal del grupo 4/Mg de 10 a 100; agitando la emulsión, opcionalmente en presencia de un estabilizador de emulsión y/o un agente que minimiza la turbulencia,
- 55 con el fin de mantener las gotitas de dicha fase dispersada dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm. Las partículas de catalizador se obtienen tras solidificar dichas partículas de la fase dispersada por ejemplo

mediante calentamiento.

Dichas fases dispersa y dispersada pueden distinguirse por tanto una de otra por el hecho de que el aceite más denso, si está en contacto con una disolución de tetracloruro de titanio en tolueno, no se disolverá en la misma. Una disolución adecuada para establecer este criterio sería una que tiene una razón en moles de tolueno de 0,1 a 0,3.

5 También pueden distinguirse por el hecho de que la gran preponderancia del Mg proporcionado (como complejo) para la reacción con el compuesto de metal del grupo 4 está presente en la fase dispersada, tal como se revela por la comparación con las respectivas razones en moles de metal del grupo 4/Mg.

10 En efecto, por tanto, prácticamente la totalidad del producto de reacción del complejo de Mg con el metal del grupo 4, que es el precursor del componente de catalizador final, se convierte en la fase dispersada, y avanza a través de las etapas de procesamiento adicionales hasta la forma particulada final. La fase dispersa, que contiene todavía una cantidad útil de metal del grupo 4, puede volver a procesarse para la recuperación de ese metal.

15 La producción de un producto de reacción de dos fases, en vez de una única fase (como en la práctica anterior) se favorece llevando a cabo la reacción del complejo de Mg/metal del grupo 4 a baja temperatura, específicamente por encima de 10°C pero por debajo de 60°C, preferiblemente entre por encima de 20°C y por debajo de 50°C. Puesto que las dos fases tenderán de manera natural a separarse en una fase inferior, más densa y una fase más ligera sobrenadante, si es necesario para mantener el producto de reacción como una emulsión mediante agitación, preferiblemente en presencia de un estabilizador de emulsión.

20 Las partículas resultantes de la fase dispersada de la emulsión son de un tamaño, una morfología (conformación esférica) y una uniformidad que hacen que el componente de catalizador final sea extremadamente eficaz en la polimerización de olefinas. Esta morfología se conserva durante el calentamiento para solidificar las partículas, y por supuesto a lo largo de todas las etapas de secado lavado final y secado opcional. En cambio, esto es difícil hasta el punto de que es imposible lograr tal morfología a través de precipitación, debido a la falta de control fundamental de la nucleación y el crecimiento, y el gran número de variables que afectan a estos acontecimientos.

25 El donador de electrones es preferiblemente un éster de ácido carboxílico aromático, siendo un éster particularmente favorecido ftalato de dioctilo. El donador puede formarse convenientemente *in situ* mediante reacción de un precursor de cloruro de ácido carboxílico aromático con un alcohol C₂-C₁₆ y/o diol. El medio de reacción líquido comprende preferiblemente tolueno.

30 Además, pueden usarse adicionalmente agentes de emulsionamiento/estabilizadores de emulsión de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilidad de la emulsión. Para dichos fines, pueden usarse por ejemplo tensioactivos, por ejemplo una clase basada en polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferiblemente, dichos estabilizadores de emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos, en particular aquellos con cadenas laterales de éster de tamaño medio que tienen más de 10, preferiblemente más de 12 átomos de carbono y preferiblemente menos de 30, y preferiblemente de 12 a 20 átomos de carbono en la cadena lateral de éster. Se prefieren particularmente acrilatos C₁₂ a C₂₀ no ramificados tales como metacrilato de poli(hexadecilo) y metacrilato de poli(octadecilo).

35 Además, en algunas realizaciones puede añadirse un agente que minimiza la turbulencia (TMA) a la mezcla de reacción con el fin de mejorar la formación de la emulsión y mantener la estructura de la emulsión. Usando dicho TMA, pueden obtenerse partículas de componente de catalizador, teniendo dichas partículas una distribución de tamaño muy estrecha.

40 Preferiblemente, el TMA se añade a la mezcla de reacción cuando se forma la emulsión, sin embargo en cualquier caso antes de que comience la solidificación de las gotitas de la fase dispersada con el fin de garantizar que puede obtenerse una distribución de tamaño de partícula bastante uniforme.

Dicho agente TMA tiene que ser inerte y soluble en la mezcla de reacción en las condiciones de reacción, lo que significa que se prefieren polímeros sin grupos polares.

45 Por consiguiente, dicho TMA o mezclas del mismo se prefieren como polímeros que tienen cadenas de estructura principal de carbono alifáticas lineales, que pueden ramificarse con cadenas laterales cortas sólo con el fin de servir para condiciones de flujo uniforme cuando se agitan. Dicho TMA se selecciona preferiblemente en particular de polímeros de α -olefina de monómeros de α -olefina con de 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o mezclas de los mismos, que tienen el peso molecular y la estructura principal general tal como se definieron anteriormente. Lo más preferiblemente es polideceno.

50 Puede añadirse TMA a la emulsión en una cantidad de por ejemplo 1 a 1.000 ppm, preferiblemente de 5 a 100 ppm y más preferiblemente de 5 a 50 ppm, basándose en el peso total de la mezcla de reacción.

55 Se ha encontrado que se obtienen los mejores resultados cuando la razón en moles de metal del grupo 4/Mg del aceite más denso es de 1 a 5, preferiblemente de 2 a 4, y la del aceite de la fase dispersa es de 55 a 65. Generalmente la razón de la razón en moles de metal del grupo 4/Mg en el aceite de la fase dispersa con respecto a la del aceite más denso es de al menos 10.

La solidificación de las gotitas de la fase dispersada mediante calentamiento se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura de 70-150°C, habitualmente a 80-110°C, preferiblemente a 90-110°C.

5 El componente de catalizador finalmente obtenido está deseablemente en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm , preferiblemente de 10 a 100, más preferiblemente de 20 a 50 μm .

La presente invención comprende además un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un componente de catalizador preparado tal como se mencionó anteriormente, en asociación con un cocatalizador de alquil-aluminio y opcionalmente donadores, y el uso de ese catalizador de polimerización para la polimerización de olefinas C_2 a C_{10} .

10 Los reactivos pueden añadirse al medio de reacción aromático en cualquier orden. Sin embargo, se prefiere que en una primera etapa el compuesto de alcoxi-magnesio se haga reaccionar con un precursor de haluro de ácido carboxílico del donador de electrones para formar un producto intermedio; y en una segunda etapa el producto obtenido se hace reaccionar adicionalmente con el metal del grupo 4. El compuesto de magnesio contiene preferiblemente desde 1 hasta 20 átomos de carbono por grupo alcoxilo, y el ácido carboxílico debe contener al
15 menos 8 átomos de carbono.

La reacción del compuesto de magnesio, el haluro de ácido carboxílico y el alcohol polihidroxilado se realiza satisfactoriamente a temperaturas en el intervalo de 20 a 80°C, preferiblemente de 50 a 70°C. Sin embargo, el producto de esa reacción, el "complejo de Mg", se hace reaccionar con el compuesto de metal del grupo 4 a una temperatura inferior, al contrario que la práctica anterior, para ocasionar la formación de un producto de dos fases,
20 de aceite en aceite.

El uso de un medio aromático para la preparación del complejo de Mg contribuye a una morfología de producto constante y a una densidad aparente superior. La morfología y la densidad aparente del catalizador se correlacionan con la morfología y la densidad aparente del producto de polímero según el denominado "efecto de replicación".

25 La técnica adoptada en el régimen novedoso de la invención es inherentemente más precisa que la empleada anteriormente, y por tanto contribuye adicionalmente a la constancia del producto, así como a una reducción nítida de los volúmenes de disolvente que han de manipularse y por tanto a una mejora de la economía del procedimiento.

El medio de reacción usado como disolvente puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, conteniendo los últimos preferiblemente 5 - 9 átomos de carbono, más preferiblemente 5 - 7 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el medio de reacción líquido usado como disolvente en la
30 reacción es aromático y se selecciona más preferiblemente de hidrocarburos tales como bencenos sustituidos y no sustituidos, preferiblemente de bencenos alquilados, incluso más preferiblemente de tolueno y los xilenos, y es lo más preferiblemente tolueno. La razón molar de dicho medio aromático con respecto a magnesio es preferiblemente menor de 10, por ejemplo de desde 4 hasta 10, preferiblemente desde 5 hasta 9.

35 El producto particulado recuperado se lava al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, lo más preferiblemente al menos tres veces con un hidrocarburo, que se selecciona preferiblemente de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferiblemente con tolueno, particularmente con tolueno caliente (por ejemplo de 80 a 100°C), que puede incluir una cantidad menor o mayor de TiCl_4 en el mismo. La cantidad de TiCl_4 puede variar desde un pequeño % en volumen hasta más del 50% en volumen, tal como desde el 5% en volumen hasta el 50% en volumen, preferiblemente hasta el 30% en volumen y más preferiblemente desde el 5 hasta el 15% en volumen.
40 También es posible que al menos un lavado se realice con el 100% en volumen de TiCl_4 . Pueden realizarse uno o más lavados adicionales tras los lavados con hidrocarburos aromáticos y/ o TiCl_4 con hidrocarburos alifáticos de 4 a 8 átomos de carbono. Preferiblemente estos últimos lavados se realizan con heptano y/o pentano. Los lavados pueden realizarse 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.
45 Según una realización preferida de la presente invención el compuesto de aluminio-alcoxilo que va a usarse en la preparación del componente de catalizador de la invención puede añadirse a cualquiera de los medios de lavado, sin embargo preferiblemente no al último o los dos últimos lavados.

El lavado puede optimizarse para dar un componente de catalizador con propiedades novedosas y deseables. Finalmente, el componente de catalizador lavado se recupera. Puede secarse adicionalmente, tal como mediante evaporación o purgado con nitrógeno, o puede suspenderse para dar un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.
50

Es preferible que los productos intermedios así como el producto final del procedimiento sean compuestos distintos con una composición esencialmente estequiométrica. A menudo, son complejos. Un complejo es, según Römpps Chemie-Lexicon, 7. Edición, Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart, 1973, página 1831, "un nombre derivado de compuestos de orden superior, que se originan a partir de la combinación de moléculas, a
55 diferencia de compuestos de primer orden, átomos en cuya creación participan".

El grupo de compuestos de alcoxi-magnesio se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, complejos de un dihaluro de magnesio y un alcohol, y complejos de un dihaluro de magnesio y un

- 5 dialcóxido de magnesio. Puede ser un producto de reacción de un alcohol y un compuesto de magnesio seleccionado del grupo que consiste en dialquilmagnesios, alcóxidos de alquil-magnesio, haluros de alquil-magnesio y dihaluros de magnesio. Puede seleccionarse adicionalmente del grupo que consiste en dialquiloxi-magnesios, diariloxi-magnesios, haluros de alquiloxi-magnesio, haluros de ariloxi-magnesio, alcóxidos de alquil-magnesio, alcóxidos de aril-magnesio y arilóxidos de alquil-magnesio.
- 10 El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de un dihaluro de magnesio tal como dicloruro de magnesio o un dialquil-magnesio de fórmula R_2Mg , en la que cada uno de los dos R es un alquilo C_1-C_{20} similar o diferente, preferiblemente un alquilo C_4-C_{10} similar o diferente. Magnesio-alquilos típicos son etilbutil-magnesio, dibutil-magnesio, dipropil-magnesio, propilbutil-magnesio, dipentil-magnesio, butilpentil-magnesio, butiloctil-magnesio y dioctil-magnesio. Lo más preferiblemente, una R de la fórmula R_2Mg es un grupo butilo y la otra R es un grupo octilo, es decir el compuesto de dialquil-magnesio es butiloctil-magnesio.
- 15 Compuestos de alquil-alcoxi-magnesio típicos $RMgOR$, cuando se usan, son butóxido de etil-magnesio, pentóxido de butil-magnesio, butóxido de octil-magnesio y octóxido de octil-magnesio.
- 20 Dialquil-magnesio, alcóxido de alquil-magnesio o dihaluro de magnesio pueden reaccionar con un alcohol monohidroxilado $R'OH$, o una mezcla del mismo con un alcohol polihidroxilado $R'(OH)_m$.
- Alcoholes monohidroxilados C_1-C_{20} típicos son metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol sec-amílico, alcohol terc-amílico, dietilcarbinol, alcohol amílico activo, alcohol sec-isoamílico, terc-butilcarbinol. Alcoholes monohidroxilados C_6-C_{10} típicos son hexanol, 2-etil-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, diisobutilcarbinol, 1-decanol y 2,7-dimetil-2-octanol. Alcoholes monohidroxilados $>C_{10}$ típicos son n-1-undecanol, n-1-dodecanol, n-1-tridecanol, n-1-tetradecanol, n-1-pentadecanol, 1-hexadecanol, n-1-heptadecanol y n-1-octadecanol. Los alcoholes monohidroxilados pueden estar insaturados, siempre que no actúen como venenos de catalizador.
- 25 Alcoholes monohidroxilados preferibles son los de fórmula $R'OH$ en la que R' es un grupo alquilo C_2-C_{16} , lo más preferiblemente un grupo alquilo C_4-C_{12} , particularmente 2-etil-1-hexanol.
- 30 El medio de reacción aromático también puede contener un polialcohol, que puede ser una cadena lineal o ramificada. Alcoholes polihidroxilados C_2 a C_6 típicos pueden ser de cadena lineal o ramificados e incluyen etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, y trioles tales como glicerol, metilolpropano y pentaeritritol. El alcohol polihidroxilado puede seleccionarse basándose en la actividad y morfología que proporciona al componente de catalizador.
- 35 Preferiblemente, todo el éster de ácido carboxílico aromático es esencialmente un producto de reacción de un haluro de ácido carboxílico, preferiblemente un dihaluro de ácido dicarboxílico, más preferiblemente un dihaluro de ácido α,β -dicarboxílico insaturado, lo más preferiblemente dicloruro de ácido ftálico, con el alcohol monohidroxilado.
- 40 El compuesto de un compuesto de metal del grupo 4 de cuatro valencias que contiene un halógeno es preferiblemente un tetrahaluro de titanio. Equivalente a tetrahaluro de titanio es la combinación de un haluro de alcoxi-titanio y un agente de halogenación para el mismo, que puede formar un tetrahaluro de titanio *in situ*. El haluro más preferido es el cloruro, para zirconio y hafnio así como para titanio.
- Las condiciones de reacción usadas en el procedimiento reivindicado pueden variarse según los reactantes y agentes usados.
- 45 Tal como se sabe, la adición de al menos un hidrocarburo halogenado durante el procedimiento puede conducir a una actividad catalítica mejorada adicional. Los hidrocarburos halogenados reactivos tienen preferiblemente la fórmula $R''X''_n$ en la que R'' es un grupo hidrocarbilo C_1-C_{20} n-valente, particularmente una parafina C_1-C_{10} , X'' es un halógeno y n es un número entero de desde 1 hasta 4.
- 50 Tales hidrocarburos clorados incluyen monoclorometano, diclorometano, triclorometano (cloroformo), tetraclorometano, monocloroetano, (1,1)-dicloroetano, (1,2)-dicloroetano, (1,1,1)-tricloroetano, (1,1,2)-tricloroetano, (1,1,1,2)-tetracloroetano, (1,1,2,2)-tetracloroetano, pentacloroetano, hexacloroetano, (1)-cloropropano, (2)-cloropropano, (1,2)-dicloropropano, (1,3)-dicloropropano, (1,2,3)-tricloropropano, (1)-clorobutano, (2)-clorobutano, cloruro de isobutilo, cloruro de terc-butilo, (1,4)-diclorobutano, (1)-cloropentano, (1,5)-dicloropentano. Los hidrocarburos clorados también pueden estar insaturados, siempre que la insaturación no actúe como veneno de catalizador en el componente de catalizador final.
- 55 En la fórmula anterior, R'' es preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_{10} mono o bivalente, independientemente, X'' es preferiblemente cloro e, independientemente, n es preferiblemente 1 ó 2. Los compuestos preferidos incluyen cloruro de butilo (BuCl), dicloroalcanos tales como (1,4)-diclorobutano, y cloruro de butilo terciario.
- Aunque la preparación del catalizador según el método de la invención puede llevarse a cabo de manera

discontinua, también es preferible y posible preparar el componente de catalizador de manera semicontinua o continua. En tal procedimiento semicontinuo o continuo, la disolución del complejo del metal del grupo 2 y dicho donador de electrones, que se prepara haciendo reaccionar el compuesto de dicho metal con dicho donador de electrones en un medio de reacción líquido orgánico, se mezcla con al menos un compuesto de un metal de transición, que puede solubilizarse en el mismo o diferente medio de reacción líquido orgánico. La disolución así obtenida se agita entonces, posiblemente en presencia de un estabilizador de emulsión, y luego la emulsión así agitada se alimenta a un reactor de gradiente de temperatura, en el que la emulsión se somete a un gradiente de temperatura, conduciendo por tanto a la solidificación de las gotitas de una fase dispersada de la emulsión. El TMA opcional está contenido preferiblemente en la disolución del complejo o se añade a la disolución antes de alimenar la disolución agitada al reactor de gradiente de temperatura.

Cuando se alimenta dicha emulsión agitada al reactor de gradiente de temperatura, puede alimentarse adicionalmente un disolvente inerte, en el que las gotitas no son solubles, a ese reactor de gradiente con el fin de mejorar la formación de gotitas y conduciendo por tanto a un tamaño de grano uniforme de las partículas del componente de catalizador, que se forman en el reactor de gradiente de temperatura cuando pasan a través de dicha línea. Tal disolvente adicional puede ser el mismo que el medio de reacción líquido orgánico, que se usa para preparar la disolución del complejo del metal del grupo 2 tal como se explicó anteriormente en más detalle.

Las partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefinas pueden recuperarse posteriormente mediante una unidad de filtración en corriente y luego, opcionalmente tras algunas etapas de lavado y secado adicionales con el fin de eliminar componentes de partida sin reaccionar, pueden almacenarse para su uso adicional. En una realización el catalizador puede alimentarse tras las etapas de lavado al reactor de polimerización de olefinas reactor, de modo que se garantiza una alimentación y preparación continuas al reactor. También es posible mezclar el componente de catalizador solidificado y lavado con un líquido fluido oleoso y almacenar y usar el componente de catalizador como suspensión de componente de catalizador-aceite. De este modo las etapas de secado pueden evitarse, que pueden ser algunas veces perjudiciales para la morfología de los componentes de catalizador. Este método de suspensión de aceite se describe en general en el documento EP1489110 del solicitante, incorporado en el presente documento como referencia.

Tal como puede observarse a partir de la descripción anterior del procedimiento semicontinuo o continuo, es posible por tanto usar recipientes de reacción separados para las diferentes etapas de procedimiento y transferir los productos de reacción que se preparan en los respectivos recipientes de reacción y alimentarlos en línea a recipientes de reacción adicionales para la formación de la emulsión y, posteriormente, de las partículas solidificadas.

Se prefiere usar un procedimiento completamente continuo ya que el ahorro de tiempo en dicho procedimiento es notable. En tal procedimiento completamente continuo, la formación de las partículas solidificadas podría llevarse a cabo en la línea de gradiente de temperatura en la clase de reactor de tubería, que es suficientemente largo y que se somete a dicho gradiente de temperatura desde la temperatura inicial en el intervalo inferior de 20 a 80°C hasta una "temperatura de solidificación" de 70 a 150°C. El gradiente de temperatura se obtiene preferiblemente por medio del calentamiento del reactor de tubería desde el exterior aplicando calentadores normales, microondas, etc.

Tal como se mencionó anteriormente, puede usarse preferiblemente una unidad de filtración para filtrar las partículas solidificadas a partir de la corriente de disolvente. Para dicha unidad de filtración, pueden usarse diversos tambores y sistemas de tamizado, dependiendo de los tamaños de partícula específicos.

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

En dichos ejemplos, los ejemplos 1 a 8, según la invención, ilustran las diversas modificaciones cuando se añade el compuesto de aluminio. Los ejemplos comparativos 1 a 3 son ejemplos que emplean un compuesto de aluminio que no comprende un residuo de alcoxilo.

En los ejemplos se usaron los siguientes métodos de medición:

velocidad de flujo del fundido, MFR: norma ISO 1133; 230°C, carga de 2,16 kg

compuestos solubles en xileno, XS: fracción soluble en xileno de producto a 25°C.

DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN SOLUBLE EN XILENO (XS)

Se disuelven 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Tras 30±2 minutos se permite que la disolución se enfríe durante 15 minutos a temperatura ambiental y luego se permite que sedimente durante 30 minutos a 25±0,5°C. Se filtra la disolución con papel de filtro al interior de dos matraces de 100 ml.

La disolución del primer recipiente de 100 ml se evaporó en flujo de nitrógeno y el residuo se seca a vacío a 90°C hasta que se alcanza un peso constante.

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

m_0 = cantidad de polímero inicial (g)

m_1 = peso de residuo (g)

v_0 = volumen inicial (ml)

v_1 volumen de muestra analizada (ml)

- 5 M_w significa peso molecular promedio en peso y M_n es el peso molecular promedio en número determinado de una manera conocida usando cromatografía de exclusión molecular (SEC).

MWD significa M_w/M_n , y se determina mediante dicho método de SEC.

- 10 Reología: Se llevaron a cabo mediciones reológicas dinámicas con un instrumento Rheometrics RDA-II QC sobre muestras moldeadas por compresión bajo atmósfera de nitrógeno a 200°C usando una placa de 25 mm de diámetro y geometría de placa. Se realizaron experimentos de cizalladura oscilatoria dentro del intervalo de deformación viscoelástico lineal a frecuencias de 0,01 a 500 rad/s. (Norma ISO6721-1)

Se obtuvieron los valores de módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G^*) y viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia (ω).

- 15 Se calculó la viscosidad a cizalladura cero (η_0) usando una fluidez compleja definida como la inversa de la viscosidad compleja. Su parte real e imaginaria se definen por tanto mediante

$$f'(\omega) = \eta'(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2] \text{ y}$$

$$f''(\omega) = \eta''(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

A partir de las siguientes ecuaciones

$$\eta' = G'' / \omega \text{ y } \eta'' = G' / \omega$$

- 20 $f'(\omega) = G''(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$

$$f''(\omega) = G'(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

Los índices de comportamiento pseudoplástico (SHI), que se correlacionan con MWD y son independientes del peso molecular, se calcularon según Heino^{1,2)} (a continuación).

- 25 El SHI se calcula dividiendo la viscosidad a cizalladura cero entre un valor de viscosidad compleja, obtenido a un determinado valor de estrés por cizalladura, G^* . La abreviatura, SHI (0/50), es la razón entre la viscosidad a cizalladura cero y la viscosidad al estrés por cizalladura de 50000 Pa.

1) Rheological characterization of polyethylene fractions. Heino, E.L.; Lehtinen, A; Tanner, J.; Seppälä, J. Neste Oy, Porvoo, Finlandia. Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11º (1992), 1 360-362

- 30 2) The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene. Heino, Eeva-Leena. Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia. Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995

Ejemplo 1

Preparación del complejo de Mg soluble

- 35 Se preparó una disolución de complejo de magnesio añadiendo, con agitación, 78,0 kg de una disolución al 20% en tolueno de butiloxil magnesio (BOMAG A) a 27,1 kg de 2-etilhexanol en un reactor de acero de 150 l. Durante la adición, se mantuvo el contenido del reactor por debajo de 35°C. Después de que se añadieran 7,98 kg de dicloruro de 1,2-ftaloilo y se agitara la mezcla de reacción durante 60 minutos a 60°C, se enfrió la disolución hasta temperatura ambiente y se almacenó.

Preparación del componente de catalizador:

- 40 Se colocaron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. Se ajustó la velocidad de mezclado a 170 rpm y se añadieron 32,0 g del complejo de Mg a la mezcla de reacción agitada a lo largo de un periodo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg, se mantuvo el contenido del reactor por debajo de 30°C. Después de eso se añadieron 1,0 ml de una disolución en tolueno de 2,0 mg de polideceno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254 y 10 ml de heptano. Entonces se elevó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 90°C a lo largo de un periodo de 30 minutos y se mantuvo a ese nivel durante 30 minutos con agitación.

- 45 Tras la sedimentación y el efecto sifón, se añadieron al reactor 100 ml de tolueno que contenían 1,25 ml de etóxido

de dietilaluminio (Dealox) (10% en volumen). Tras 30 minutos de mezclado se sedimentaron los sólidos y se sometió el líquido a efecto sifón. Entonces se lavaron los sólidos con 60 ml de heptano durante 20 minutos a 90°C y con 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Finalmente, se secó el catalizador a 60°C mediante purga con nitrógeno.

- 5 El contenido en Ti, Mg, Al y DOP en el catalizador se da a conocer en la tabla 1.

Polimerización

Se realizó la polimerización de propileno a 80°C con el componente de catalizador en un reactor de 5 litros con agitador. Se mezclaron trietilaluminio (TEA) (cocatalizador) (razón molar de Al/Ti de 250), ciclohexilmetildimetoxisilano (donador externo Do y razón molar de Al/Do de 10) y 30 ml de pentano y se permitió que reaccionaran durante 5 minutos. Se añadió la mitad de la mezcla al reactor y se mezcló la otra mitad con 19,4 mg del componente de catalizador. Tras 10 minutos, se añadió la mezcla de catalizador/TEA/donador/pentano al reactor. Se añadieron 70 mmol de hidrógeno y 1400 g de propileno al reactor y se elevó la temperatura hasta 80°C en el plazo de 20 minutos mientras se agitaba. Se detuvo la reacción tras 60 minutos a 80°C eliminando por lavado el propileno sin reaccionar con enfriamiento. Los resultados se muestran en la tabla 2.

- 15 Se llevó a cabo la polimerización de propileno a 70°C como a 80°C usando 18,8 mg del componente de catalizador. La actividad a 70°C fue de 25,6 kg de PP/g de cat.

Los resultados se muestran en las tablas 2 y 3.

Ejemplo 2

El complejo de magnesio era el mismo que en el ejemplo 1.

- 20 Preparación del componente de catalizador:

Se colocaron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. Se ajustó la velocidad de mezclado a 170 rpm. Se añadieron 32,0 g del complejo de Mg a la mezcla de reacción agitada a lo largo de un periodo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg se mantuvo el contenido del reactor por debajo de 30°C. Entonces se añadieron 1,0 ml de una disolución en tolueno de 3,0 mg de polideceno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254 y 10 ml de heptano. Entonces se elevó lentamente la temperatura de la mezcla de reacción hasta 90°C a lo largo de un periodo de 30 minutos y se mantuvo a ese nivel durante 30 minutos con agitación.

- Tras la sedimentación y el efecto sifón, se añadieron al reactor 100 ml de tolueno que contenían 1,25 ml de etóxido de dietilaluminio (10% en volumen). Entonces se añadieron 30 ml de $TiCl_4$ manteniendo la temperatura a 90°C.
- 30 Entonces se lavaron los sólidos con 60 ml heptano durante 20 minutos a 90°C y con 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Finalmente, se secó el componente de catalizador a 60°C mediante purga con nitrógeno.

El contenido en Ti, Mg, Al y DOP en el catalizador se da a conocer en la tabla 1.

Se llevó a cabo la polimerización de propileno a 80°C como en el ejemplo 1 usando 15,3 mg del componente de catalizador.

- 35 Los resultados de la polimerización y la composición de catalizador se muestran en las tablas 1, 2 y 3.

Ejemplo 3

El complejo de magnesio era el mismo que en el ejemplo 1.

Se realizó la preparación del componente de catalizador como en el ejemplo 2, excepto porque la cantidad de Dealox era de 1,5 ml.

- 40 Se llevó a cabo la polimerización como en el ejemplo 1 a 80°C usando 13,4 mg del componente de catalizador y a 70°C usando 17,1 mg del componente de catalizador. La actividad a 70°C fue de 39,9 kg de PP/g de cat.

Los resultados de la polimerización y la composición de catalizador se muestran en las tablas 1, 2 y 3.

Ejemplo 4

El complejo de magnesio era el mismo que en el ejemplo 1.

- 45 Se realizó la preparación del componente de catalizador como en el ejemplo 3, excepto porque el lavado con $TiCl_4$ se realizó a 100°C.

Se llevó a cabo la polimerización a 80°C como en el ejemplo 1 usando 15,2 mg del componente de catalizador.

Los resultados de la polimerización y la composición de catalizador se muestran en las tablas 1, 2 y 3.

Ejemplo 5

El complejo de magnesio era el mismo que en el ejemplo 1.

5 Se realizó la preparación del componente de catalizador como en el ejemplo 3, excepto porque el lavado con $TiCl_4$ se realizó a 80°C.

Se llevó a cabo la polimerización a 80°C como en el ejemplo 1 usando 15,0 mg del componente de catalizador.

Los resultados de la polimerización y la composición de catalizador se muestran en las tablas 1, 2 y 3.

Ejemplo 6

El complejo de magnesio era el mismo que en el ejemplo 1.

10 Se realizó la preparación del componente de catalizador como en el ejemplo 5, excepto porque la cantidad de Dealox era de 2,5 ml.

Se llevó a cabo la polimerización a 80°C como en el ejemplo 1 usando 13,0 mg del componente de catalizador.

Los resultados de la polimerización y la composición de catalizador se muestran en las tablas 1, 2 y 3.

Ejemplo 7

15 El complejo de magnesio era el mismo que en el ejemplo 1.

Se realizó la preparación del componente de catalizador como en el ejemplo 5, excepto porque se diluyó $TiCl_4$ con tolueno en una razón de 1:3 (1 parte (7,5 ml) de $TiCl_4$ y 3 partes (22,5 ml) de tolueno).

Se llevó a cabo la polimerización a 80°C como en el ejemplo 1 usando 14,0 mg del componente de catalizador.

Los resultados de la polimerización y la composición de catalizador se muestran en las tablas 1, 2 y 3.

20 Ejemplo 8

El complejo de magnesio era el mismo que en el ejemplo 1.

Preparación del componente de catalizador:

25 Se colocaron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. Se ajustó la velocidad de mezclado a 170 rpm y se añadieron 32,0 g del complejo de Mg a la mezcla de reacción agitada a lo largo de un periodo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg se mantuvo el contenido del reactor por debajo de 30°C. Entonces se añadieron 1,5 ml de Dealox a la mezcla de reacción. Después de eso se añadieron 1,0 ml de una disolución en tolueno de 2,0 mg de polideceno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254 y 10 ml de heptano. Entonces se elevó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 90°C a lo largo de un periodo de 30 minutos y se mantuvo a ese nivel durante 30 minutos con agitación.

30 Tras la sedimentación y el efecto sifón, se añadieron 30 ml de $TiCl_4$ manteniendo la temperatura a 90°C. Tras 30 minutos de mezclado se sedimentaron los sólidos y se sometió el líquido a efecto sifón. Entonces se lavaron los sólidos con 100 ml de tolueno durante 30 minutos a 90°C, con 60 ml de heptano durante 20 minutos a 90°C y con 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Finalmente, se secó el catalizador a 60°C mediante purga con nitrógeno. Se llevó a cabo la polimerización a 80°C como en el ejemplo 1 usando 13,0 mg del componente de catalizador.

35

Los resultados de la polimerización y la composición de catalizador se muestran en las tablas 1, 2 y 3.

Ejemplo comparativo 1

El complejo de magnesio era el mismo que en el ejemplo 1.

Preparación del componente de catalizador:

40 Se colocaron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. Se ajustó la velocidad de mezclado a 170 rpm. Se añadieron 1,0 ml de una disolución en tolueno de 3,0 mg de polideceno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254, 32,0 g del complejo de Mg a la mezcla de reacción agitada a lo largo de un periodo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg se mantuvo el contenido del reactor por debajo de 30°C. Después de eso, se añadieron 10 ml de heptano. Entonces se elevó lentamente la temperatura de la mezcla de reacción hasta 90°C a lo largo de un periodo de 30 minutos y se mantuvo a ese nivel durante 30 minutos con

45

agitación.

Tras la sedimentación y el efecto sifón, se añadieron al reactor 100 ml de tolueno que contenían 0,33 ml de cloruro de dietilaluminio. Tras 30 minutos de mezclado se sedimentaron los sólidos y se sometió el líquido a efecto sifón. Entonces se añadieron 30 ml de $TiCl_4$ manteniendo la temperatura a 90°C.

- 5 Entonces se lavaron los sólidos con 60 ml de heptano durante 20 minutos a 90°C y con 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Finalmente, se secó el catalizador a 60°C mediante purga con nitrógeno.

Se llevó a cabo la polimerización a 80°C como en el ejemplo 1 usando 19 mg del componente de catalizador.

Los resultados de la polimerización y la composición de catalizador se muestran en las tablas 1, 2 y 3.

Ejemplo comparativo 2

- 10 El complejo de magnesio era el mismo que en el ejemplo 1.

Preparación del componente de catalizador

Se colocaron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. Se ajustó la velocidad de mezclado a 170 rpm. Tras la adición de 10,0 ml de n-heptano, 1,0 ml de una disolución en tolueno de 3,0 mg de polideceno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254, se añadieron 32,0 g del complejo de Mg a la mezcla de reacción agitada a lo largo de un periodo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg se mantuvo el contenido del reactor por debajo de 30°C.

- 15

Entonces se elevó lentamente la temperatura de la mezcla de reacción hasta 90°C a lo largo de un periodo de 20 minutos y se mantuvo a ese nivel durante 30 minutos con agitación.

- 20 Tras la sedimentación y el efecto sifón, se añadieron a la mezcla de reacción 100 ml de tolueno que contenían 0,10 ml del compuesto de aluminio (TEA, trietilaluminio) a la mezcla de reacción. Tras 30 minutos de mezclado se sedimentaron los sólidos y se sometió el líquido a efecto sifón.

Entonces se lavaron los sólidos con 100 ml de tolueno a 90°C durante 30 minutos, 60 ml de heptano durante 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Finalmente, se secaron los sólidos a 60°C mediante purga con nitrógeno, para producir un polvo amarillo, sensible al aire.

- 25 Se llevó a cabo la polimerización a 70°C y 80°C como en el ejemplo 1 usando 18,6 mg del componente de catalizador. La actividad a 70°C fue de 26,8 kg de PP/g de cat.

Los resultados de la polimerización y la composición de catalizador se muestran en las tablas 1, 2 y 3.

Ejemplo comparativo 3.

- 30 Se llevó a cabo la preparación del catalizador como en el ejemplo comparativo 2, pero la cantidad de TEA usada era de 0,50 ml.

Se llevó a cabo la polimerización a 70°C y 80°C como en el ejemplo 1 usando 17,4 mg del componente de catalizador. La actividad a 70°C fue de 22,4 kg de PP/g de cat.

Los resultados de la polimerización y la composición de catalizador se muestran en las tablas 1, 2 y 3.

Tabla 1A: Composiciones de componentes de catalizador

Catalizador/ejemplo	% en peso de Mg	% en peso de Ti	% en peso de DOP	% en peso de Al
Ejemplo 1	12,5	3,9	25,9	0,09
Ejemplo 2	14,2	3,7	18,4	0,1
Ejemplo 3	13,3	4,0	19,3	0,0
Ejemplo 4	14,0	3,9	17,6	0,07
Ejemplo 5	14,3	4,3	16,7	0,07
Ejemplo 6	12,5	5,2	11,8	0,04
Ejemplo 7	15,1	3,6	23,5	0,11
Ejemplo 8	13,1	3,6	23,0	0,16
Ej. comp. 1	9,9	6,9	22,7	0,58
Ej. comp. 2	12,5	4,8	28,4	0,30
Ej. comp. 3	8,8	8,4	17,8	0,68

- 35 DOP = ftalato de dietilhexilo

Tabla 1B: Cantidad de Al añadido y contenido en Al en el componente de catalizador

Ejemplo	Al añadido/mmol	Al en cat./mmol	Al en cat./Al añadido mmol/mmol
Ejemplo 1	0,83	0,14	0,17
Ejemplo 2	0,83	0,16	0,19
Ejemplo 3	1,0	0,0	0
Ejemplo 4	1,0	0,10	0,10
Ejemplo 5	1,0	0,10	0,10
Ejemplo 6	1,0	0,08	0,08
Ejemplo 7	1,0	0,18	0,18
Ejemplo 8	1,0	0,28	0,28
Ej. comp. 1	2,6	1,35	0,52
Ej. comp. 2	0,7	0,43	0,61
Ej. comp. 3	3,7	2,0	0,54

Tabla 2: Resultados de la polimerización

Ejemplo	Actividad (80°C)/kg de PP/g de cat	MFR (80°C)	XS (80°C)
1	34,7	10,2	1,4
2	51,3	7,3	2,0
3	50,9	8,2	2,5
4	46,8	8,2	2,5
5	50,5	7,7	2,2
6	45,2	7,0	1,7
7	44,5	7,4	1,6
8	39,4	6,8	2,2
Ej. comp. 1	14,1	16,3	3,3
Ej. comp. 2	38,2	9,5	2,0
Ej. comp. 3	25,3	13,6	4,3

Tabla 3: Propiedades de polímero para los polímeros de los ejemplos 2, 3, 5 y 6 (polimerización a 80°C).

Ejemplo	SHI (0/50)	Mw	Mn	Mwd
Ejemplo 2	5,1	274000	64600	4,2
Ejemplo 3	5,6	274000	66100	4,1
Ejemplo 5	5,8	274000	72200	3,8
Ejemplo 6	5,9	266000	72300	3,7

5 Los ejemplos tal como están contenidos en la presente solicitud, en particular en comparación con los ejemplos comparativos proporcionados, muestran claramente que la adición de un tipo específico de compuesto de aluminio tal como se define en la presente invención conduce sorprendentemente a una actividad muy alta con respecto a polimerizaciones a temperaturas superiores, y todavía el contenido en Al en el componente de catalizador final es muy bajo o incluso cero.

10 La actividad y el contenido en Al en el catalizador final también dependen en algún grado de la fase en la que se añade el contenido en Al. Puede observarse que añadiendo el compuesto de Al junto con el medio de lavado, la actividad será superior.

15 El contenido en Al bajo se muestra por el contenido en % en peso de Al en el componente de catalizador así como por la razón del Al en catalizador (mmol)/Al añadido (mmol) a la síntesis de componente de catalizador. Tal como puede observarse en los ejemplos la razón de Al en cat./Al añadido es mucho más baja en los componentes de catalizador preparados según la presente invención. Muestra que los compuestos de Al-alcoxilo usados en la invención aparentemente se retiran más fácilmente del componente de catalizador. Como resultado se obtiene un componente de catalizador que produce un catalizador que tiene una actividad muy alta a temperaturas de polimerización altas y todavía una baja cantidad de Al en el catalizador final.

Además se obtienen buenos resultados de polimerización sin un efecto perjudicial sobre el polímero producido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un componente de catalizador de polimerización de olefinas en forma de partículas que tienen un intervalo de tamaño predeterminado de 5 a 200 μm , comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
 - 5 a) preparar una disolución de un complejo de un metal del grupo 2 y un donador de electrones haciendo reaccionar un compuesto de dicho metal con dicho donador de electrones en un medio de reacción líquido orgánico;
 - b) añadir dicha disolución de dicho complejo a al menos un compuesto de un metal de transición para producir una emulsión cuya fase dispersada contiene más del 50% en moles del metal del grupo 2 en dicho complejo;
 - 10 c) agitar la emulsión con el fin de mantener las gotitas esféricas de dicha fase dispersada dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm ;
 - d) solidificar dichas gotitas de la fase dispersada
 - e) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefinas;
 - 15 en el que un compuesto de aluminio de fórmula general $\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$ en la que R significa un grupo alcoxilo ramificado o de cadena lineal que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 y más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, X representa independientemente un residuo seleccionado del grupo de halógeno y alquilo y n significa 1 ó 2, se añade y se pone en contacto con las gotitas de la fase dispersada de la emulsión agitada de las partículas solidificadas antes de recuperar las partículas solidificadas en la etapa e),
 - 20 en el que el producto particulado recuperado se lava al menos una vez con un hidrocarburo, y en el que el componente de aluminio no se añade al último lavado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, en la etapa c), la emulsión se agita en presencia de un estabilizador de emulsión y/o un agente que minimiza la turbulencia (TMA), en el que dicho estabilizador de emulsión es un tensioactivo, en el que dicho tensioactivo comprende un polímero acrílico y/o polímero metacrílico, en el que el agente que minimiza la turbulencia se añade a la mezcla de reacción antes de solidificar dichas gotitas de la fase dispersada, siendo dicho TMA inerte y soluble en la mezcla de reacción en las condiciones de reacción, y en el que el agente que minimiza la turbulencia se selecciona de polímeros de octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, copolímeros o mezclas de polímeros de los mismos, preferiblemente polideceno.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además lavar dichas partículas solidificadas antes de la recuperación en la etapa e).
4. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el compuesto de aluminio-alcoxilo de fórmula general $\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$ se pone en contacto con las gotitas de la fase dispersada de la emulsión agitada o las partículas solidificadas antes de recuperar las partículas solidificadas en la etapa e) en una cantidad tal que las partículas de componente de catalizador finales tienen un contenido en Al del 0,0 al 0,7%, preferiblemente del 0,02 al 0,5%, lo más preferiblemente del 0,04 al 0,3% en peso.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, en el que el compuesto de aluminio-alcoxilo se pone en contacto con las partículas solidificadas durante la etapa de lavado.
6. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que se usa un compuesto de aluminio-alcoxilo de fórmula general $\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$ en la que R significa un grupo alcoxilo ramificado o de cadena lineal que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, X significa etilo y n significa 1 ó 2.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que n es 2, R es etóxido y X es etilo.
8. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho metal del grupo 2 es magnesio.
9. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho medio líquido orgánico comprende un hidrocarburo aromático $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ o una mezcla de hidrocarburo aromático $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ e hidrocarburos alifáticos $\text{C}_5\text{-C}_8$.
10. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho medio de reacción líquido comprende tolueno.

11. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho donador de electrones es un mono o diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático.
- 5 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicho éster o diéster de ácido carboxílico aromático se forma *in situ* mediante la reacción de un dicloruro de diácido o cloruro de ácido carboxílico aromático con un diol y/o alcohol C₂-C₁₆.
13. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, en el que dicho éster de ácido carboxílico aromático es ftalato de dietilhexilo.
14. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la preparación del complejo de metal del grupo 2 se lleva a cabo a una temperatura de 20°C a 80°C.
- 10 15. Procedimiento según 14, en el que el metal del grupo 2 es magnesio y la preparación del complejo de magnesio se lleva a cabo a una temperatura de 50°C a 70°C.
16. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho metal de transición es un metal del grupo 4, un metal del grupo 5 y/o un metal del grupo 6 o es Cu, Fe, Co, Ni y/o Pd o mezclas de los mismos.
- 15 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que dicho metal de transición es un metal del grupo 4, preferiblemente titanio.
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 ó 17, en el que dicho compuesto del metal de transición es un haluro.
19. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que la razón en moles del metal de transición/metal del grupo 2 de dicha fase dispersa es de 20 a 80.
- 20 20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que la razón en moles del metal de transición/metal del grupo 2 de dicha fase dispersa es de 45 a 75.
21. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho complejo de metal del grupo 2 y dicho compuesto de metal de transición se hacen reaccionar a una temperatura de 10°C a 60°C.
- 25 22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que dicho complejo de metal del grupo 2 es un complejo de magnesio y dicho compuesto de metal de transición es un compuesto de metal del grupo 4 que se hacen reaccionar en un intervalo de temperatura de desde 20°C hasta 50°C.
- 30 23. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que dicha emulsión se compone de una primera fase dispersada que es un aceite insoluble en tolueno/TiCl₄ que tiene una razón en moles de metal del grupo 4/Mg mayor de 0,1 y menor de 10 y una segunda fase dispersa que es un aceite menos denso que el de la fase dispersada y que tiene una razón en moles de metal del grupo 4/Mg de 10 a 100.
24. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que la razón en moles de metal del grupo 4/Mg de dicho aceite más denso dispersado es de 2 a 4 y la del aceite de la fase dispersa es de 55 a 65.
- 35 25. Procedimiento para polimerizar olefinas, en particular α -olefinas C₂ a C₁₀, preferiblemente propileno o etileno o copolímeros de los mismos con otras α -olefinas, empleando un componente de catalizador de polimerización de olefinas obtenido según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24 y un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador de alquilaluminio y opcionalmente un donador de electrones externo.
- 40 26. Procedimiento para polimerizar olefinas según la reivindicación 25, en el que las partículas del componente de catalizador tienen un contenido en Al menor del 0,15% en peso y una actividad mayor de 44 kg de PP/g de cat.
27. Procedimiento para polimerizar olefinas según la reivindicación 26, en el que se polimerizan propileno o copolímeros del mismo con otras α -olefinas.