

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 499**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/656 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012 E 12198809 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2746300**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un procatalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de etileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JAYARATNE, KUMUDINI;
LEINONEN, TIMO y
DENIFL, PETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 615 499 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

Procedimiento para la producción de un procatalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de etileno

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros de etileno usando un procatalizador de Ziegler-Natta que comprende un donador de electrones particular. La invención se refiere además al uso del procatalizador en la producción de polímeros de etileno.

Antecedentes de la invención

10 Los catalizadores de poliolefina 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 de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1989), un compuesto de metal de los grupos 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 puede comprender también (b) componente(s) de catalizador adicional(es), tal(es) como un cocatalizador y/o un donador externo.

15 Se conocen diversos métodos para la preparación de catalizadores de ZN en el estado de la técnica. 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 están soportados sobre un material portador particulado orgánico o inorgánico, poroso, tal como sílice.

20 En un método bien conocido adicional, el material portador se basa 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 estar formado de diversas maneras. El documento EP-A-713 886 de Japan Olefins describe la formación del aducto de $MgCl_2$ con un alcohol que entonces se emulsiona y finalmente se extingue la mezcla resultante para producir 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 la que la fase que contiene el componente de Mg se dispersa a una fase continua y la fase de Mg dispersa 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 la formación del catalizador activo.

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

30 Una desventaja encontrada en los sistemas de catalizador soportado es que la distribución de los compuestos catalíticamente activos en el material de soporte depende de la química superficial y la estructura superficial del material de soporte. Como resultado, esto puede conducir a menudo a una distribución no uniforme del/de los componente(s) activo(s) dentro de la partícula de catalizador. Como consecuencia de la distribución desigual de los sitios activos en las partículas de catalizador, se obtienen catalizadores con falta de homogeneidad intraparticular, también falta de homogeneidad interparticular entre partículas separadas, que conduce finalmente a un material polimérico con falta de homogeneidad.

Además, el material de soporte permanecerá en el polímero final como residuo, lo que puede ser perjudicial en algunas aplicaciones de polímeros.

40 Los documentos WO-A-00 08073 y WO-A-00 08074 describen métodos adicionales para la producción de un catalizador de ZN sólido, en los que se forma 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 precipita de la disolución al calentar el sistema. Además, el documento EP-A-926 165 da a conocer otro método de precipitación, en el que una mezcla de $MgCl_2$ y alcóxido de Mg precipita junto con un compuesto de Ti para dar un catalizador de ZN.

45 Según el documento US 2005/0176900 se hacen reaccionar en primer lugar un compuesto de magnesio, un alcohol, un éter, un tensioactivo y un silicato de alquilo para conseguir un soporte de catalizador, que se hace entonces reaccionar adicionalmente con un compuesto de titanio. El componente de catalizador de titanio sólido se obtiene mediante precipitación. El componente de catalizador comprende además un donador interno, que puede seleccionarse de una gran variedad de compuestos.

50 El documento WO 03/000757 y también el documento WO 03/000754 describen un procedimiento para la preparación de un componente de catalizador de polimerización de olefina, que permite preparar partículas sólidas de un componente de catalizador que comprende un metal del grupo 2 junto con un metal de transición sin usar, sin

5 embargo, ningún material portador externo o sin usar métodos de precipitación convencionales, pero usando el denominado método de emulsificación-solidificación para la producción de partículas de catalizador sólidas. En este procedimiento se prepara *in situ* un donador de electrones interno de tipo ftalato durante la preparación del catalizador de una manera y usando productos químicos de manera que se forme una emulsión. Las gotitas de la fase dispersada de la emulsión forman el componente de catalizador, y la solidificación de las gotitas da como resultado un catalizador particulado sólido.

10 El documento WO 2004/029112 da a conocer una modificación adicional del método de emulsión-solidificación tal como se describe en el documento WO 03/000757 y también en el documento WO 03/000754, y se refiere por tanto a un procedimiento para la preparación de un componente de catalizador de polimerización de olefina, en el que el procedimiento se caracteriza además porque se pone en contacto un compuesto de alquil-aluminio específico con el componente de catalizador, permitiendo un grado determinado de aumento de actividad a mayores temperaturas.

El documento EP2 610 273 se refiere a un componente de catalizador de polimerización de olefinas de metales del grupo 2/metalo de transición particulado que comprende un 1,3-diéter especial como donador interno y al uso de un componente de catalizador de este tipo para la preparación de un catalizador usado en la polimerización de olefinas.

15 Se describe que los catalizadores de ZN descritos anteriormente son útiles en la polimerización de olefinas, es decir para la producción de polímeros de propileno.

20 En vista de la producción de polietilenos un problema que se encuentra a menudo con los catalizadores de ZN de la técnica anterior es que es difícil producir un homo o copolímero de etileno que tiene un alto peso molecular. Los polietilenos de alto peso molecular muestran entre otras cosas una resistencia potenciada. Sin embargo, a medida que el peso molecular del polietileno aumenta, la procesabilidad de la resina habitualmente disminuye.

Otro problema encontrado en los catalizadores de la técnica anterior es que su actividad no es muy alta.

25 Por consiguiente, aunque se ha hecho mucho trabajo de desarrollo en el campo de los catalizadores de Ziegler-Natta para la producción de polímeros, sigue habiendo una necesidad de métodos mejorados o alternativos para la producción de procatalizadores de ZN con propiedades deseables para la producción de polímeros de etileno con propiedades deseadas, ya que las propiedades de los (co)polímeros de etileno se determinan entre otras cosas por el catalizador usado para su producción.

30 Por tanto, era un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de un procatalizador de una composición de catalizador de Ziegler-Natta que permite la producción de polietileno que tiene propiedades mejoradas y más controladas. En particular se desea que el catalizador permita una "confección" de las propiedades de las resinas producidas.

Para confeccionar las propiedades de los polímeros de etileno producidos ya se sugirió usar catalizadores de ZN que comprenden un donador interno, como THF (tetrahidrofurano).

35 Por ejemplo el documento WO 00/58374 da a conocer catalizadores de ZN que comprenden THF, por lo que el fin primario del THF es reducir el nivel de carga electrostática en el medio de polimerización de manera que no se produzca aglomeración de partículas de polímero.

40 El documento US 5.055.535 da a conocer un método para controlar la DPM de los homopolímeros y copolímeros de polietileno usando un catalizador de ZN que comprende un donador de electrones seleccionado de monoéteres (por ejemplo tetrahidrofurano). El monoéter, como tetrahidrofurano, se añade al componente catalítico y el cocatalizador como muy tarde tras el comienzo de la reacción de polimerización y bajo ninguna circunstancia deben ponerse en contacto los monoéteres con el componente catalítico sin la presencia del cocatalizador en el medio.

45 El documento EP 1780225 A1 sugiere la posibilidad de confeccionar las propiedades de un polímero de etileno multimodal usando un catalizador de ZN modificado para influenciar la distribución de peso molecular (DPM) de un componente con un peso molecular más alto (PMA) mientras que esencialmente no tiene efecto sobre la DPM del componente con un peso molecular más bajo (PMB). El donador de electrones presente en los catalizadores de ZN usados es preferiblemente tetrahidrofurano, por lo que el catalizador de ZN preferiblemente se forma de manera previa y entonces se pone en contacto con un donador de electrones y opcionalmente se seca.

50 Hoy en día las políticas de HSE (salud, seguridad y medio ambiente) son un factor importante en la producción de catalizadores y polímeros adicionales. En otras palabras, los polímeros deben cumplir los estrictos requisitos de salud y medio ambiente de las instituciones nacionales e internacionales. Una clase de sustancias que se ha considerado como compuestos potencialmente perjudiciales son los ftalatos, que se han usado comúnmente como donadores de electrones internos en catalizadores de tipo Ziegler-Natta.

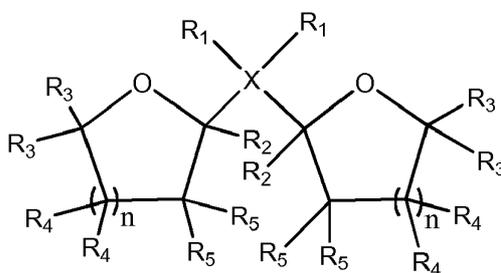
También se ha reconocido el tetrahidrofurano como sustancia peligrosa.

Por estas razones todavía se desea encontrar donadores internos alternativos que no incluyan ftalatos y/o tetrahidrofurano y que produzcan propiedades de polímero deseadas, concretamente alto peso molecular.

5 Sería además altamente ventajoso que un procedimiento para la preparación de componentes de catalizador de polimerización de olefinas sólidos, es decir el procatalizador, estuviera disponible y permitiera la formación de dichos componentes de catalizador sólidos de diferentes maneras, como por precipitación o el método de emulsión/solidificación, dependiendo de las propiedades deseadas de las partículas de catalizador, es decir morfología y/o tamaño de partícula deseados, de manera que no se formara material de tipo gel durante la preparación del catalizador y de manera que el catalizador producido diera como resultado las propiedades de polímero deseadas, como velocidad de flujo del fundido, Pm, punto de fusión, etc. Las diferentes maneras (por ejemplo precipitación o método de emulsión/solidificación) muestran de este modo un mecanismo común.

Sorprendentemente estos objetos podrían solucionarse mediante el uso de compuestos de doble anillo que contiene oxígeno especiales como donadores internos, que se añaden durante la preparación del catalizador.

Tales compuestos de doble anillo que contiene oxígeno tienen la fórmula (I)



15 en los que en la fórmula (I)

X es C o Si,

R₁ puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₈ lineal o ramificado, o un grupo alquileno C₃-C₈,

20 y R₂ a R₅ son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de C₁ a C₈ lineal o ramificado, o un grupo alquileno C₃-C₈,

en la que dos o más de R₁ a R₅ pueden formar un anillo,

n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 ó 2,

en la que los dos anillos que contienen oxígeno pueden estar individualmente saturados o insaturados.

25 Estos compuestos se conocen por ejemplo a partir del documento EP 2495266 A1 o WO-2011157742 como agentes polares/de aleatoriedad en la preparación de caucho de estireno-butadieno a base de disolución de alto contenido en vinilo y alto contenido en estireno o en el documento EP 183538 A1 como reactivo diluyente en resinas epoxídicas.

Descripción de la invención

30 Por consiguiente la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de polímeros de etileno con un componente de catalizador de polimerización de olefina tal como se define en la reivindicación 1.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de homo o copolímero de etileno usando un componente de catalizador de polimerización de etileno en forma de partículas sólidas y un cocatalizador, obteniéndose dicho componente de catalizador mediante las etapas de

35 a)

a₁) proporcionar una disolución de un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un

compuesto de metal del grupo 2 con un alcohol monohídrico (A) en un medio de reacción líquido orgánico; o

5 a₂) proporcionar una disolución de un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y una mezcla de alcoholes de un alcohol monohídrico (A) y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente del resto hidroxilo, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

10 a₃) proporcionar una disolución de una mezcla de compuestos de alcoxilo de al menos un primer compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico y al menos un segundo compuesto de alcoxilo (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente del resto hidroxilo, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; y

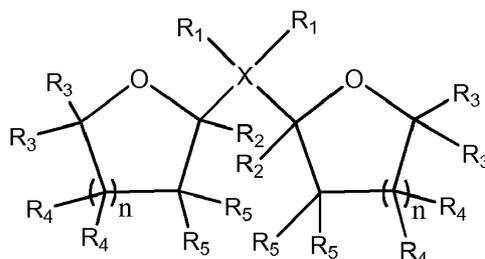
b) añadir dicha disolución a al menos un compuesto de un metal de transición (CT) y

c) preparar el componente de catalizador en forma de partículas sólidas,

d) opcionalmente realizar una o más etapas de lavado y

15 e) recuperar el componente de catalizador en forma de partículas sólidas,

en el que un compuesto de fórmula (I)



en el que en la fórmula (I)

X es C o Si,

20 R₁ puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₈ lineal o ramificado, o un grupo alquilenos C₃-C₈,

y R₂ a R₅ son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de C₁ a C₈ lineal o ramificado, o un grupo alquilenos C₃-C₈,

en la que dos o más de R₁ a R₅ pueden formar un anillo,

25 n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 ó 2,

en la que los dos anillos que contienen oxígeno pueden estar individualmente saturados o insaturados,

o se añada una mezcla de isómeros de los mismos como donador interno en cualquier etapa anterior a la etapa e).

30 Se describen realizaciones preferidas en las reivindicaciones dependientes, también en la siguiente descripción. Además, la presente invención proporciona los componentes de catalizador que pueden obtenerse según la presente invención y el uso adicional de los componentes de catalizador en la polimerización de olefinas.

35 La invención se describirá en lo sucesivo en mayor detalle, haciendo referencia a las realizaciones preferidas particulares. Es fundamental, en todas las realizaciones, que el componente de catalizador en forma de partículas sólidas pueda prepararse mediante el método de solidificación – sistema (de emulsión) de dos fases líquido/líquido o mediante el método de precipitación que conduce a las partículas de catalizador que tienen propiedades físicas deseadas, por ejemplo especialmente propiedades morfológicas deseadas y/o tamaño de partícula deseado y distribución del tamaño de partícula.

Los inventores de la presente invención han encontrado sorprendentemente que las partículas de componente de catalizador que tienen en realizaciones una distribución del tamaño de partícula y/o una morfología deseadas pueden obtenerse mediante la forma de preparar catalizadores de tipo Ziegler-Natta (ZN) por emulsión-solidificación o precipitación usando los compuestos de doble anillo que contiene oxígeno especiales de fórmula (I) como donador interno durante la preparación del catalizador, que son adecuados para su uso en la polimerización de etileno. Según el efecto réplica, las partículas de polímero producidas usando el catalizador inventivo también tienen propiedades morfológicas deseadas.

La preparación de catalizador inventiva se basa en un sistema de dos fases líquido/líquido (método de emulsión/solidificación) o en un método de precipitación en el que no se necesitan materiales portadores externos separados tales como sílice o $MgCl_2$ con el fin de obtener el componente de catalizador en forma de partículas sólidas y el uso de los compuestos de doble anillo que contiene oxígeno especiales de fórmula (I) como donador interno durante la preparación del catalizador.

Este procedimiento para la preparación del componente de catalizador en forma de partículas sólidas se caracteriza en particular porque la formación del componente de catalizador comprende el uso de al menos un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de al menos un compuesto de metal del grupo 2 y al menos un alcohol monohídrico (A) y se caracteriza además porque se usan compuestos de doble anillo que contiene oxígeno de fórmula (I) como donador de electrones interno en la preparación del catalizador como tal.

Según una realización (a_1), este procedimiento se caracteriza en particular porque la formación del componente de catalizador comprende el uso de un compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A).

Según una segunda realización (a_2), este procedimiento se caracteriza en particular porque la formación del componente de catalizador comprende el uso de un compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y una mezcla de alcoholes monohídrico (A) con un alcohol (B) adicional que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo.

Según una tercera realización (a_3), se usa una mezcla de compuestos de alcoxilo del compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) y un compuesto de alcoxilo (Bx) adicional que es un producto de reacción de al menos un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo, tal como se define a continuación (alcohol B).

Preferiblemente el compuesto de alcoxilo es un compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 (realización (a_1)) y dicho alcohol (A) o dicha mezcla de alcoholes (A) y (B) (realización (a_2)).

Los compuestos de alcoxilo (Ax y Bx) pueden prepararse *in situ* en la primera etapa del procedimiento de preparación del componente de catalizador haciendo reaccionar dichos compuestos de metales del grupo 2 con el alcohol o mezcla de alcoholes tal como se describe anteriormente, o dichos compuestos de alcoxilo pueden ser productos de reacción preparados separadamente, o incluso pueden estar comercialmente disponibles como compuestos preparados y usarse como tal en el procedimiento de preparación del catalizador de la invención.

Durante la preparación de los compuestos de alcoxilo (Ax o Bx) a partir del compuesto de metal del grupo 2 y el alcohol o mezcla de alcoholes tal como se define anteriormente, puede añadirse el donador en la mezcla de reacción, por lo que se forma un complejo de metales del grupo 2 (complejo Ac o Bc), que se define en esta solicitud como un complejo de al menos el compuesto de metal del grupo 2, el alcohol o mezcla de alcoholes y un donador.

Si se forman los compuestos de alcoxilo (Ax) y/o (Bx) sin usar ningún donador, se añade(n) el/los donador(es) como tal separadamente a la disolución de producto de reacción o durante la preparación del componente de catalizador en cualquier etapa anterior a la etapa e).

Los compuestos de metales del grupo 2 se seleccionan del grupo que comprende, preferiblemente consiste en dialquil-metal del grupo 2, alcóxidos de alquil-metal del grupo 2 y haluros de alquil-metal del grupo 2. Pueden seleccionarse además del grupo que consiste en alcóxidos de alquil-metal del grupo 2, dialquiloxi-metal del grupo 2, diariloxi-metal del grupo 2, haluros de alquiloxi-metal del grupo 2, haluros de ariloxi-metal del grupo 2, alcóxidos de aril-metal del grupo 2 y arilóxidos de alquil-metal del grupo 2. Preferiblemente el metal del grupo 2 es magnesio.

Alcoholes monohídricos (A) son preferiblemente aquellos de fórmula ROH en la que R es un alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado.

Típicos alcoholes monohídricos C_1 - C_5 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, carbinol dietílico, alcohol sec-isoamílico, carbinol terc-butílico.

5 Típicos alcoholes monohídricos C_6 - C_{10} son 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, carbinol diisobutílico, 1-decanol y 2,7-dimetil-2-octanol. Típicos alcoholes monohídricos $>C_{10}$ 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 monohídricos pueden no estar saturados, siempre que no actúen como veneno para catalizadores.

10 Alcoholes monohídricos preferidos son aquellos de fórmula ROH 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.

El alcohol (B) es un alcohol que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo

15 Preferiblemente un grupo que porta oxígeno adicional de este tipo es un resto éter. El alcohol (B) tal como se define anteriormente puede ser alifático o aromático aunque se prefieren más los compuestos alifáticos. Los compuestos alifáticos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos o cualquier combinación de los mismos y en particular se prefieren aquellos alcoholes que comprenden un resto éter.

20 Ejemplos ilustrativos de tales alcoholes (B) que contienen un resto éter preferidos para emplearse según la presente invención son monoéteres de glicol, en particular monoéteres de glicol de C_2 a C_4 , tales como monoéteres de etilenglicol o propilenglicol en los que los restos éter comprenden desde 2 hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente desde 2 hasta 12 átomos de carbono. Monoéteres preferidos son monoéteres de glicol de C_2 a C_4 y derivados de los mismos. Ejemplos ilustrativos y preferidos son butil éter de etilenglicol, hexil éter de etilenglicol, 2-etilhexil éter de etilenglicol, n-butil éter de propilenglicol, metil éter de propilenglicol, etil éter de propilenglicol, n-hexil éter de propilenglicol, 2-etilhexil éter de propilenglicol, siendo hexil éter de etilenglicol, etil éter de 1,3-propilenglicol y n-butil éter de 1,3-propilenglicol particularmente preferidos.

25 El alcohol (B) más preferido es n-butil éter de 1,3-propilenglicol.

Habitualmente los diferentes compuestos de alcoxilo o alcoholes se emplean en una razón molar de desde 10:1 hasta 1:10, preferiblemente esta razón molar es desde 8:1 hasta 1:8, más preferiblemente de 6:1 a 1:6, incluso más preferiblemente de 4:1 a 1:4 y en realizaciones también de 2:1 a 1:2. Esta razón puede ajustarse dependiendo del donador usado.

30 La reacción para la preparación de los compuestos de alcoxilo (Ax) y (Bx) puede llevarse a cabo, en realizaciones, preferiblemente 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 puede llevarse a cabo a una temperatura de 50° a 70°C.

35 El medio de reacción usado como disolvente puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, conteniendo los últimos 5 - 20 átomos de carbono, preferiblemente 5 - 16 átomos de carbono más preferiblemente 5 - 12 átomos de carbono y lo más preferiblemente de 5 a 9 átomos de carbono. Preferiblemente, el hidrocarburo aromático se selecciona de bencenos sustituidos y no sustituidos, preferiblemente de bencenos alquilados, incluso más preferiblemente de tolueno y xilenos, y es lo más preferiblemente tolueno.

40 La razón molar de dicho medio de reacción con respecto al magnesio es preferiblemente menor de 10, por ejemplo desde 4 hasta 10, preferiblemente desde 5 hasta 9.

Compuestos de alcoxilo (Ax) y (Bx) son preferiblemente compuestos de alcoxi-magnesio.

El grupo de compuesto de alcoxi-magnesio se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio.

45 El grupo de compuesto de alcoxi-magnesio es un producto de 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 que consiste en dialquil-magnesio, alcóxidos de alquil-magnesio y haluros de alquil-magnesio. Pueden seleccionarse además del grupo que consiste en haluros de dialquiloxi-magnesio, diariloxi-magnesio, alquiloxi-magnesio, haluros de ariloxi-magnesio, alcóxidos de alquil-magnesio, alcóxidos de aril-magnesio y arilóxidos de alquil-magnesio.

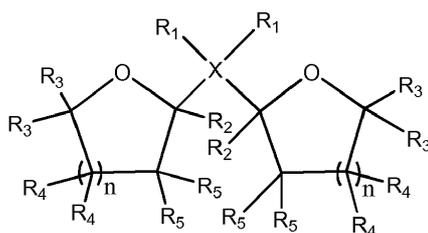
50 El dialcóxido de magnesio es preferiblemente el producto de reacción de dialquil-magnesio de la fórmula R_2Mg , en la que cada uno de los dos R es un alquilo C_1 - C_{20} similar o diferente, preferiblemente un alquilo C_2 - C_{10} similar o

diferente, y alcohol A y B respectivamente.

5 Típicos compuestos de alquil-magnesio son etilbutil-magnesio, dibutil-magnesio, dipropil-magnesio, propilbutil-magnesio, dipentil-magnesio, butilpentil-magnesio, butiloctil-magnesio y dioctil-magnesio. Más preferiblemente, 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 butiloctil-magnesio o etilbutil-magnesio.

Típicos compuestos alquil-alcoxi-magnesio $RMgOR$, cuando se usan, son butóxido de etil-magnesio, pentóxido de butil-magnesio, butóxido de octil-magnesio y oxtóxido de octil-magnesio.

El compuesto donador de electrones usado en la preparación del catalizador de la presente invención se selecciona de compuestos de doble anillo que contienen oxígeno que tienen la fórmula (I)



10 en los que en la fórmula (I)

X es C o Si,

R1 puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_8 lineal o ramificado, o un grupo alquileno C_3-C_8 ,

15 y R_2 a R_5 son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de C_1 a C_8 lineal o ramificado, o un grupo alquileno C_3-C_8 ,

en la que dos o más de R_1 a R_5 pueden formar un anillo,

n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 ó 2,

en la que los dos anillos que contienen oxígeno pueden estar individualmente saturados o insaturados,

20 Ejemplos de grupos alquilo de C_1 a C_8 lineales o ramificados son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilos, hexilo, y similares.

Ejemplos de grupos alquileno C_3-C_8 son pentileno, butilenos y similares.

En la fórmula (I) X es preferiblemente C.

25 Dos o más de R_1 a R_5 pueden formar también un anillo. Si uno o más anillos se forman mediante los residuos R_1 a R_5 , estos se forman preferiblemente mediante R_3 y R_4 y/o R_4 y R_5 .

Preferiblemente los residuos R_1 a R_5 no forman anillos.

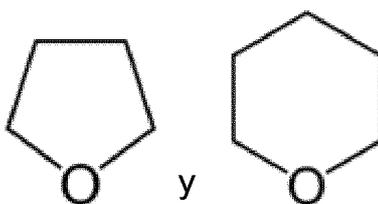
Los dos R_1 son preferiblemente iguales y pueden ser un alquilo de C_1 a C_4 lineal, más preferiblemente metilo o etilo y lo más preferiblemente ambos R_1 son metilo.

30 R_2 a R_5 son preferiblemente iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo de C_1 a C_2 , más preferiblemente solo hasta cuatro de los residuos R_2 a R_5 son un metilo, los otros son H y lo más preferiblemente R_2 a R_5 son todos H.

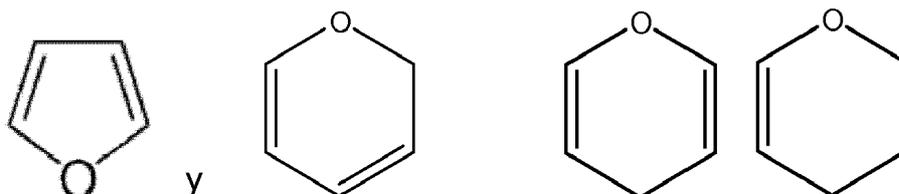
Para ambos anillos que contienen oxígeno n es igual y es 0, 1 ó 2, preferiblemente 1 ó 2 y más preferiblemente 1.

Además ambos anillos que contienen oxígeno están preferiblemente saturados o insaturados, más preferiblemente ambos anillos que contienen oxígeno están saturados.

Ejemplos de anillos que contienen oxígeno saturados son:



Ejemplos de anillos que contienen oxígeno insaturados son:



5 Ejemplos de donadores internos adecuados son 2,2-di(2-tetrahydrofuryl)propano, 2,2-di(2-tetrahidropiranyl)propano, 2,2-di(2-(3,4-dihidro-2H-piranyl))propano, 2,2-di-(2-piranyl)propano, 2,2-di-(2-furan)-propano, así como sus compuestos de alcanos análogos, como butano, hexano, etc.

10 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 se hace reaccionar con el complejo de un grupo 2 es preferiblemente un haluro. Equivalente al tetrahaluro de titanio es la combinación de un haluro de alcoxi-titanio y por tanto un agente de halogenación, que son capaces de formar un tetrahaluro de titanio *in situ*. El haluro más preferido es el cloruro.

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

15 En principio dicho componente de catalizador de polimerización de olefinas puede obtenerse de varias maneras, todas basadas en el mismo mecanismo.

En una realización, la preparación del componente de catalizador de polimerización de olefina en forma de partículas sólidas comprende las etapas de

(1) proporcionar una disolución (S1) de

20 (1-1) un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 con un alcohol monohídrico (A), o

(1-2) un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y una mezcla de alcoholes de un alcohol monohídrico (A) y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo, o

25 (1-3) una mezcla de compuestos de alcoxilo de al menos un primer compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A), y al menos un segundo compuesto de alcoxilo (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo,

(2) combinar dicha disolución (S1) con al menos un compuesto de metal de transición (CT),

30 (3) precipitar dicho componente de catalizador en forma de una partícula sólida,

(4) opcionalmente realizar una o más etapas de lavado y

(5) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefina, en la que se añade un donador de electrones de fórmula (I) o una mezcla de isómeros de los mismos en cualquier etapa anterior a la etapa (5).

35 En la etapa (1) es posible usar un compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de

metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A), tal como se define anteriormente (1-1).

Es posible además usar un compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y una mezcla de alcohol (A) con alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo, tal como se define anteriormente (1-2).

5 La tercera posibilidad es usar una mezcla de un compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) y un compuesto de alcoxilo (Bx) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo, tal como se define anteriormente (1-3).

10 Preferiblemente el compuesto de alcoxilo usado es un compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) o es un compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y una mezcla de alcohol (A) con un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo, tal como se define anteriormente.

15 Lo más preferiblemente, el compuesto de alcoxilo usado es un compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y una mezcla de alcohol (A) con alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo.

Es posible disolver el compuesto de metal de transición en la etapa (2) en un medio de reacción líquido orgánico (OM2), mediante lo cual se forma la disolución (S2).

20 El procedimiento de precipitación de sólidos puede llevarse a cabo por varios métodos:

En una realización, la adición de la disolución (S1) a el al menos un compuesto de metal de transición (CT) en la etapa (2) se hace a una temperatura de al menos 50°C, preferiblemente en el intervalo de temperatura de 50 a 110°C, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 100°C, lo más preferiblemente en el intervalo de 85 a 95°C, temperatura a la que el al menos un compuesto de metal de transición (CT) está en forma líquida, dando como resultado la precipitación de dichos componentes de catalizador en forma de partículas sólidas.

En este caso se aprecia especialmente que tras haber combinado la disolución (S1) con al menos un compuesto de metal de transición (CT) toda la mezcla de reacción se mantiene al menos a 50°C, más preferiblemente se mantiene en el intervalo de temperatura de 50 a 110°C, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 100°C, lo más preferiblemente en el intervalo de 85 a 95°C, para asegurar la completa precipitación del componente de catalizador en forma de partículas sólidas.

En este caso es posible añadir un tensioactivo en la etapa (1) o la etapa (2).

Los ejemplos generales de tensioactivos incluyen tensioactivos poliméricos, tales como poli(metacrilato de alquilo) y poli(acrilato de alquilo), y similares. Un poli(metacrilato de alquilo) es un polímero que puede contener uno o más monómeros de metacrilato, tales como al menos dos monómeros de metacrilato diferentes, al menos tres monómeros de metacrilato diferentes, etc. Además, los polímeros de acrilato y metacrilato pueden contener otros monómeros aparte de monómeros de acrilato y metacrilato, siempre que el tensioactivo polimérico contenga al menos aproximadamente el 40% en peso de monómeros de acrilato y metacrilato.

Los ejemplos de tensioactivos que están disponibles comercialmente incluyen aquellos con las marcas comerciales VISCOPLEX^(R) disponibles de EvonikRohMax Additives, GmbH, especialmente aquellos que tienen denominaciones de producto 1-254, 1-256 y aquellos con las denominaciones comerciales CARBOPOL^(R) y PEMULEN^(R) disponibles de Noveon/Lubrizol.

En una segunda realización, se mezcla la disolución (S1) con al menos un compuesto de metal de transición (CT) en forma líquida a una temperatura de aproximadamente -20°C a aproximadamente 30°C y los componentes de catalizador precipitan en forma de partículas sólidas aumentado después la temperatura lentamente hasta al menos 50°C, preferiblemente en el intervalo de temperatura de 50 a 110°C, más preferiblemente en el intervalo de 70 a 100°C, lo más preferiblemente en el intervalo de 85 a 95°C, mediante lo cual la velocidad de aumento de temperatura está en el intervalo de desde 0,1°C hasta 30°C por minuto, preferiblemente de 0,5 a 10°C por minuto.

En este caso se aprecia especialmente que se añade un tensioactivo a la disolución (S1) antes de la etapa (2). Tensioactivos adecuados se definen anteriormente.

50 En ambos casos es posible, pero no necesario, añadir algún agente de precipitación al sistema. Tales agentes de

- precipitación son capaces de afectar a la morfología de las partículas formadas durante la etapa de precipitación. En un procedimiento específico no se ha usado agente de precipitación. Un agente de precipitación según esta invención es un agente que provoca la precipitación del componente de catalizador en forma de una partícula sólida. El medio líquido orgánico usado como (OM2), tal como se define más adelante en esta solicitud, puede provocar la precipitación y por tanto actuar y usarse como agente de precipitación. Sin embargo, el catalizador final no contiene ningún medio de este tipo. Además se prefiere que no se use un agente de precipitación en el procedimiento tal como se declara anteriormente.
- 5 Se han descrito anteriormente compuestos de alcoxilo (Ax) y (Bx) adecuados y su preparación.
- Se han descrito también anteriormente donadores de electrones adecuados así como compuestos de metal de transición adecuados.
- 10 Preferiblemente se usa $TiCl_4$ como compuesto de metal de transición.
- El donador de electrones se añade preferiblemente al compuesto de alcoxilo (Ax), o compuesto de alcoxilo (Bx) si está presente, o a la mezcla de los compuestos de alcoxilo (Ax) y (Bx), obtenida al mezclar el compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 tal como se describe anteriormente con el alcohol monohídrico (A) tal como se describe anteriormente y compuesto de alcoxilo (Bx) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 tal como se describe anteriormente y el alcohol (B), tal como se describe anteriormente, por lo que el medio de reacción usado como disolvente para el compuesto de metal del grupo 2 puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, conteniendo el último 5 - 20 átomos de carbono, preferiblemente 5 - 16 átomos de carbono más preferiblemente 5 - 12 átomos de carbono y lo más preferiblemente de 5 a 9 átomos de carbono. Preferiblemente, el hidrocarburo aromático se selecciona de bencenos sustituidos y no sustituidos, preferiblemente de bencenos alquilados, incluso más preferiblemente de tolueno y xilenos, y es lo más preferiblemente tolueno.
- 15 20
- En realizaciones adicionales puede añadirse el donador interno también en la etapa (2), (3) o (4), pero en cualquier caso antes de la etapa (5)
- 25 También es posible usar una mezcla de isómeros de los compuestos de doble anillo que contiene oxígeno de fórmula (I) descritos anteriormente.
- El medio de reacción corresponde al medio de reacción líquido orgánico (OM1) de la etapa (1).
- El medio de reacción líquido orgánico (OM2), en el que puede disolverse $TiCl_4$, puede ser igual que el medio de reacción líquido orgánico (OM1) o puede ser diferente del mismo, prefiriéndose lo último.
- 30 Preferiblemente el medio de reacción líquido orgánico (OM2) es un hidrocarburo de C_5 a C_{10} , más preferiblemente un alcano de C_6 a C_{10} , como heptano, octano o nonano, o cualquier mezcla de los mismos.
- Se aprecia en particular que el medio de reacción líquido orgánico (OM1) sea un hidrocarburo aromático de C_6 a C_{10} , lo más preferiblemente tolueno, y el medio de reacción líquido orgánico (OM2) sea un alcano de C_6 a C_{10} , lo más preferiblemente heptano.
- 35 Se aprecia además que los medios de reacción líquidos orgánicos (OM1) y (OM2) se seleccionen de manera que permitan la precipitación inmediata de la partícula de catalizador sólida.
- Cuando se añade la disolución (S1) a el al menos un compuesto de metal de transición (CT) se aprecia el mezclado. Las técnicas de mezclado adecuadas incluyen el uso de elementos mecánicos así como el uso de ultrasonidos para el mezclado, tal como conoce el experto en la técnica.
- 40 Tras la precipitación se lava el catalizador en forma sólida de manera conocida.
- Por consiguiente se prefiere que el catalizador en forma sólida se lave al menos desde una hasta 6 veces, 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 de tolueno, heptano o pentano. El primer lavado se hace preferiblemente con un hidrocarburo aromático, más preferiblemente con tolueno, particularmente con tolueno caliente (por ejemplo de 80 a 100°C), que puede incluir una cantidad menor o mayor de $TiCl_4$. 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 desde el 5 hasta el 15% en volumen. También es posible que se haga al menos un lavado con el 100% en volumen de $TiCl_4$.
- 45

- 5 Pueden realizarse uno o varios lavados adicionales tras los lavados con TiCl_4 y/o aromáticos con hidrocarburos alifáticos de 4 a 8 átomos de carbono. Preferiblemente estos últimos lavados se realizan con heptano y/o pentano. Pueden hacerse los 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 hagan con el mismo disolvente, por ejemplo tolueno.
- Además, durante la preparación del componente de catalizador puede añadirse un agente reductor, que disminuye la cantidad de titanio presente en dichas partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefina que está presente en el estado de oxidación +4.
- 10 Agentes reductores adecuados son compuestos de alquil-aluminio, compuestos de alquil-alcoxi-aluminio así como compuestos de magnesio tal como se definen en la presente memoria descriptiva.
- Compuestos de aluminio adecuados tienen una fórmula general $\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$, en la que R representa un grupo alquilo o alcoxilo de cadena lineal o ramificada 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, preferiblemente cloruro, y n representa 0, 1 ó 2. Al menos uno de los residuos R tiene que ser un grupo alquilo.
- 15 Puede añadirse el compuesto como compuesto opcional a la síntesis del componente de catalizador y puede añadirse en cualquier etapa de (2) a (3), o durante la etapa de lavado tal como se describe anteriormente, sin embargo, antes de la etapa (5).
- Preferiblemente se añade el compuesto reductor durante la etapa de lavado, más preferiblemente durante la primera etapa de lavado con tolueno caliente.
- 20 Ejemplos ilustrativos de compuesto de alcoxi y alquil-aluminio que se emplean según la presente invención son:
- compuestos de tri-alquil-($\text{C}_1\text{-C}_6$)-aluminio y compuestos de alquil-($\text{C}_1\text{-C}_6$)-aluminio clorados, 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 los que se prefiere en particular etóxido de dietil-aluminio.
- 25 Compuestos de magnesio adecuados son compuestos de magnesio tal como se definen en el presente documento en relación con el compuesto de metal del grupo 2. Se incorpora la divulgación respectiva en el presente documento como referencia con respecto al compuesto de magnesio a añadir según el procedimiento de la presente invención. En particular, compuestos de magnesio adecuados son compuestos de dialquil-magnesio o compuestos de alquil-magnesio halogenados de fórmula general $\text{MgR}_{2-n}\text{X}_n$, en la que cada n es 0 ó 1, y cada R es un grupo alquilo igual o diferente con de 1 a 8 átomos de carbono y X es un halógeno, preferiblemente Cl. Compuestos de magnesio preferidos son MgR_2 , en los que cada R puede ser igual o diferente y son grupos alquilo de 2 - 8 átomos de C, como butiloctil-magnesio. En muchos casos se prefiere usar compuestos de alquil-Mg de grupos alquilo con 2 - 4 átomos de C, como butiletil-magnesio.
- 30 La cantidad añadida del compuesto de Al adicional depende del grado de reducción deseado de la cantidad de titanio presente en las partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefina que está 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-Al, las cantidades finales de Al preferidas parecen ser más bajas que si por ejemplo se usan compuestos de cloruro de alquil-Al.
- 35 Las partículas de componente de catalizador finales tienen un contenido en Al del 0,0 al 5,0% en peso, preferiblemente del 0,0 al 4,0% en peso o del 0,0 al 3,5% en peso.
- 40 El compuesto de magnesio que se añade según la presente invención se añade en cantidades correspondientes.
- Preferiblemente se añaden compuestos de alquil-aluminio clorados, especialmente se añade cloruro de dietil-aluminio.
- 45 En la segunda manera, la preparación del componente de catalizador en forma de partículas sólidas comprende las etapas de
- (1) proporcionar una disolución (S1) de
- (1-1) un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 con

un alcohol monohídrico (A), o

(1-2) un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y una mezcla de alcoholes de un alcohol monohídrico (A) y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo, o

5 (1-3) una mezcla de compuestos de alcoxilo de al menos un primer compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) y al menos un segundo compuesto de alcoxilo (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo,

10 (2) añadir dicha disolución (S1) a el al menos un compuesto de un metal de transición (CT) para producir una emulsión, en la que la fase dispersada está en forma de gotitas y contiene más del 50% en moles del metal del grupo 2 en dicho(s) compuesto(s) de alcoxilo,

(3) agitar la emulsión con el fin de mantener las gotitas de dicha fase dispersada dentro de dicho intervalo de tamaño promedio predeterminado de 5 a 200 μm ,

15 (4) solidificar dichas gotitas de la fase dispersada,

(5) opcionalmente realizar una o más etapas de lavado y

(6) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefina,

en la que se añade un donador de electrones de fórmula (I) o una mezcla de isómeros del mismo en cualquier etapa anterior a la etapa (6).

20 En etapa (1) es posible usar un compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (UN), tal como se define anteriormente.

Es posible además usar un compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y una mezcla de alcohol (A) con alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo, tal como se define anteriormente.

25 La tercera posibilidad es usar una mezcla de un compuesto de alcoxilo (Ax) que es un producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) y un compuesto de alcoxilo (Bx) que es un producto de reacción de al menos un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo, tal como se define anteriormente.

30 Se han descrito anteriormente compuestos de alcoxilos (Ax) y (Bx) adecuados y su preparación.

También se han descrito anteriormente donadores de electrones adecuados así como compuestos de metal de transición adecuados.

35 En la etapa (1) la disolución (S1) es normalmente una disolución de al menos un compuesto de alcoxilo (Ax) y opcionalmente un compuesto de alcoxilo (Bx) en medio de reacción de hidrocarburo líquido, que puede proporcionarse *in situ* haciendo reaccionar un alcohol (A) o una mezcla de alcohol (A) y alcohol (B) con el compuesto de metal del grupo 2 en un medio de hidrocarburo líquido para formar un compuesto de alcoxilo (Ax), tal como se describe anteriormente, y mezclando opcionalmente un compuesto de alcoxilo (Ax) con un compuesto de alcoxilo (Bx), preparado haciendo reaccionar un alcohol (B) con el compuesto de metal del grupo 2 en un medio de hidrocarburo líquido.

40 El donador interno tal como se define anteriormente se añade preferiblemente en la etapa (1) a dicha disolución (S1).

El donador de electrones se añade al compuesto de alcoxilo (Ax), o al compuesto de alcoxilo (Bx) si está presente, o a la mezcla de los compuestos de alcoxilo (Ax) y (Bx).

Pueden usarse también mezclas de isómeros de los donadores anteriormente descritos.

45 La disolución (S1) de la etapa (1) se añade entonces normalmente a al menos un compuesto de un metal de

transición, tal como tetracloruro de titanio. Esta adición se lleva a cabo preferiblemente a una baja temperatura, tal como desde -10 hasta 40°C, preferiblemente desde -5 hasta 30°C, tal como aproximadamente de 0°C a 25°C.

Durante cualquiera de estas etapas puede estar presente un disolvente o medio de reacción orgánico, normalmente seleccionados entre hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos tal como se describe anteriormente.

5 El procedimiento produce como etapa intermedia, tal como se identifica anteriormente una emulsión de una fase oleosa dispersada insoluble en tolueno/compuesto de metal de transición más densa, que normalmente tiene una razón molar de metal de transición/metal del grupo 2 de 0,1 a 10 en una fase de dispersión oleosa que tiene una razón molar de metal de transición/metal del grupo 2 de 10 a 100.

10 Un compuesto de metal de transición es preferiblemente un compuesto de metal del grupo 4, y es lo más preferiblemente TiCl₄. El metal del grupo 2 es preferiblemente Mg. Entonces normalmente se agita esta emulsión, opcionalmente en presencia de un estabilizador de emulsión y/o un agente de minimización de turbulencia, con el fin de mantener las gotitas de dicha fase dispersada, normalmente dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 µm. Se obtienen las partículas de catalizador tras solidificar dichas partículas de la fase dispersada por ejemplo calentando.

15 Dichas fases dispersadas y de dispersión pueden distinguirse por tanto entre sí por el hecho de que el aceite más denso, si se pone en contacto con una disolución de compuesto de metal del grupo 4, preferiblemente TiCl₄ en tolueno, no se disolverá en ella. Una disolución adecuada para establecer este criterio sería una que tuviera una razón molar de tolueno de 0,1 a 0,3. También pueden distinguirse por el hecho de que la mayor parte 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 en comparación con las razones molares respectivas de metal del grupo 4/Mg.

20 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 lo largo de las etapas de procesamiento adicionales hacia la forma particulada final. La fase de dispersión, que aún contiene una cantidad útil de metal del grupo 4, puede volver a tratarse para la recuperación de aquel metal.

25 La producción de un producto de reacción de dos fases se fomenta llevando a cabo la reacción de complejo de Mg/compuesto de metal del grupo 4 a baja temperatura, específicamente por encima de -10°C pero por debajo de 50°C, preferiblemente entre por encima de -5°C y por debajo de 40°C. Ya que las dos fases tenderán de manera natural a separarse en una fase más densa y más baja y una fase sobrenadante más ligera, es necesario mantener el producto de reacción como emulsión mediante agitación, preferiblemente en presencia de un estabilizador de emulsión.

30 La emulsión, es decir el sistema de dos fases líquido-líquido puede formarse en todas las realizaciones de la presente invención mediante agitación simple y opcionalmente adición de aditivos y disolvente(s) (adicionales), tales como el agente de minimización de turbulencia (TMA) y/o los agentes emulsionantes descritos adicionalmente a continuación.

35 Pueden usarse agentes emulsionantes/estabilizadores de emulsión adicionalmente de 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 a base de 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 (met)acrilatos de C₁₂ a C₂₀ no ramificados tales como poli(metacrilato de hexadecilo) y poli(metacrilato de octadecilo). Ejemplos adecuados de tensioactivos disponibles comercialmente son por ejemplo aquellos vendidos con el nombre de Viscoplex®, como Viscoplex®, 1-124 y 1-126, tal como se indica previamente en esta solicitud.

45 Tal como se menciona anteriormente, puede añadirse un agente de minimización de turbulencia (TMA) a la mezcla de reacción con el fin de mejorar la formación de la emulsión y mantener la estructura de la emulsión. Dicho agente de 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, como polímeros que tienen cadenas de estructura principal de carbono alifáticas lineales o ramificadas.

50 Dicho TMA se selecciona en particular preferiblemente de polímeros de alfa-olefinas de monómeros de alfa-olefinas con de 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o mezclas de los mismos. Se prefiere más el polideceno o mezclas del mismo con otros monómeros tal como se enumera anteriormente.

El TMA puede añadirse a la emulsión en una cantidad por ejemplo de 1 a 1,000 ppm, preferiblemente de 5 a 100 ppm y más preferiblemente de 5 a 50 ppm, basado en el peso total de la mezcla de reacción.

Se ha encontrado que los mejores resultados se obtienen cuando la razón molar 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 de dispersión es de 55 a 65. Generalmente la razón de la razón molar de metal del grupo 4/Mg en el aceite de la fase de dispersión con respecto a la razón en el aceite más denso es al menos 10.

La solidificación de las gotitas de la fase dispersada mediante calentamiento se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura de 70 a 150°C, habitualmente a de 80 a 110°C, preferiblemente a de 85 a 110°C.

Para aislar las partículas solidificadas, se deja que la mezcla de reacción sedimente y se recuperan las partículas solidificadas de esta mezcla de reacción por ejemplo extrayendo con sifón o mediante una unidad de filtrado de entrada de corriente.

El componente de catalizador en forma de partículas sólidas puede lavarse al menos de una hasta 6 veces, preferiblemente al menos dos veces, lo más preferiblemente al menos tres veces con un hidrocarburo, que preferiblemente se selecciona de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferiblemente de tolueno, heptano o pentano. El primer lavado se hace preferiblemente con un hidrocarburo aromático, más preferiblemente con tolueno, particularmente con tolueno caliente (por ejemplo de 80 a 100°C), que puede incluir una cantidad más pequeña o mayor de $TiCl_4$. 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 desde el 5 hasta el 15% en volumen. También es posible que se haga al menos un lavado con el 100% en volumen de $TiCl_4$.

Pueden realizarse uno o varios lavados adicionales tras los lavados con $TiCl_4$ y/o aromáticos con hidrocarburos alifáticos de 4 a 8 átomos de carbono. Preferiblemente estos últimos lavados se realizan con heptano y/o pentano. Pueden hacerse los 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 hagan con el mismo disolvente, por ejemplo tolueno

Puede optimizarse el lavado para dar un componente de catalizador con propiedades novedosas y deseables.

Finalmente, se recupera el componente de catalizador lavado.

Además puede secarse, mediante evaporación o purga con nitrógeno o puede convertirse en una suspensión de líquido oleoso con o sin una etapa de secado.

Además, durante la preparación del componente de catalizador puede añadirse un agente reductor, que disminuye la cantidad de titanio presente en dichas partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefina que está presente en el estado de oxidación +4.

Agentes reductores adecuados son compuestos de alquil-aluminio, compuestos de alquil-alcoxi-aluminio así como compuestos de magnesio tal como se definen en la presente memoria descriptiva

Compuestos de aluminio adecuados tienen una fórmula general $AlR_{3-n}X_n$, en la que R representa un grupo alquilo o alcoxilo de cadena lineal o ramificada 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, preferiblemente cloruro, y n representa 0, 1 ó 2. Al menos uno de los residuos R tiene que ser un grupo alquilo.

El compuesto puede añadirse como compuesto opcional a la síntesis del componente de catalizador y ponerse en contacto con las gotitas de la fase dispersada de la emulsión agitada antes de recuperar las partículas solidificadas en la etapa (5). Es decir, puede añadirse el compuesto de Al en cualquier etapa de (2) a (4), o durante la etapa de lavado tal como se describe anteriormente, sin embargo, antes de la etapa (6). Se hace referencia a los documentos WO 2004/029112, EP-UN-1 862 480 y EP-UN-1 862 481.

Ejemplos ilustrativos de compuestos de alcoxi y alquil-aluminio que se emplean según la presente invención son:

compuestos de tri-alquil-(C_1-C_6)-aluminio y compuestos de alquil-(C_1-C_6)-aluminio clorados, 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 los que se prefiere en particular etóxido de dietil-aluminio.

Compuestos de magnesio adecuados son compuestos de magnesio tal como se definen en el presente documento en relación con el compuesto de metal del grupo 2. Se incorpora la divulgación respectiva en el presente documento como referencia con respecto al compuesto de magnesio a añadir según el procedimiento de la presente invención.

5 En particular, compuestos de magnesio adecuados son compuestos de dialquil-magnesio o compuestos de alquil-magnesio halogenados de fórmula general $MgR_{2-n}X_n$, en la que cada n es 0 ó 1, y cada R es un grupo alquilo igual o diferente con de 1 a 8 átomos de carbono y X es un halógeno, preferiblemente Cl. Compuestos de magnesio preferidos son MgR_2 , en los que cada R puede ser igual o diferente y son grupos alquilo de 2 - 8 átomos de C, como butiloctil-magnesio. En muchos casos se prefiere usar compuestos de alquil-Mg de grupos alquilo con 2 - 4 átomos de C, como butiletil-magnesio.

10 La cantidad añadida del compuesto de Al adicional depende del grado de reducción deseado de la cantidad de titanio presente en las partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefina que está 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-Al, las cantidades finales de Al preferidas parecen ser más bajas que si por ejemplo se usan compuestos de cloruro de alquil-Al.

15 Las partículas de componente de catalizador finales tienen un contenido en Al del 0,0 al 5,0% en peso, preferiblemente del 0,0 al 4,0% en peso o del 0,0 al 3,5% en peso.

El compuesto de magnesio que se añade según la presente invención se añade en cantidades correspondientes.

El compuesto de alcoxi o alquil-aluminio y el compuesto de magnesio pueden usarse individualmente o en combinación.

20 Preferiblemente se añade un compuesto de alquil-Al o alquil-alcoxi-Al, tal como se define anteriormente.

Se añade el compuesto de Al o Mg opcional o una mezcla de los mismos preferiblemente antes de la etapa (5), más preferiblemente durante la etapa de lavado, que comprende al menos uno, preferiblemente dos y más preferiblemente tres procedimientos de lavado con los mismos o preferiblemente diferentes hidrocarburos como medio de lavado.

25 El compuesto de alcoxi o alquil-aluminio y/o compuesto de magnesio que se van a usar en el componente de preparación del catalizador de la invención puede añadirse a cualquiera de los medios de lavado, que son, tal como se describe anteriormente, preferiblemente tolueno, heptano y/o pentano.

Aunque la preparación del procatalizador puede llevarse a cabo según el método inventivo de manera discontinua, se prefiere también, y es posible, preparar el componente de catalizador de manera continua o semicontinua. En 30 tales procedimientos continuos o semicontinuos, la disolución del complejo de 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 disolverse 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 entonces la emulsión así agitada se alimenta a un 35 reactor de gradiente de temperatura, en el que se somete la emulsión a un gradiente de temperatura, conduciendo por tanto a la solidificación de las gotitas de una fase dispersada de la emulsión. Se añade el TMA opcional a la mezcla de reacción antes de la solidificación de las gotitas de catalizador, es decir puede incluirse ya en el compuesto de alcoxilo o mezcla de los compuestos de alcoxilo o añadirse durante la adición de otros componentes y/o formar la emulsión.

40 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, en el 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. Tales disolventes adicionales pueden ser iguales que el medio de reacción líquido orgánico que se usa 45 para la preparación de la disolución del complejo de metal del grupo 2 tal como se explica anteriormente en más detalle.

Las partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefina pueden recuperarse posteriormente en una unidad de filtrado de entrada de corriente y entonces, puede almacenarse opcionalmente para uso adicional tras algunas etapas adicionales de lavado y secado con el fin de retirar componentes de partida 50 sin reaccionar. En una realización, puede alimentarse el catalizador tras las etapas de lavado en el reactor de polimerización de olefina, de manera que se garantice una alimentación al reactor y una preparación continuas. 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 componente de catalizador-suspensión oleosa. De este modo pueden evitarse las etapas de secado, que a veces pueden ser perjudiciales para la morfología del componente de

catalizador. Este método de suspensión oleosa se describe en general en el documento EP-UN-1489110 del solicitante, que se incorpora en el presente documento como referencia.

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

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

15 Tal como se menciona anteriormente, una unidad de filtrado puede usarse preferiblemente para filtrar las partículas solidificadas de la corriente de disolvente. Para dicha unidad de filtrado pueden usarse diversos sistemas de tambor y tamizado, dependiendo de los tamaños de partícula específicos.

20 Con ambas maneras de producción, el componente de catalizador sólido obtenido finalmente está de manera deseable en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño promedio, que se determina usando un contador Coulter LS200 a temperatura ambiente (20°C) con n-heptano como medio, de 5 a 200 µm, preferiblemente de 5 a 100 µm y más preferiblemente de 5 a 60 µm, incluso es posible un intervalo de tamaño promedio de 10 a 25 µm.

25 La distribución del tamaño de partícula, medida por el método Coulter y definida como SPAN de los catalizadores de la invención depende de la manera de preparación. Con el método de emulsión/solidificación la distribución del tamaño de partícula es habitualmente menor que con el método de precipitación. No obstante se desea que la distribución del tamaño de partícula de los componentes de catalizador sólidos preparados según el método de precipitación sea tan baja como sea posible e incluso más preferiblemente, similar a la de los componentes de catalizador sólidos preparados según el método de emulsión/solidificación.

30 Preferiblemente la distribución del tamaño de partícula, que se define como SPAN, está en el intervalo de 0,5 a como máximo 4,0, más preferiblemente desde 0,5 hasta como máximo 3,0 e incluso más preferiblemente de 0,5 a como máximo 2,0.

30 Se define SPAN como

$$\frac{d_{90} [\mu\text{m}] - d_{10} [\mu\text{m}]}{d_{50} [\mu\text{m}]}$$

en la que d90 indica el diámetro de partícula al 90% de tamaño acumulativo, d10 indica el diámetro de partícula al 10% de tamaño acumulativo, y d50 indica el diámetro de partícula al 50% de tamaño acumulativo.

35 Los procatalizadores preparados según el método de la presente invención tienen un tamaño de partícula y morfología así como una distribución del tamaño de partícula deseados y son adecuados para la producción de polímeros de etileno con las propiedades de polímero deseadas.

40 Los inventores de la presente invención han encontrado sorprendentemente que las partículas de componente de catalizador que tienen un tamaño de partícula y morfología así como una distribución del tamaño de partícula deseados pueden obtenerse mediante un mecanismo común mediante las formas de preparación de catalizadores de tipo Ziegler-Natta (ZN) o bien mediante precipitación o bien mediante emulsión/solidificación, y son adecuados para su uso en la polimerización de etileno, opcionalmente con comonomeros seleccionados de monómeros C₃ - C₂₀, preferiblemente monómeros C₄ - C₁₀.

45 Por tanto, es un objeto adicional de la presente invención usar los componentes de catalizador en forma de partículas sólidas, preparadas por un procedimiento tal como se describe anteriormente, en los procedimientos de polimerización de etileno.

Los componentes de catalizador tienen buena morfología, buena distribución del tamaño de partícula y dan como resultado catalizadores de polimerización que tienen actividades de polimerización altamente adecuadas. Según el efecto réplica, las partículas de polímero producidas usando los componentes de catalizador también tienen buenas propiedades morfológicas.

La preparación de componente de catalizador se basa en un sistema de dos fases líquido/líquido (método de emulsión/solidificación) o en el método de precipitación en la que en ambos casos no se necesitan materiales portadores externos separados tales como sílice o $MgCl_2$ con el fin de obtener partículas de catalizador sólidas.

5 Para la producción de homo o copolímeros de etileno según la invención, el sistema de catalizador usado comprende, además de los componentes de catalizador en forma de partículas sólidas tal como se describe anteriormente, un cocatalizador organometálico.

10 Por consiguiente se prefiere seleccionar el cocatalizador del grupo que consiste en trialkil-aluminio, como trietil-aluminio (TEA), triisobutil-aluminio, tri-n-butil-aluminio; cloruro de dialquil-aluminio, como cloruro de dimetil o dietil-aluminio; y sesquicloruro de alquil-aluminio. Más preferiblemente el cocatalizador es trietil-aluminio o cloruro de dietil-aluminio, lo más preferiblemente se usa trietil-aluminio como cocatalizador.

El procatalizador de la presente invención puede usarse en un procedimiento para la producción de homo o copolímeros de etileno. En particular, el procedimiento para la producción de homo o copolímeros de etileno comprende las etapas de

- (a) introducir el procatalizador tal como se define anteriormente en un reactor de polimerización,
- 15 (b) introducir un cocatalizador capaz de activar el dicho procatalizador en el reactor de polimerización,
- (c) introducir etileno, opcionalmente α -olefinas C_3 - C_{20} y opcionalmente hidrógeno en el reactor de polimerización
- (d) mantener dicho reactor de polimerización en tales condiciones para producir un homo o copolímero de etileno.

20 El sistema de catalizador de Ziegler-Natta preparado según el procedimiento anterior es por tanto especialmente adecuado para un procedimiento para la producción de homopolímeros o copolímeros de etileno en los que se copolimerizan etileno y monómeros de alfa olefinas C_3 - C_{20} en presencia del sistema de catalizador de la invención.

Los copolímeros de etileno se producen por copolimerización de monómeros de etileno con una o más unidades de comonómeros de alfa-olefina.

25 Las unidades de comonómeros de alfa-olefina de resinas de polietileno se seleccionan preferiblemente de alfa-olefinas C_3 - C_{20} , más preferiblemente se seleccionan de alfa-olefinas C_4 - C_{10} , tales como 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, así como dienos tales como butadieno, 1,7-octadieno y 1,4-hexadieno, u olefinas cíclicas, tales como norborneno y cualquier mezcla de los mismos.

Lo más preferiblemente, el comonómero es 1-buteno y/o 1-hexeno.

30 Si los copolímeros son los productos finales deseados, el contenido de comonómeros de los copolímeros de etileno puede variar en intervalos amplios dependiendo de las propiedades de polímero deseadas.

Por tanto, el contenido de comonómeros puede variar desde el 0,1% en peso hasta el 20% en peso, preferiblemente del 0,5 al 15% en peso y más preferiblemente desde el 1,0 hasta el 10% en peso

35 Además, pueden producirse polímeros con un intervalo amplio de MFR, por ejemplo desde MFR_2 de desde 1 hasta 300 g/10 min, preferiblemente desde 2 hasta 200 g/10 min y más preferiblemente desde 5 hasta 100 g/10 min, hasta MFR_5 de desde 0,1 hasta 25 g/10 min, preferiblemente desde 0,5 hasta 20 g/10 min y más preferiblemente desde 1 hasta 15 g/10 min. (190°C, 2,16 y 5 kg de carga, respectivamente).

Generalmente se prefiere que los polímeros producidos tengan valores de MFR más bajos, ya que cuanto más bajos sean los valores de MFR, más alto será el peso molecular.

40 Tal como puede observarse de los ejemplos, los homo así como copolímeros de etileno producidos con el sistema de catalizador que contiene el procatalizador inventivo tienen valores de MFR claramente más bajos y por tanto pesos moleculares claramente más altos que los homo o copolímeros de etileno producidos con un sistema de catalizador que contiene un procatalizador comparable conocido del estado de la técnica, que tiene un donador interno diferente, por ejemplo un ftalato como donador interno.

45 El sistema de catalizador puede usarse para la producción de polímeros de etileno, que tienen una densidad de desde aproximadamente 900 hasta 965 kg/m³, preferiblemente de desde 910 hasta 950 kg/m³.

- Los procedimientos de polimerización, en los que los componentes de catalizador son útiles, comprenden al menos una etapa de polimerización, en la que la polimerización se lleva a cabo normalmente en disolución, suspensión o fase gaseosa. Normalmente el procedimiento de polimerización comprende reactores o etapas de polimerización adicionales. En una realización particular el procedimiento contiene al menos una zona de reactor en suspensión y al menos una zona de reactor en 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 la polimerización de etileno opcionalmente con comonómeros, como propileno u otras alfa-olefinas, comprende al menos un reactor de suspensión y al menos un reactor de fase gaseosa dispuestos en ese orden.
- La polimerización en fase gaseosa puede realizarse en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho fluidizado rápido o en un reactor de lecho fijo o en cualquier combinación de estos. Cuando se usa una combinación de reactores entonces se transfiere el polímero de un reactor de polimerización a otro. Además, una parte del polímero o todo puede volver de una etapa de polimerización a una etapa de polimerización anterior. Normalmente el reactor de polimerización en fase gaseosa se hace funcionar a una temperatura dentro del intervalo de desde 50 hasta 100°C, preferiblemente desde 65 hasta 90°C. La presión es adecuadamente de desde 10 hasta 40 bar, preferiblemente desde 15 hasta 30 bar.
- La polimerización puede realizarse también en un reactor de suspensión. Entonces las partículas de polímero formadas en la polimerización se suspenden en el hidrocarburo fluido, junto con el catalizador fragmentado dispersado dentro de las partículas. Se agita la suspensión para facilitar la transferencia de los reactivos desde el fluido hacia las partículas.
- La polimerización tiene lugar habitualmente en un diluyente inerte, normalmente un diluyente hidrocarburo tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos etc., o sus mezclas. Preferiblemente el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos. Un diluyente especialmente preferido es propano, que contiene posiblemente una escasa cantidad de metano, etano y/o butano.
- La temperatura en la polimerización en suspensión es normalmente desde 50 hasta 115°C, preferiblemente desde 60 hasta 110°C y en particular desde 70 hasta 100°C. La presión es desde 1 hasta 150 bar, preferiblemente desde 10 hasta 100 bar.
- La polimerización en suspensión puede realizarse en cualquier reactor conocido usado para polimerización en suspensión. Tales reactores incluyen un reactor de tipo tanque con agitación continua y un reactor a bucle. Se prefiere especialmente realizar la polimerización en un reactor a bucle.
- A veces es ventajoso realizar la polimerización en suspensión por encima de la presión y temperatura crítica de la mezcla fluida. Tal operación se describe en el documento US-UN-5391654. En tal operación la temperatura es normalmente de desde 85 hasta 110°C, preferiblemente desde 90 hasta 105°C y la presión es de desde 40 hasta 150 bar, preferiblemente desde 50 hasta 100 bar.
- El procedimiento puede comprender además reactores previos y posteriores.
- Los reactores previos comprenden normalmente reactores de prepolimerización. El fin de la prepolimerización es polimerizar una pequeña cantidad de polímero en el catalizador a una baja temperatura y/o una concentración de monómero baja. Mediante la prepolimerización es posible mejorar el rendimiento del catalizador en suspensión y/o modificar las propiedades del polímero final. La etapa de prepolimerización puede realizarse en suspensión o en fase gaseosa. Preferiblemente se realiza la prepolimerización en suspensión.
- Por tanto, puede realizarse la etapa de prepolimerización en un reactor a bucle. La prepolimerización se realiza entonces preferiblemente en un diluyente inerte, normalmente un diluyente de hidrocarburo tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos etc., o sus mezclas. Preferiblemente el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos.
- La temperatura en la etapa de prepolimerización es normalmente de desde 0 hasta 90°C, preferiblemente desde 20 hasta 70°C y más preferiblemente desde 30 hasta 60°C.
- La polimerización puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua, preferiblemente la polimerización se lleva a cabo de manera continua.
- El copolímero de polietileno puede mostrar además una distribución de peso molecular unimodal, bimodal o multimodal.

Los polímeros unimodales pueden producirse en una polimerización de una etapa, aunque es posible más de una etapa, pero entonces se producen polímeros con aproximadamente el mismo peso molecular en cada etapa. Es posible cualquier tipo de polimerización tal como se enumera anteriormente.

5 Los copolímeros de polietileno bimodales o multimodales pueden producirse en procedimientos de reactor duales o de múltiples etapas que se conocen en la técnica.

Pueden usarse diferentes combinaciones para la producción de polímeros multimodales, por ejemplo procedimientos en fase de gas-gas, fase de suspensión-suspensión, fase de suspensión-gas; siendo la polimerización en fase de suspensión-gas una de las preferidas.

10 Los polímeros multimodales con respecto a la distribución de peso molecular (DPM) se producen en un procedimiento de múltiples etapas, en el que se producen polímeros (componentes) de peso molecular más bajo y peso molecular más alto en diferentes etapas de polimerización, en cualquier orden.

Si se produce el componente de menor peso molecular en la primera etapa y por tanto el componente de mayor peso molecular se produce en la segunda etapa, esto se llama modo normal.

15 Por el contrario, si se produce el componente de menor peso molecular en la segunda etapa y el componente de mayor peso molecular se produce por tanto en la primera etapa, esto se llama modo inverso.

Preferiblemente el procedimiento según la invención se realiza en el modo normal.

Más preferiblemente se lleva a cabo la producción de los componentes de peso molecular más bajo y peso molecular más alto como una combinación de polimerización en suspensión para el componente de menor peso molecular y polimerización en fase gaseosa para el componente de mayor peso molecular.

20 Por tanto la primera etapa se lleva a cabo en la fase de suspensión y produce preferiblemente el componente de menor peso molecular. La segunda etapa puede llevarse a cabo en una fase gaseosa o en una fase de suspensión, pero se lleva a cabo preferiblemente en la fase gaseosa. Preferiblemente la segunda etapa produce el componente de mayor peso molecular. En un procedimiento preferido de polimerización una etapa de fase de suspensión va seguida de una etapa de fase gaseosa.

25 Un procedimiento de múltiples etapas preferido para la producción de copolímeros de etileno es un procedimiento "fase gaseosa en bucle", tal como lo desarrolla Borealis (conocido como tecnología BORSTAR) descrito por ejemplo en la bibliografía de patente, tal como en los documentos WO-UN-92/12182 y WO-UN-96/18662.

30 A menudo se prefiere retirar los reactivos de la etapa de polimerización precedente del polímero antes de introducirlo en la etapa de polimerización posterior. Esto se hace preferiblemente cuando se transfiere el polímero desde una etapa de polimerización a otra. Se dan a conocer métodos adecuados, entre otros, en los documentos EP-UN-1415999 y WO-UN-00/26258.

Parte experimental

1. Métodos

Velocidad de flujo del fundido

35 MFR₂: 190°C, 2,16 kg de carga

MFR₅: 190°C, 5 kg de carga

La velocidad de flujo del fundido se mide según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la fluidez, y por tanto la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea la velocidad de flujo del fundido, menor será la viscosidad del polímero.

40 Distribución del tamaño de partícula DTP:

Contador Coulter LS 200 a temperatura ambiente con heptano como medio

El tamaño medio de partícula se da en μm y se mide con un contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio;

La mediana del tamaño de partícula (d50) se da en μm y se mide con un contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

El tamaño de partícula (d10) se da en μm y se mide con un contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

- 5 El tamaño de partícula (d90) se da en μm y se mide con un contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

SPAN se define como sigue:

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

Análisis mediante ICP (Al, Mg, Ti)

- 10 Se realizó el análisis elemental de un catalizador tomando una muestra sólida de masa, M, enfriada sobre nieve carbónica. Se diluyeron las muestras hasta un volumen conocido, V, disolviendo en ácido nítrico (HNO_3 , 65%, 5% de V) y agua recién desionizada (DI) (5% de V). Se diluyó la disolución adicionalmente con agua DI hasta el volumen final, V, y se dejó que se estabilizara durante dos horas.

- 15 Se realizó el análisis a temperatura ambiente usando un espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) Thermo Elemental iCAP 6300 que se calibró usando un blanco (una disolución de HNO_3 al 5%), y patrones de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, Mg y Ti en disoluciones de HNO_3 al 5%.

- 20 Inmediatamente antes del análisis se recalcula la pendiente de calibración usando el blanco y un patrón de 100 ppm, se realiza una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, Mg y Ti en un disolución de HNO_3 al 5%, HF al 3% en agua DI) para confirmar el recalcado de la pendiente de calibración. La muestra CC también se realiza tras cada 5ª muestra y al final de un conjunto de análisis programado.

- 25 Se monitorizó el contenido de Mg usando la línea de 285,213 nm y el contenido de Ti usando la línea de 336,121 nm. Se monitorizó el contenido de aluminio mediante la línea de 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP estaba entre 0-10 ppm (calibrada solo hasta 100 ppm) y mediante la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al por encima de 10 ppm.

Los valores notificados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se refieren al catalizador original introduciendo la masa original de muestra y el volumen de dilución en el software.

Contenido en comonomero de PE (FTIR)

- 30 Se determinó el contenido en comonomero de una manera conocida basada en la determinación por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) usando un espectrómetro Nicolet Magna 550 IR junto con el software Nicolet Omnic FTIR.

- 35 Se moldearon por compresión películas que tenían un espesor de aproximadamente 220 a 250 μm a partir de las muestras. Se hicieron películas similares a partir de las muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonomero. Se midió el espesor en al menos cinco puntos de la película. Entonces se frotaron las películas con papel de lija para eliminar reflejos. No se tocaron las películas con las manos descubiertas para evitar una contaminación. Se prepararon al menos dos películas para cada muestra y muestra de calibración. Se prensaron las películas a partir de aglomerados usando una prensa de películas Graceby Specac a 150°C usando 3 + 2 minutos de tiempo de precalentamiento, 1 minuto de tiempo de compresión y de 4 a 5 minutos de tiempo de enfriamiento. Para las muestras de peso molecular muy alto puede alargarse el tiempo de precalentamiento o aumentarse la temperatura.

- 40 Se determinó el contenido en comonomero a partir de la absorbancia al número de onda de aproximadamente 1378 cm^{-1} . El comonomero usado en las muestras de calibración fue el mismo que el comonomero presente en las muestras. Se realizó el análisis usando la resolución de 2 cm^{-1} , intervalo de número de onda de desde 4000 hasta 400 cm^{-1} y el número de barridos de 128. Se realizaron al menos dos espectros de cada película.

- 45 Se determinó el contenido en comonomero a partir del espectro del intervalo de número de onda de desde 1430 hasta 1100 cm^{-1} . Se mide la absorbancia como la altura del pico seleccionando la denominada línea de base corta o

larga o ambas. La línea de base corta se traza en aproximadamente 1410 - 1320 cm^{-1} a través de los puntos mínimos y la línea de base larga aproximadamente entre 1410 y 1220 cm^{-1} . Las calibraciones tienen que hacerse específicamente para cada tipo de línea de base. Asimismo, el contenido en comonomero de la muestra desconocida tiene que estar dentro del intervalo del contenido en comonomero de la muestra de calibración.

- 5 A partir de las muestras de calibración se obtiene una línea recta tal como sigue:

$$C_i = k \cdot \frac{A_{1378,i}}{s_i} + b$$

en la que C_i es el contenido en comonomero de la muestra de calibración i

$A_{1378,i}$ es la absorbancia a aprox. 1378 cm^{-1} de la muestra i

s_i es el espesor de la película hecha de la muestra de calibración i

- 10 k es la pendiente de la línea de calibración (obtenida por análisis de regresión), y

b es la ordenada en el origen de la línea de calibración (obtenida por análisis de regresión).

Por tanto, usando los parámetros obtenidos k y b , se obtuvo el contenido en comonomero de las muestras a partir de

$$C_x = k \cdot \frac{A_{1378,x}}{s_x} + b$$

- 15 en la que C_x es el contenido en comonomero de la muestra desconocida

$A_{1378,i}$ es la absorbancia a aprox. 1378 cm^{-1} de la muestra desconocida

s_x es el espesor de la película hecha de la muestra desconocida

k es la pendiente de la línea de calibración obtenida a partir de las muestras de calibración igual que anteriormente

b es la ordenada en el origen de la línea de calibración obtenida de las muestras de calibración.

- 20 El método proporciona el contenido en comonomero en % en peso o % en moles, dependiendo de lo que se usara en la calibración. Si se calibra adecuadamente, puede usarse el mismo enfoque para determinar el número de grupos metilo, es decir, CH_3 por 1000 átomos de carbono.

Análisis de donador mediante CG

- 25 Se realizó el análisis de donador de un catalizador tomando una muestra sólida de masa, M , se añadieron aproximadamente 2 ml de disolvente, diclorometano. Seguidamente se añadió aproximadamente 1 ml de agua desionizada al vial. Finalmente, se añadió una masa conocida, N , de un patrón interno, nonano. Entonces se sometió la mezcla a ultrasonidos durante 15 min, para garantizar una completa disolución. Tras someter la muestra a ultrasonidos, se deja sedimentar en dos fases y se retira una alícuota de la fase orgánica, esta se filtra entonces a través de un filtro de nailon de 0,45 μm a un vial adecuado para el instrumento de cromatografía de gases.

- 30 Se realiza el análisis en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Auto System XL que contiene un inyector de circuito con división 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 μm . El sistema permanece a 40°C durante 5 minutos antes de aumentar a 10°C/min hasta 250°C, se mantiene el sistema a esa temperatura durante 4 minutos adicionales. Si se requiere, la temperatura de pico podría aumentarse hasta 300°C.

- 35 Se calculan los resultados de la siguiente manera:

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

en la que:

A_x = área del componente

F = factor del componente

5 N = masa del patrón interno (nonano), mg

A_y = área del patrón interno (nonano)

F_{std} = factor del patrón interno (nonano)

M = masa de la muestra, mg

Ejemplos

10 *Preparación del compuesto de alcóxido de Mg*

Se colocó una mezcla de 50,0 ml de 2-etilhexanol (de Sigma-Aldrich) y 25,0 ml de butoxipropanol (de Sigma-Aldrich) en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. A esta mezcla de alcoholes se añadieron 220,0 ml de BOMAG (Mg(Bu)_{1,5}(Oct)_{0,5} (una disolución al 20% en tolueno), de Chemtura, en el plazo de 80 minutos con agitación (razón molar de 2-etilhexanol/butoxipropanol = 1,9, y razón molar de alcohol/Mg = 2,1). Durante la adición, se mantuvieron los contenidos del reactor por debajo de 25°C. Tras la adición de BOMAG, se continuó con el mezclado de la mezcla de reacción a 25°C durante otros 60 minutos. Entonces se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 60°C en el plazo de 14 minutos y se mantuvo a esa temperatura durante 60 minutos con agitación, tiempo en el que la reacción se completó. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente para obtener 240 g del compuesto de alcóxido de Mg como líquido incoloro.

20 **Ejemplo 1:**

Preparación del componente de catalizador sólido (vía de precipitación)

Se colocaron 19,5 ml de TiCl₄ en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico a 25°C. Se fijó la velocidad de mezcla a 170 rpm y se aumentó la temperatura hasta 90°C. Se premezclaron 20 ml de disolución de compuesto de alcóxido de magnesio preparada tal como se describe anteriormente, y 1 ml de donador (2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano), n.º de CAS 89686-69-1, proporcionado por TCI durante cinco minutos a temperatura ambiente, y se añadió esta mezcla lentamente al TiCl₄ manteniendo la temperatura de reacción a 90°C. Se añadieron 2 ml de Viscoplex 1-254, proporcionado por EvonikRohMax Additives, GmbH, (una disolución al 50% en tolueno), y 5 ml de heptano y se agitó la mezcla de reacción a 90°C durante 30 minutos. Se paró la agitación, se dejó sedimentar la mezcla de reacción a 90°C, se extrajo con sifón el líquido y se lavó el catalizador sólido resultante tal como sigue:

Lavado 1

Se añadieron 100 ml de tolueno caliente, se agitó a 90°C durante 30 minutos, se dejó sedimentar la mezcla de reacción y se extrajo con sifón la capa líquida superior.

Lavado 2

35 Se añadieron 100 ml de heptano caliente, se agitó a 90°C durante 20 minutos, se dejó sedimentar la mezcla de reacción y se extrajo con sifón la capa líquida superior.

Lavado 3

40 Se añadieron 100 ml de heptano caliente, se agitó a 90°C durante 20 minutos, se disminuyó la temperatura hasta temperatura ambiente mientras se agitaba, se dejó sedimentar la mezcla de reacción y se extrajo con sifón la capa líquida superior.

Lavado 4

Se añadieron 100 ml de pentano a temperatura ambiente, se agitó durante 10 minutos, se dejó sedimentar la mezcla de reacción y se extrajo con sifón la capa líquida superior.

5 Finalmente se aumentó la temperatura hasta 60°C y se secó el catalizador sólido a esta temperatura durante 20 minutos bajo un flujo de nitrógeno para producir 3 g del catalizador como sólido sensible al aire.

Ejemplo 2:*Preparación de componente de catalizador sólido (vía de emulsión)*

Se colocaron 19,5 ml de TiCl_4 en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico a 25°C. Se fijó la velocidad de mezcla a 250 rpm. Se premezclaron 30 ml de disolución de compuesto de alcóxido de magnesio preparada tal como se describe anteriormente, y 1 ml de donador (2,2-di(2-tetrahydrofuryl)propano) durante cinco minutos a temperatura ambiente, y se añadió esta mezcla lentamente al TiCl_4 manteniendo la temperatura de reacción por debajo de 25°C. Tras cinco minutos de mezclado, se añadieron 5 ml de Viscoplex 1-254 (una disolución al 50% en tolueno), 1 ml de Necadd 447 (2 mg en 1 ml de tolueno, usando agente de minimización de turbulencia), y 9 ml de heptano. Tras la agitación a temperatura ambiente durante 5 minutos, se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 90°C en el plazo de 17 minutos y se mantuvo la temperatura a 90°C durante otros 30 minutos. Se paró la agitación, se dejó sedimentar la mezcla de reacción a 90°C, se extrajo con sifón el líquido y se lavó el catalizador sólido resultante tal como sigue,

Lavado 1

20 Se añadieron 100 ml de tolueno caliente, se agitó a 90°C durante 30 minutos, se dejó sedimentar la mezcla de reacción y se extrajo con sifón la capa líquida superior.

Lavado 2

Se añadieron 100 ml de heptano caliente, se agitó a 90°C durante 20 minutos, se disminuyó la temperatura hasta temperatura ambiente mientras se agitaba, se dejó sedimentar la mezcla de reacción y se extrajo con sifón la capa líquida superior.

25 *Lavado 3*

Se añadieron 100 ml de pentano a temperatura ambiente, se agitó durante 10 minutos, se dejó sedimentar la mezcla de reacción y se extrajo con sifón la capa líquida superior.

Finalmente se aumentó la temperatura hasta 60°C y se secó el catalizador sólido a esta temperatura durante 20 minutos con un flujo de nitrógeno para producir 3,3 g del catalizador como sólido sensible al aire.

30 **Ejemplo 3:***Preparación de componente de catalizador sólido con reducción de Ti^{+4} (vía de emulsión)*

Se colocaron 25 ml de TiCl_4 en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico a 25°C. Se fijó la velocidad de mezcla a 250 rpm. Se premezclaron 38 ml de disolución de compuesto de alcóxido de magnesio preparada tal como se describe anteriormente, y 1,3 ml de donador (2,2-di(2-tetrahydrofuryl)propano) durante cinco minutos a temperatura ambiente, y se añadió esta mezcla lentamente al TiCl_4 manteniendo la temperatura de reacción por debajo de 25°C. Tras cinco minutos de mezclado, se añadieron 6 ml de Viscoplex 1-254 (una disolución al 50% en tolueno), 1 ml de Necadd 447 (2 mg en 1 ml de tolueno) y 9 ml de heptano. Tras la agitación a temperatura ambiente durante 5 minutos, se aumento la temperatura de la mezcla de reacción hasta 90°C en el plazo de 18 minutos y se mantuvo la temperatura a 90°C durante otros 30 minutos. Se paró la agitación, se dejó sedimentar la mezcla de reacción a 90°C, se extrajo con sifón el líquido y se lavó el catalizador sólido resultante tal como sigue:

Lavado 1

Se añadieron 100 ml de tolueno caliente con 0,15 ml de DEAC, se agitó a 90°C durante 30 minutos, se dejó sedimentar la mezcla de reacción y se extrajo con sifón la capa líquida superior.

45 *Lavado 2*

Se añadieron 100 ml de heptano caliente, se agitó a 90°C durante 20 minutos, se disminuyó la temperatura hasta temperatura ambiente mientras se agitaba, se dejó sedimentar la mezcla de reacción y se extrajo con sifón la capa líquida superior.

Lavado 3

- 5 Se añadieron 100 ml de pentano a temperatura ambiente, se agitó durante 10 minutos, se dejó sedimentar la mezcla de reacción y se extrajo con sifón la capa líquida superior.

Finalmente se aumentó la temperatura hasta 60°C y se secó el catalizador sólido a esta temperatura durante 20 minutos con un flujo de nitrógeno para producir 4,8 g del catalizador como sólido sensible al aire.

Ejemplo comparativo 1: CE1

- 10 Se preparó el componente de catalizador sólido de otra manera según el ejemplo 8 del documento WO 2004/029112, excepto porque se usó cloruro de dietilaluminio como compuesto de aluminio en vez de de trietilaluminio.

Tabla 1: El donador en los ejemplos 1 a 3 era 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (Donador A), el donador en CE1 era dicloruro de ftaloilo (PDC)

Donador	Ejemplo	Ti [% en peso]	Mg [% en peso]	Al [% en peso]	Donador [% en peso] ¹	tp medio [µm]	Ti ⁴⁺ (% de Ti)
A	1	5,16	12,10	nm	8,3	15	No reducido
A	2	5,10	14,20	nm	nm	33	No reducido
A	3	5,02	13,50	0,17	nm	35	76
PDC	CE1	3,70	12,70	0,21	32	46	71

nm.....no medido
¹) cantidad de donador medida usando CG
 tp.....tamaño de partícula

15 **Ejemplo 4 - homopolimerización**

Se realizaron todas las polimerizaciones en un reactor de acero inoxidable semidiscontinuo de 3 l. Se usaron 1,25 l de propano y cocatalizador de alquil-aluminio (TEA) en todos los experimentos de polimerización. Se realizó el procedimiento de polimerización tal como sigue: se añadieron 1,25 l de propano y la cantidad deseada de hidrógeno y se agitaron los contenidos del reactor y se calentaron hasta la temperatura de ejecución (85°C). Se introdujeron entonces el cocatalizador y el catalizador junto con etileno. Se alimentó etileno según demanda para mantener la presión especificada para la longitud específica de la ejecución de la polimerización. Se mantuvo el reactor y se controló a la temperatura de ejecución deseada en toda la polimerización. Tras la finalización, se paró el flujo de etileno y se purgó la presión del reactor lentamente. Se abrió el reactor y se recogió el producto de polímero y se secó en una campana de extracción durante la noche.

25 Tabla 2: resultados de homopolimerización

Polimerización	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
Catalizador	Ej1	Ej1	Ej1	Ej2	Ej2	Ej3	Ej3	Ej3	CE1	CE1	CE1
Cantidad de catalizador [mg]	49	20	29	99	99	60	76	103	104	107	105
H ₂ /C ₂ [mol/kmol]	100	620	800	100	620	100	380	500	100	380	620
Producción [g]	300	121	106	109	187	106	157	210	214	150	243
Actividad [kg PE/g cat. h]	6	6	4	1,1	2	2	2,1	2	2	1,5	2
MFR ₂ [g/10 min]	0,8	58	150	0,6	55	0,8	20	84	2,3	93	400

Se usó TEA como el cocatalizador con Al/Ti (mol/mol) = 30, con una concentración de etileno del 6% en moles en el reactor.

A partir de los resultados puede observarse que al usar los componentes del catalizador inventivo de Ej1 a Ej3, la capacidad de PM aumentó notablemente en comparación con el uso del componente de catalizador de CE1. Además, puede observarse que el componente de catalizador del Ej1 conduce a un aumento en la actividad en comparación con el uso del componente de catalizador de CE1.

- 30

Ejemplo 5 - copolimerización con 1-buteno

5 Se realizaron todas las polimerizaciones en un reactor de acero inoxidable semidiscontinuo de 3 l. Se usaron 1,25 l de propano y cocatalizador de alquil-aluminio (TEA) en todos los experimentos de polimerización. Se realizó el procedimiento de polimerización tal como sigue: se añadieron 1,25 l de propano y la cantidad deseada de hidrógeno y se agitaron los contenidos del reactor y se calentaron a la temperatura de ejecución (85°C). Se introdujeron entonces el cocatalizador y el catalizador junto con la cantidad deseada de comonómero de 1-buteno y etileno. Se alimentó etileno según demanda para mantener la presión especificada para la longitud específica de la ejecución de la polimerización. Se mantuvo el reactor y se controló a la temperatura de ejecución deseada en toda la polimerización. Tras la finalización, se paró el flujo de etileno y se purgó la presión del reactor lentamente. Se abrió el reactor y se recogió el producto de polímero y se secó en una campana de extracción durante la noche.

Tabla 3: resultados de copolimerización

Catalizador	Ej1	Ej2	Ej3	CE1
Cantidad de catalizador [mg]	30,2	29,6	57,9	34,6
H ₂ /C ₂ [mol/kmol]	100	100	100	100
C ₄ /C ₂ [mol/kmol]	610	610	600	610
Producción [g]	309	90	227	139
Actividad [kg PE/g cat. h]	10	3	4	4
1-buteno [% en peso]	5	4,5	6,2	8,1
MFR ₅ [g/10 min]	4	4	7	30

Se usó TEA como el cocatalizador con Al/Ti (mol/mol) = 30, con una concentración de etileno del 8% en moles en el reactor.

15 Puede observarse que con todos los catalizadores inventivos el peso molecular es claramente mayor (MFR menor) en comparación con el catalizador comparativo. Además, la actividad está al menos al mismo nivel o es mayor con los catalizadores de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un homo o copolímero de etileno usando un componente de catalizador de polimerización de etileno en forma de partículas sólidas y un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador de alquil-aluminio, obteniéndose dicho componente de catalizador mediante las etapas de

5 a)

a₁) proporcionar una disolución de un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 con un alcohol monohídrico (A) en un medio de reacción líquido orgánico; o

10 a₂) proporcionar una disolución de un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y una mezcla de alcoholes de un alcohol monohídrico (A) y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente del resto hidroxilo, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

15 a₃) proporcionar una disolución de una mezcla de compuestos de alcoxilo de al menos un primer compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico y al menos un segundo compuesto de alcoxilo (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente del resto hidroxilo, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; y

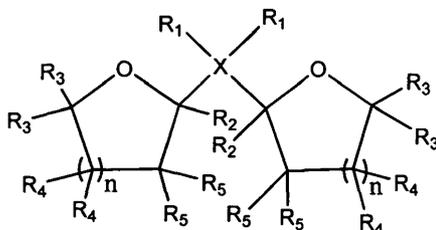
b) añadir dicha disolución a al menos un compuesto de un metal de transición (CT) y

c) preparar el componente de catalizador en forma de partículas sólidas,

20 d) opcionalmente realizar una o más etapas de lavado y

e) recuperar el componente de catalizador en forma de partículas sólidas,

en el que un compuesto de fórmula (I)



en el que en la fórmula (I)

25 X es C o Si,

R₁ puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₈ lineal o ramificado, o un grupo alquileno C₃-C₈,

y R₂ a R₅ son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de C₁ a C₈ lineal o ramificado, o un grupo alquileno C₃-C₈,

30 en la que dos o más de R₁ a R₅ pueden formar un anillo,

n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 ó 2,

en la que los dos anillos que contienen oxígeno pueden estar individualmente saturados o insaturados,

o se añade una mezcla de isómeros de los mismos como donador interno en cualquier etapa anterior a la etapa e).

35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la fórmula (I) X es C, ambos R₁ son iguales y son un alquilo C₁-C₄ lineal, R₂ a R₅ son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C₂, n es 1 para ambos anillos que

contienen oxígeno y ambos anillos que contienen oxígeno son saturados.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la fórmula (I) X es C, ambos R₁ son iguales y son metilo, hasta cuatro de los residuos R₂ a R₅ son metilo y los residuos restantes son H, n es 1 para ambos anillos que contienen oxígeno y ambos anillos que contienen oxígeno son saturados.

5 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alcohol monohídrico (A) es de fórmula ROH en la que R es un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alcohol (B) es un monoéter de glicol de C₂ a C₄, en el que el resto éter comprende desde 2 hasta 18 átomos de carbono.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho metal del grupo 2 es magnesio.

10 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho metal de transición es un metal del grupo 4 y/o un metal del grupo 5, preferiblemente Ti.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se añade el donador interno de fórmula (I) o una mezcla de isómeros del mismo a la disolución a₁, a₂) o a₃) preparada en la etapa a).

15 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7 en el que la preparación del componente de catalizador de polimerización de olefinas en forma de partículas sólidas comprende las etapas de

(1) proporcionar una disolución (S1) de

(1-1) un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 con un alcohol monohídrico (A), o

20 (1-2) un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y una mezcla de alcoholes de un alcohol monohídrico (A) y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo, o

25 (1-3) una mezcla de compuestos de alcoxilo de al menos un primer compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A), y al menos un segundo compuesto de alcoxilo (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico

(2) combinar dicha disolución (S1) con al menos un compuesto de metal de transición (CT), y

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

(4) opcionalmente realizar una o más etapas de lavado y

30 (5) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefina, en la que se añade un donador de electrones de fórmula (I) o una mezcla de isómeros de los mismos en cualquier etapa anterior a la etapa (5).

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que se añade el donador interno de fórmula (I) o una mezcla de isómeros del mismo a la disolución (1-1), (1-2) o (1-3) preparada en la etapa (1)

35 11. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, en el que la adición de la disolución (S1) a al menos un compuesto de metal de transición (CT) en la etapa (2) se hace a un intervalo de temperatura de 50 a 110°C, temperatura a la que el al menos un compuesto de metal de transición (CT) está en forma líquida, dando como resultado la precipitación de dichos componentes de catalizador sólido, por lo que puede añadirse un tensioactivo en la etapa (1-1), (1-2) y (1-3) respectivamente o en la etapa (2).

40 12. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, en el que se mezcla la disolución (S1) con al menos un compuesto de metal de transición (CT) en forma líquida a una temperatura de aproximadamente -20°C a aproximadamente 30°C y los componentes de catalizador sólidos precipitan aumentando después la temperatura lentamente hasta un intervalo de temperatura de 50 a 110 °C, mediante lo cual la velocidad de aumento de temperatura está en el intervalo de desde 0,1°C hasta 30°C por minuto, preferiblemente de 0,5 a 10°C por minuto y por lo que se añade un tensioactivo a la disolución (S1) antes de la etapa (2).

45

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7 en el que la preparación del componente de catalizador en forma de partículas sólidas comprende las etapas de

(1) proporcionar una disolución (S1) de

5 (1-1) un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 con un alcohol monohídrico (A), o

(1-2) un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y una mezcla de alcoholes de un alcohol monohídrico (A) y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo, o

10 (1-3) una mezcla de compuestos de alcoxilo de al menos un primer compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) y al menos un segundo compuesto de alcoxilo (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente de un resto hidroxilo,

15 (2) añadir dicha disolución (S1) a el al menos un compuesto de un metal de transición (CT) para producir una emulsión, en la que la fase dispersada está en forma de gotitas y contiene más del 50% en moles del metal del grupo 2 en dicho(s) compuesto(s) de alcoxilo,

(3) agitar la emulsión con el fin de mantener las gotitas de dicha fase dispersada dentro de un intervalo de tamaño promedio predeterminado de 5 a 200 μm ,

(4) solidificar dichas gotitas de la fase dispersada,

20 (5) opcionalmente realizar una o más etapas de lavado y

(6) recuperar las partículas solidificadas del componente de catalizador de polimerización de olefina, a través de lo que se añade un donador de electrones de fórmula (I) o una mezcla de isómeros del mismo en cualquier etapa anterior a la etapa (6).

25 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que se añade el donador interno de fórmula (I) o una mezcla de isómeros del mismo a la disolución (1-1), (1-2) o (1-3) preparada en la etapa (1)

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el homo o copolímero de etileno tiene

(i) un MFR_2 de desde 1 hasta 300 g/10 min,

y/o

(ii) un MFR_5 de desde 0,1 hasta 25 g/10 min

30 16. Uso de un catalizador de polimerización de olefina que comprende partículas de un componente de catalizador y un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador de alquil-aluminio, para la polimerización de etileno opcionalmente con comonómeros de C_3 a C_{20} , obteniéndose dicho componente de catalizador mediante las etapas de

a)

35 a_1) proporcionar una disolución de un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 con un alcohol monohídrico (A) en un medio de reacción líquido orgánico; o

40 a_2) proporcionar una disolución de un compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y una mezcla de alcoholes de un alcohol monohídrico (A) y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente del resto hidroxilo, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a_3) proporcionar una disolución de una mezcla de compuestos de alcoxilo de al menos un primer compuesto de alcoxilo (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol monohídrico (A), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico y al menos un segundo compuesto de alcoxilo (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto de metal del grupo 2 y un alcohol (B) que comprende

además del resto hidroxilo al menos un grupo que porta oxígeno adicional que es diferente del resto hidroxilo, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; y

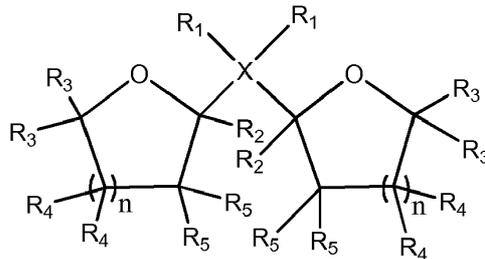
b) añadir dicha disolución a al menos un compuesto de un metal de transición (CT) y

c) preparar el componente de catalizador en forma de partículas sólidas,

5 d) opcionalmente realizar una o más etapas de lavado y

e) recuperar el componente de catalizador en forma de partículas sólidas,

en el que un compuesto de fórmula (I)



en el que en la fórmula (I)

10 X es C o Si,

R₁ puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₈ lineal o ramificado, o un grupo alquileno C₃-C₈,

y R₂ a R₅ son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de C₁ a C₈ lineal o ramificado, o un grupo alquileno C₃-C₈,

15 en el que dos o más de R₁ a R₅ pueden formar un anillo,

n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 ó 2, preferiblemente 1 ó 2,

en la que los dos anillos que contienen oxígeno pueden estar individualmente saturados o insaturados,

o se añade una mezcla de isómeros de los mismos como donador interno en cualquier etapa anterior a la etapa e).