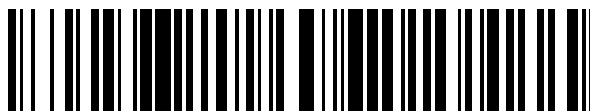


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 889**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2011 E 11196166 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018 EP 2610273**

54 Título: **Componente catalítico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.04.2018**

73 Titular/es:  
**BOREALIS AG (100.0%)  
Wagramerstrasse 17-19  
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:  
**KIPIANI, GEORGY;  
LEINONEN, TIMO;  
DENIFL, PETER;  
MULARI, REIJO y  
KROGERUS, TOMMI**

74 Agente/Representante:  
**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 665 889 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

## Componente catalítico

5 La invención se refiere a un proceso para preparar un componente catalítico de polimerización de olefina en forma de partículas sólidas. La presente memoria también describe un componente catalítico de polimerización de olefina particulada, particularmente uno que comprende un metal del Grupo 2 y un proceso para prepararlo. La memoria también describe el uso de dicho componente catalítico para preparar un catalizador utilizado en la polimerización de olefinas.

## Antecedentes de la invención

10 Los catalizadores de poliolefina de tipo Ziegler-Natta (ZN) son bien conocidos en el campo de los polímeros, generalmente comprenden (a) al menos un componente catalítico formado a partir de un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1989), un compuesto de un metal del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC), y, opcionalmente, un compuesto del grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC) y/o un compuesto donador interno. El catalizador de ZN también puede comprender (b) componentes catalíticos adicionales, tales como un cocatalizador y/o un donador externo.

15 Diversos métodos para preparar catalizadores de ZN son conocidos en el estado de la técnica. En un método conocido, se prepara un sistema catalítico de ZN soportado impregnando los componentes catalíticos sobre un material de soporte particulado. En el documento WO-A-01 55 230, el componente o componentes catalítico se soportan sobre un material portador particulado poroso, inorgánico u orgánico, tal como sílice.

20 En otro método bien conocido, el material de soporte se basa en uno de los componentes catalíticos, por ejemplo, en un compuesto de magnesio, como  $MgCl_2$ . Este tipo de material de soporte también se puede formar de varias maneras. El documento EP-A-713 886 de Japan Olefins describe la formación de aducto de  $MgCl_2$  con un alcohol que luego se emulsiona y, finalmente, la mezcla resultante se inactiva para provocar la solidificación de las gotitas.

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

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

Por consiguiente, en el caso de portadores externos, algunos de cuyos ejemplos se han descrito anteriormente, la morfología del portador es uno de los factores definitorios de la morfología del catalizador final.

30 Una desventaja comprobada con los sistemas catalíticos soportados es que la distribución de los compuestos catalíticamente activos sobre el material de soporte depende de la química de la superficie y de la estructura de la superficie del material de soporte. Como resultado, esto a menudo puede dar lugar a una distribución no uniforme del componente o componentes activos dentro de la partícula de catalizador. Como consecuencia de la distribución desigual de los sitios activos en catalizadores de partículas de catalizador con homogeneidades internas intrapartículas, también se obtienen homogeneidades internas entre partículas entre partículas separadas, lo que finalmente da lugar a un material de polímero homogéneo.

Además, el material de soporte permanecerá en el polímero final como un residuo, que podría ser dañino en algunas aplicaciones de polímeros.

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

45 De acuerdo con el documento US 2005/0176900, primero se hacen reaccionar un compuesto de magnesio, un alcohol, un éter, un tensioactivo y un silicato de alquilo para obtener un soporte catalítico, que luego se hace reaccionar con un compuesto de titanio. El componente catalítico de titanio sólido se obtiene por precipitación. El componente catalítico comprende además un donador interno, que se puede seleccionar entre una gran variedad de compuestos.

50 El documento WO 03/000757 y el documento WO 03/000754 describen un proceso para la preparación de un componente catalítico de polimerización de olefina, que permite preparar partículas sólidas de un componente

5 catalítico que comprende un metal del Grupo 2 junto con un metal de transición sin usar ningún material de soporte externo o sin usar métodos de precipitación convencionales, sino usando el denominado método de emulsión-solidificación para producir partículas sólidas de catalizador. En este proceso, se prepara un donador de electrones interno de tipo ftalato *in situ* durante la preparación del catalizador de una manera y usando productos químicos para que se forme una emulsión. Las gotitas de la fase dispersa de la emulsión forman el componente catalítico, y la solidificación de las gotas da como resultado un catalizador particulado sólido.

10 El documento WO 2004/029112 describe una modificación adicional del método de emulsión-solidificación como se describe en el documento WO 03/000757 así como el documento WO 03/000754, y se refiere así al proceso para preparar un componente catalítico de polimerización de olefina, en el que el proceso se caracteriza adicionalmente porque un compuesto de alquil aluminio específico se pone en contacto con el componente catalítico, lo que permite un cierto grado de aumento de la actividad a temperaturas más altas.

15 El documento WO 2004/054711 describe aductos de Lewis sólidos que comprenden  $MgCl_2$ , una base de Lewis (BL) que pertenece a éteres, ésteres, cetonas, silanos o aminas y un alcohol ROH, en la que R es un grupo hidrocarbonado  $C_{1-15}$  opcionalmente sustituido con grupos que contienen heteroátomos, compuestos que están en proporciones molares entre sí definidas por la siguiente fórmula  $MgCl_2(ROH)_m(BL)_n$ , en la que m varía de 0,05 a 6, n varía de 0,08 a 6. Estos aductos se dice que permiten preparar catalizadores que tienen una buena estabilidad morfológica y altas actividades de polimerización.

20 El documento US 2008/0161513 describe un catalizador para la polimerización de olefinas que contiene tres componentes A, B y C. El componente A es un catalizador sólido que contiene titanio, magnesio, un elemento de cloro y un donador de electrones interno especial; el componente B es un compuesto de organoaluminio; y el componente C es un compuesto de donador de electrones externo-silicio orgánico o un diéter aromático 1,4.

El documento JP 10-060041 se refiere a componentes catalíticos de titanio sólido para polimerizar olefinas que contienen Ti, Mg y un halógeno como componentes esenciales.

25 Por consiguiente, aunque se ha realizado mucho trabajo de desarrollo en el campo de los catalizadores de Ziegler-Natta, sigue existiendo la necesidad de métodos alternativos o mejorados para producir catalizadores de ZN con propiedades deseables.

30 Por lo tanto, sería muy ventajoso si estuviera disponible un proceso para preparar componentes catalíticos de polimerización de olefina sólida que permita la formación de dichos componentes catalíticos sólidos de diferentes maneras, tal como mediante precipitación o un método de emulsión/solidificación, dependiendo de las propiedades deseadas de las partículas de catalizador, es decir la morfología y/o el tamaño de partícula deseados, con lo que no se forma material similar a gel durante la preparación del catalizador y el catalizador producido da como resultado las propiedades deseadas del polímero, tal como índice de fusión, contenido soluble de xileno, etc. En caso de que se produzcan polímeros aleatorios de propileno-etileno, la aleatoriedad es una característica esencial que afecta las propiedades del polímero.

35 Un aspecto adicional de la presente invención es el deseo de evitar, en la medida de lo posible, el uso de sustancias que se consideran compuestos nocivos potenciales con respecto a la salud, así como a aspectos medioambientales. Una clase de sustancias que se han considerado como posibles compuestos dañinos son los ftalatos, que se han usado habitualmente como donadores internos de electrones en los catalizadores de tipo Ziegler-Natta. Aunque la cantidad de estos compuestos de ftalato, utilizados como donadores internos en catalizadores, en el polímero final es muy pequeña, todavía es deseable encontrar compuestos alternativos para reemplazar los compuestos de ftalato y aún obtener catalizadores que tengan una buena actividad, y una morfología excelente que dé como resultado las propiedades deseadas del polímero.

40 El uso de donadores que no son ftalato no es, como tal, nuevo en los catalizadores de ZN. Sin embargo, dichos donadores se usan principalmente en catalizadores, que se preparan al soportar los componentes catalíticos en un portador externo. Los inconvenientes de dichos catalizadores se han descrito anteriormente.

45 Hasta ahora no ha sido posible formar una emulsión simplemente cambiando un donador o un precursor donador, debido a la naturaleza muy sensible de la formación de la emulsión en este método de preparación del catalizador. Además, el comportamiento de precipitación se ve afectado significativamente por el donador usado al efectuar la solubilidad de los compuestos de Mg a través de la formación de un complejo de Mg. Por lo tanto, para ambos métodos, las condiciones para formar una emulsión, respectivamente, para la precipitación, dependiendo del donador elegido, no son obvias para un experto en la técnica.

50 En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar un componente catalítico que tenga la composición química y el tamaño de partícula deseados. Además, el componente catalítico tiene la morfología deseada.

5 Por consiguiente, un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método para preparar componentes catalíticos sólidos que permita la formación de los componentes catalíticos de diferentes maneras (por ejemplo, método de precipitación o emulsión/solidificación) pero con un mecanismo común y que además no requiera el uso de ftalatos como donador de electrones interno, produciendo componentes catalíticos de la composición química, morfología y tamaño de partícula deseados, que son adecuados para producir polímeros con las propiedades deseadas del polímero.

Además, es un objeto de la invención proporcionar un catalizador como el descrito en el presente documento para su uso en la polimerización de olefinas.

10 Sorprendentemente, estos objetos se podrían resolver mediante el uso de 1,3-diéteres especiales como donador interno.

Además, se ha comprobado sorprendentemente que los catalizadores basados en 1,3-diéter muestran una respuesta de hidrógeno mejorada en comparación con otros catalizadores de ZN, especialmente en comparación con los catalizadores a base de ftalato, lo que permite la producción de productos MFR superiores con menores cantidades de hidrógeno que con catalizadores de la técnica anterior.

15 Como consecuencia, el proceso es más eficiente en comparación con los procesos conocidos.

Además, como beneficio adicional se ha comprobado que al usar el catalizador de la invención o preparado de acuerdo con el proceso de la invención, se pueden conseguir copolímero aleatorio de propileno con menor aleatoriedad comparado con polímeros producidos con catalizadores correspondientes como se describe en la presente solicitud, utilizando sin embargo como donadores internos donadores de tipo ftalato. Se necesita una aleatoriedad más baja, si se desean polímeros con mayor rigidez. El grado de aleatoriedad depende de la cantidad de comonomero.

20 Como ejemplo, se desea un copolímero, producido con un catalizador de la invención, con una aleatoriedad que sea al menos un 3 % menor que para los copolímeros producidos con un catalizador que utiliza como donadores internos donadores de tipo ftalato con el mismo contenido de comonomero para conseguir las propiedades deseadas para el polímero, como la rigidez.

La aleatoriedad se define de la siguiente manera:

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

### Descripción de la invención

30 Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para preparar un componente catalítico de polimerización de olefina sólido como se define en la reivindicación 1.

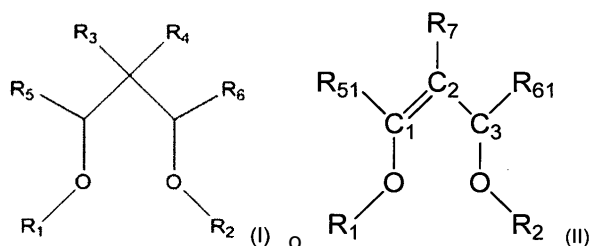
Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para preparar un componente catalítico de polimerización de olefina en forma de partículas sólidas que comprende las etapas de

35 a) preparar una solución en un medio de reacción líquido orgánico de al menos un compuesto alcoxilado (Ax) que es el producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 con al menos un alcohol monohídrico (A) en el que la solución comprende, además del al menos un compuesto alcoxilado (Ax) al menos un compuesto alcoxilado (Bx) que es el producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y un alcohol (B) que comprende, además del resto hidroxilo, al menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente a un resto hidroxilo, o en el que el compuesto alcoxilado (Ax) es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y una mezcla de alcohol monohídrico (A) con un alcohol adicional (B) que comprende, además del resto hidroxilo, al menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente de un resto hidroxilo,

b) añadir dicha solución a al menos un compuesto de un metal del Grupo 4 y

c) preparar las partículas del componente catalítico sólido,

en el que un 1,3-diéter de fórmula (I) o (II)



en el que en la fórmula (I) y (II)

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y pueden ser un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, o R<sub>1</sub> con R<sub>5</sub> y/o R<sub>2</sub> con R<sub>6</sub> pueden formar un anillo con 4 a 6 átomos de carbono,

5 R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> de fórmula (I) son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado o R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> juntos pueden formar un anillo con 5 a 10 átomos de carbono, que pueden ser parte de un sistema de anillo alifático o policíclico aromático con 9 a 20 átomos de carbono,

R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> en la fórmula (I) son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado o juntos pueden formar un anillo alifático con 5 a 8 átomos de carbono,

10 y R<sub>51</sub>, R<sub>61</sub> y R<sub>7</sub> en la fórmula (II) son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado o dos o tres de R<sub>51</sub>, R<sub>61</sub> y R<sub>7</sub> pueden formar junto con C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> un anillo o sistema de anillo aromático con 6 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 14 átomos de carbono,

o se añaden mezclas de los mismos como donador interno en cualquier etapa anterior a la etapa c), en la que no se usa compuesto de ftalato en el proceso.

15 La presente invención también se refiere a partículas del componente catalítico obtenibles de acuerdo con el proceso anterior.

La presente invención también se refiere a un catalizador de polimerización de olefina que comprende partículas del componente catalítico anterior y un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador de alquil aluminio y opcionalmente un donador de electrones externo, así como al uso de dicho catalizador para polimerizar olefinas, en particular α-olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, preferiblemente etileno o propileno, opcionalmente con comonómeros, seleccionados entre monómeros C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>.

20 Las realizaciones preferidas también se describen en las reivindicaciones dependientes en la siguiente descripción. Además, la presente invención proporciona los componentes catalíticos que se pueden obtener de acuerdo con la presente invención y el uso adicional de los componentes catalíticos en la polimerización de olefinas.

25 La invención se describirá a continuación con mayor detalle, haciendo referencia a las realizaciones preferidas particulares. Es esencial en todas las realizaciones que el catalizador sólido se pueda preparar mediante un método de un sistema líquido/líquido de dos fases (emulsión)-solidificación o mediante un método de precipitación sin necesidad de usar compuestos de ftalato que den lugar a partículas de catalizador que tengan propiedades físicas deseadas, por ejemplo, propiedades morfológicas especialmente deseadas y/o tamaño de partícula y distribución del tamaño de partícula deseados.

30 Los inventores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que las partículas del componente catalítico que tienen en las realizaciones la morfología y/o el tamaño de partícula y/o la distribución del tamaño de partícula deseados pueden obtenerse mediante la forma de solidificación en emulsión o precipitación para preparar Catalizadores de tipo Ziegler-Natta (ZN), que son adecuados para su uso en la polimerización de olefinas, en particular para la polimerización de propileno, pero que no requieren el uso de ftalatos. Además, la composición química de los catalizadores de la invención difiere de la de la técnica anterior más cercana. De acuerdo con el efecto de réplica, las partículas de polímero producidas usando el catalizador de la invención también tienen propiedades morfológicas deseadas.

35 La preparación de catalizador de la invención se basa en un sistema líquido/líquido de dos fases (método de emulsión/solidificación) o en un método de precipitación en el que no se necesitan materiales de soporte externos independientes tales como sílice o MgCl<sub>2</sub> para obtener partículas sólidas de catalizador.

Este proceso para preparar partículas sólidas de catalizador se caracteriza en particular porque la formación del

componente catalítico comprende el uso de al menos un compuesto alcoxilado (Ax) que es el producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y al menos un alcohol monohídrico (A) y caracterizado además por que se usan 1,3-diéteres no ftálicos como donador de electrones interno en la preparación del catalizador como tal.

5 De acuerdo con una realización, el compuesto alcoxilado (Ax) es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y una mezcla de alcohol monohídrico (A) con un alcohol adicional (B) que comprende además del resto hidroxilo, al menos un grupo portador de oxígeno adicional que es diferente a un resto hidroxilo.

10 De acuerdo con una realización adicional, además del al menos un compuesto alcoxilado (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A), se usa un compuesto alcoxilado adicional (Bx) que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y un alcohol que comprende, además del resto hidroxilo, al menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente de un resto hidroxilo, como se define a continuación (alcohol B).

15 Preferiblemente, el compuesto alcoxilado es el compuesto alcoxilado (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2, como se describe más adelante, y dicha mezcla de alcohol (A) y (B).

20 Los compuestos alcoxilados (Ax y Bx) pueden prepararse *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador haciendo reaccionar dichos compuestos de un metal del Grupo 2 con el alcohol o la mezcla de alcohol como se ha descrito anteriormente, o dichos compuestos alcoxilados pueden ser productos de reacción preparados por separado, o pueden estar disponibles en el mercado como compuestos preparados y usarse como tales en el proceso de preparación del catalizador de la invención.

25 Durante la preparación de los compuestos alcoxilados (Ax o Bx) a partir de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y el alcohol o la mezcla de alcohol como se ha definido anteriormente, se puede añadir un donador a la mezcla de reacción, por lo que se forma un complejo de un metal del Grupo 2 (Complejo Ac o Bc), que se define en esta solicitud como un complejo de al menos el compuesto de un metal del Grupo 2, el alcohol o la mezcla de alcohol y un donador.

Si los compuestos alcoxilados (Ax) y/o (Bx) se forman sin utilizar ningún donador, el donador o donadores como tal se añaden por separado a la solución de producto de reacción o durante la preparación del componente catalítico.

30 Los compuestos de un metal del Grupo 2 se seleccionan del grupo que comprende, preferiblemente que consiste en dialquilos metálicos del Grupo 2, alcóxidos metálicos del Grupo 2, haluros metálicos del Grupo 2 y dihaluros metálicos del Grupo 2. Pueden seleccionarse adicionalmente del grupo que consiste en dialquiloxi metálicos del Grupo 2, diariloxi metálicos del Grupo 2, alquiloxi haluros metálicos del Grupo 2, ariloxi halógenos metálicos del Grupo 2, alquil alcóxidos metálicos del Grupo 2, aril alcóxidos metálicos del Grupo 2 y alquil arilóxidos metálicos del Grupo 2. Preferiblemente, el metal del Grupo 2 es magnesio.

Los alcoholes monohídricos (A) son aquellos de fórmula ROH en la que R es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado.

35 Los alcoholes monovalentes C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> típicos son metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol sec-amílico, alcohol terc-amílico, dietilcarbinol, alcohol sec-isoamílico, terc-butil carbinol.

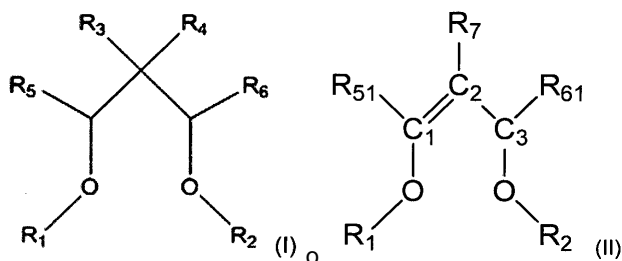
40 Los alcoholes monovalentes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> típicos son hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4-dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, diisobutilcarbinol, 1-decanol y 2,7-dimetil-2-octanol. Los alcoholes monovalentes >C<sub>10</sub> típicos son n-1-undecanol, n-1-dodecanol, n-1-tridecanol, n-1-tetradecanol, n-1-pentadecanol, 1-hexadecanol, n-1-heptadecanol y n-1-octadecanol. Los alcoholes monohídricos pueden ser insaturados, siempre que no actúen como venenos del catalizador.

Los alcoholes monohídricos preferidos son aquellos de fórmula ROH en la que R es un grupo alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>, más preferiblemente un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, particularmente 2-etil-1-hexanol.

45 El alcohol (B) es un alcohol que comprende, además del resto hidroxilo, al menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente a un resto hidroxilo.

50 Normalmente, dicho grupo portador de oxígeno adicional es un resto éter. El alcohol (B) como se ha definido anteriormente puede ser alifático o aromático, aunque se prefieren compuestos alifáticos. Los compuestos alifáticos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos o cualquier combinación de los mismos y, en particular, los alcoholes preferidos son aquellos que comprenden un resto de éter.

- 5 Ejemplos ilustrativos de dicho resto éter preferido que contiene alcoholes (B) para su uso según la presente invención son monoéteres de glicol, en particular monoéteres de glicol C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, tales como monoéteres de etilen o propilenglicol en los que los restos éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono. Los monoéteres preferidos son monoéteres de glicol C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> y derivados de los mismos. Ejemplos ilustrativos y preferidos son etilenglicol butil éter, etilenglicol hexil éter, etilenglicol 2-etilhexil éter, propilenglicol n-butil éter, propilenglicol metil éter, propilenglicol etil éter, propilenglicol n-hexil éter, propilenglicol 2-etilhexil éter, siendo particularmente preferido etilenglicol hexil éter, 1,3-propilenglicol etil éter y 1,3-propilenglicol n-butil éter.
- El alcohol (B) más preferido es 1,3-propilenglicol n-butil éter.
- 10 Habitualmente los diferentes alcoxi compuestos o alcoholes se emplean en una relación molar de 10:1 a 1:10, preferiblemente esta relación molar es de 8:1 a 1:8, más preferiblemente de 6:1 a 1:6, aún más preferiblemente 4:1 a 1:4 y en algunas realizaciones también de 2:1 a 1:2. Esta relación se puede ajustar dependiendo del donador usado, por ejemplo, los donadores con cadenas cortas requieren alcoholes de cadena más larga y viceversa.
- 15 La reacción para la preparación de los compuestos alcoxilados (Ax) y (Bx) en algunas realizaciones, puede llevarse a cabo preferiblemente en un medio aromático o aromático/alifático a una temperatura de 20 °C 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 °C a 70 °C.
- 20 El medio de reacción utilizado como disolvente puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, este último que contiene 5-20 átomos de carbono, preferiblemente 5-16 átomos de carbono, más preferiblemente 5-12 átomos de carbono y lo más preferiblemente 5 a 9 átomos de carbono. Preferiblemente, el hidrocarburo aromático se selecciona entre bencenos sustituidos y no sustituidos, preferiblemente entre bencenos alquilados, incluso más preferiblemente entre tolueno y xilenos, y lo más preferiblemente es tolueno.
- La relación molar de dicho medio de reacción a magnesio es preferiblemente menor que 10, por ejemplo de 4 a 10, preferiblemente de 5 a 9.
- Los compuestos alcoxilados (Ax) y (Bx) son preferiblemente compuestos de alcoxi magnesio.
- 25 El grupo de compuestos de alcoxi magnesio se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, complejos de un dihaluro de magnesio y un alcohol, y complejos de un dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio, o mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el compuesto de alcoxi magnesio es un compuesto de dialcóxido de magnesio.
- 30 El grupo de compuestos de alcoxi magnesio es el 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 alquilmagnesio, haluros de alquilmagnesio y dihaluros de magnesio. Además se puede seleccionar del grupo que consiste en dialquiloxi magnesio, diariloxi magnesio, haluros de alquiloxi magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio.
- 35 El dialcóxido de magnesio es preferiblemente el producto de reacción de dialquil magnesio de la fórmula R<sub>2</sub>Mg, en la que cada uno de los dos R es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> similar o diferente, preferiblemente un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> similar o diferente, y el alcohol A respectivamente B.
- 40 Los alquilos de magnesio típicos 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<sub>2</sub>Mg es un grupo butilo y el otro R es un grupo etilo u octilo, es decir, el compuesto de dialquil magnesio es butil octil magnesio o etil butil magnesio.
- Los compuestos típicos de alquil-alcoxi magnesio RMgOR, cuando se usan, son butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octilmagnesio y octóxido de octilmagnesio.
- 45 El compuesto donador de electrones usado en la preparación del catalizador de la presente invención se selecciona entre 1,3-diéteres de fórmula (I) o (II)



en las que en la fórmula (I) y (II)

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y pueden ser un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, o R<sub>1</sub> con R<sub>5</sub> y/o R<sub>2</sub> con R<sub>6</sub> pueden formar un anillo con 4 a 6 átomos de carbono,

- 5 R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> de fórmula (I) son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado o R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> juntos pueden formar un anillo con 5 a 10 átomos de carbono, que pueden ser parte de un sistema de anillo alifático o policíclico aromático con 9 a 20 átomos de carbono,

R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> en la fórmula (I) son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado o juntos pueden formar un anillo alifático con 5 a 8 átomos de carbono,

- 10 y R<sub>51</sub>, R<sub>61</sub> y R<sub>7</sub> en la fórmula (VI) son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado o dos o tres de R<sub>51</sub>, R<sub>61</sub> y R<sub>7</sub> pueden formar junto con C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> un anillo o sistema de anillo aromático con 6 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 14 átomos de carbono.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son preferiblemente iguales en las fórmulas (I) y (II) y pueden ser un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, más preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo o terc-butilo o 2-etilhexilo.

- 15 En la fórmula (I) además es posible que R<sub>1</sub> con R<sub>5</sub> y/o R<sub>2</sub> con R<sub>6</sub> puedan formar junto con el átomo de oxígeno un anillo con 4 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 5 átomos de carbono, como un anillo de tetrahydrofurano o un anillo de tetrahidropirano.

R<sub>3</sub> es preferiblemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, más preferiblemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, como metilo, etilo, i-propilo, i-butilo o n-nonilo.

- 20 R<sub>4</sub> es preferiblemente H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, más preferiblemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, como metilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, i-pentilo.

También es posible que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> puedan formar juntos un anillo, preferiblemente un anillo alicíclico con preferiblemente 5 a 7 átomos de carbono, más preferiblemente 5 a 6 átomos de carbono, como ciclopentano, 2- o 3-ciclopenteno, ciclohexeno, 2- o 3- o 4-ciclohexeno.

- 25 Es posible además que este anillo sea parte de un sistema de anillo alicíclico o policíclico aromático con 9 a 18 átomos de carbono, como decalina, hidroindano, fluoreno o indano.

R<sub>5</sub> en la fórmula (I) puede ser preferiblemente H o un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, más preferiblemente puede ser H o alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y lo más preferiblemente es H.

- 30 R<sub>6</sub> en la fórmula (I) puede ser preferiblemente H o un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, preferiblemente H o un alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> lineal, como i-propilo o i-butilo.

En la fórmula (I) es posible además que R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> puedan formar juntos un anillo alifático con 5 a 8 átomos de carbono, como ciclopentano, ciclohexeno o cicloheptano.

- 35 En la fórmula (II) R<sub>51</sub>, R<sub>61</sub> y R<sub>7</sub> son iguales o diferentes y son preferiblemente H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, más preferiblemente H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado como metilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, i-pentilo.

En la fórmula (II) es posible además que dos o tres de R<sub>51</sub>, R<sub>61</sub> y R<sub>7</sub> formen junto con C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> un anillo o sistema de anillo aromático con 6 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 14 átomos de carbono. Dichos anillos o sistemas de anillos aromáticos son fenilo, naftaleno, antraceno o fenantreno. Preferiblemente, dicho sistema de



anillo es naftaleno.

5 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 para reaccionar con el complejo de un Grupo 2 es preferiblemente un haluro. Equivalente al tetrahaluro de titanio es la combinación de un haluro de alcoxitanio y un agente de halogenación, que son capaces de formar un tetrahaluro de titanio *in situ*. El haluro más preferido es el cloruro.

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

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

En principio, dichos componentes catalíticos de polimerización de olefina se pueden obtener de varias formas, todas basadas en el mismo mecanismo.

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

15 (a1) preparar una solución (S1) de al menos un compuesto alcoxilado (Ax), que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 con al menos un alcohol monohídrico (A) y un donador de electrones de fórmula (I) o fórmula (II) en un medio de reacción líquido orgánico (OM1),

(b1) combinar dicha solución (S1) con al menos un compuesto metálico de transición (CT),

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

20 (d1) recuperar las partículas solidificadas del componente catalítico de polimerización de olefina.

En la etapa (a1) es posible usar un compuesto alcoxilado (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A), como se ha definido anteriormente.

25 También es posible usar un compuesto alcoxilado (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y una mezcla de alcohol (A) con alcohol (B) que comprende, además del resto hidroxilo, al menos uno otro grupo portador de oxígeno que es diferente a un resto hidroxilo, como se ha definido anteriormente.

30 La tercera posibilidad es usar una mezcla de un compuesto alcoxilado (Ax) que sea un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) y un compuesto alcoxilado (Bx) que sea un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y un alcohol (B) que comprende, además del resto hidroxilo, al menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente de un resto hidroxilo, como se ha definido anteriormente.

Preferiblemente, el compuesto alcoxilado utilizado es el compuesto alcoxilado (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y una mezcla de alcohol (A) con alcohol (B) que comprende, además del resto hidroxilo, al menos otro el grupo portador de oxígeno que es diferente de un resto hidroxilo, como se ha definido anteriormente.

35 Es posible disolver el compuesto metálico de transición en la etapa (b1) en un medio de reacción líquido orgánico (OM2), por lo que se forma la solución (S2).

El proceso de precipitación de sólidos se puede llevar a cabo por varios métodos:

40 En una realización, la adición de solución (S1) a al menos un compuesto metálico de transición (CT) en la etapa (b1) se realiza 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, a cuya temperatura el al menos un compuesto metálico de transición (CT) está en forma líquida, dando como resultado la precipitación de dichos componentes catalíticos sólidos.

45 En este caso, se aprecia especialmente que después de combinar la solución (S1) con al menos un compuesto metálico 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 precipitación total del componente catalítico en forma

de una partícula sólida.

En este caso, es posible que se añada un tensioactivo en la etapa (a1) o en la etapa (b1).

5 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, tal 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 monómeros distintos de los monómeros de acrilato y metacrilato, siempre que el tensioactivo polimérico contenga al menos aproximadamente el 40 % en peso de monómeros de acrilato y metacrilato.

10 Los ejemplos de tensioactivos que están disponibles en el mercado incluyen aquellos bajo las marcas comerciales VISCOPLEX® disponibles en RohMax Additives, GmbH, especialmente aquellos que tienen las designaciones de productos 1-254, 1-256 y aquellos bajo las denominaciones comerciales CARBOPOL® y PEMULEN® disponibles en Noveon/Lubrizol.

15 En una segunda realización, la solución (S1) se mezcla con al menos un compuesto metálico de transición (CT) en forma líquida a una temperatura de aproximadamente -20 °C a aproximadamente 30 °C y precipitando lentamente los componentes catalíticos sólidos después elevar la temperatura a 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, por lo que la velocidad de aumento de temperatura está en el intervalo de 0,1 °C a 30 °C por minuto, preferiblemente de 0,5 a 10 °C por minuto.

20 En este caso, se aprecia especialmente que se añada un tensioactivo a la solución (S1) antes de la etapa (b1). Los tensioactivos adecuados se han descrito anteriormente.

25 En ambos casos, es posible, pero no necesario, añadir algún agente precipitante al sistema. Dichos agentes precipitantes son capaces de efectuar la morfología de las partículas formadas durante la etapa de precipitación. En un proceso específico, no se ha usado ningún agente precipitante. Un agente precipitante de acuerdo con esta invención es un agente que promueve la precipitación del componente catalítico en forma de una partícula sólida. El medio líquido orgánico utilizado como (OM2), como se define más adelante en esta solicitud, puede promover la precipitación y así actuar y usarse como agente precipitante. Sin embargo, el catalizador final no contiene ningún medio de este tipo.

Además, se prefiere que no se haya usado agente precipitante en el proceso como se ha indicado anteriormente.

30 Preferiblemente, el componente catalítico preparado como en los párrafos anteriores es una partícula sólida precipitada. "Precipitación" de acuerdo con esta invención significa que durante la preparación del componente catalítico tiene lugar una reacción química en una solución que da lugar al componente catalítico deseado insoluble en dicha solución.

Los compuestos alcoxilados adecuados (Ax) y (Bx) y su preparación se han descrito anteriormente.

35 También se han descrito anteriormente donadores de electrones adecuados, así como compuestos de metales de transición adecuados.

Preferiblemente, se usa  $TiCl_4$  como compuesto metálico de transición.

40 El donador de electrones se añade al compuesto alcoxilado (Ax), o compuesto alcoxilado (Bx) si está presente, o a la mezcla de los compuestos alcoxilados (Ax) y (Bx), obtenida mezclando el compuesto alcoxilado (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 como se ha descrito anteriormente con el alcohol monohídrico (A) como se ha descrito anteriormente y el compuesto alcoxilado (Bx) que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 como se ha descrito anteriormente y el alcohol (B), como se ha descrito anteriormente, en el que el medio de reacción utilizado como disolvente para el compuesto de un metal del Grupo 2 puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, este último que contiene 5-20 átomos de carbono, preferiblemente 5-16 átomos de carbono, más preferiblemente 5-12 átomos de carbono y lo más preferiblemente 5 a 9 átomos de carbono. Preferiblemente, el hidrocarburo aromático se selecciona entre bencenos sustituidos y no sustituidos, preferiblemente entre bencenos alquilados, incluso más preferiblemente entre tolueno y xilenos, y lo más preferiblemente es tolueno.

50 Se pueden añadir donadores adicionales, si así se desea, en la preparación del catalizador en cualquiera de las etapas (a1) a (b1). Preferiblemente, los donadores adicionales, si se usan, también son ésteres de un ácido no ftálico.

También es posible usar mezclas de los diéteres descritos anteriormente.

El medio de reacción corresponde al medio de reacción líquido orgánico (OM1) de la etapa (a1).

El medio de reacción líquido orgánico (OM2), en el que se puede resolver el  $TiCl_4$ , puede ser el mismo que el medio de reacción líquido orgánico (OM1) o puede ser diferente del mismo, prefiriéndose esto último.

- 5 Preferiblemente, el medio de reacción líquido orgánico (OM2) es un hidrocarburo  $C_5$  a  $C_{10}$ , más preferiblemente un alcano  $C_6$  a  $C_{10}$ , tal como heptano, octano o nonano, o cualquier mezcla de los mismos.

Se aprecia en particular que el medio de reacción líquido orgánico (OM1) es un hidrocarburo aromático  $C_6$  a  $C_{10}$ , más preferiblemente tolueno, y el medio de reacción líquido orgánico (OM2) es un alcano  $C_6$  a  $C_{10}$ , más preferiblemente heptano.

- 10 Además, se aprecia que los medios de reacción líquidos orgánicos (OM1) y (OM2) se seleccionan de una manera que soporte la precipitación inmediata de la partícula de catalizador sólido.

Cuando se añade la solución (S1) al al menos un compuesto metálico de transición (CT) se aprecia la mezcla. Las técnicas de mezcla adecuadas incluyen el uso de métodos mecánicos así como el uso de ultrasonidos para mezclar, como es conocido por la persona experta.

- 15 Después de la precipitación, la partícula de catalizador sólido se lava de manera conocida.

Por consiguiente, se prefiere que las partículas sólidas de catalizador se laven al menos una vez y hasta 6 veces, preferiblemente al menos dos veces, lo más preferiblemente al menos tres veces con un hidrocarburo, que preferiblemente se selecciona entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano, más preferiblemente tolueno, particularmente con tolueno caliente (por ejemplo de 80 a 100 °C), que podría incluir una cantidad más pequeña o más alta de  $TiCl_4$  en él. La cantidad de  $TiCl_4$  puede variar de un bajo % en volumen a más del 50 % en volumen, tal como del 5 % en volumen al 50 % en volumen, preferiblemente del 5 % a 15 % en volumen. También es posible que se realice al menos un lavado con el 100 % en volumen de  $TiCl_4$ .

- 20 Pueden realizarse uno o varios lavados adicionales después de lavados aromáticos y/o  $TiCl_4$  con hidrocarburos alifáticos de 4 a 8 átomos de carbono. Es preferible que estos últimos lavados se realicen con heptano y/o pentano.  
25 Los lavados pueden realizarse con hidrocarburos calientes (por ejemplo, 90 °C) o fríos (temperatura ambiente) o combinaciones de los mismos. También es posible que todos los lavados se realicen con el mismo disolvente, por ejemplo, tolueno.

- Además, durante la preparación del componente catalítico, puede añadirse un agente reductor, que disminuye la cantidad de titanio presente en dichas partículas solidificadas del componente catalítico de polimerización de olefina que está presente en el estado de oxidación +4.  
30

Agentes reductores adecuados son compuestos de alquil aluminio, compuestos de alquilalcoxi aluminio así como compuestos de magnesio como se define en la presente memoria descriptiva.

- Los compuestos de aluminio adecuados tienen una fórmula general  $AlR_{3-n}X_n$ , en la que R representa un grupo alquilo o alcoxi de cadena lineal o ramificada que tiene 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 y más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, X representa independientemente un resto seleccionado del grupo de los halógenos, preferiblemente cloruro, y n significa 0, 1 o 2. Al menos uno de los restos R tiene que ser un grupo alquilo.  
35

El compuesto puede añadirse como un compuesto opcional a la síntesis del componente catalítico y puede añadirse en cualquier etapa (b1) a (c1), o durante la etapa de lavado como se ha descrito anteriormente, pero antes de la etapa (d1).

- 40 Preferiblemente, el compuesto reductor se añade durante la etapa de lavado, más preferiblemente durante la primera etapa de lavado con tolueno caliente.

Ejemplos ilustrativos de compuestos de alquil y alcoxi aluminio para su uso de acuerdo con la presente invención son:

- 45 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 cuales, en particular, se prefiere el etóxido de dietil aluminio.

Los compuestos de magnesio adecuados son compuestos de magnesio como se define en el presente documento en relación con el complejo de un metal del Grupo 2. En el presente documento se incorpora la descripción respectiva por referencia con respecto al compuesto de magnesio a añadir de acuerdo con el proceso de la presente invención. En particular, los compuestos de magnesio adecuados son compuestos de dialquilmagnesio o compuestos de alquilmagnesio halogenados de la fórmula general  $MgR_{2-n}X_n$ , en la que cada n es 0 o 1, y cada R son grupos alquilo iguales o diferentes con 1 a 8 átomos de carbono y X es halógeno, preferiblemente Cl. Un compuesto de magnesio preferido es butilocil magnesio (disponible en el mercado bajo el nombre comercial BOMAG), que ya se usa preferiblemente en la preparación del complejo de Mg.

10 La cantidad añadida del compuesto de Al opcional depende del grado de reducción deseado de la cantidad de titanio presente en las partículas solidificadas del componente catalítico de polimerización de olefina que está presente en el estado de oxidación +4. Las cantidades preferidas de Al en el componente catalítico dependen en cierta medida del compuesto de Al, por ejemplo, si se usa un compuesto de alcoxi Al, las cantidades finales preferidas de Al parecen ser más bajas que si, por ejemplo, se usan compuestos de cloruro de alquil Al.

15 Las partículas finales de componente catalítico tienen un contenido de Al del 0,0 al 0,8 % en peso, preferiblemente del 0,0 al 0,5 % en peso o del 0,0 al 0,4 % en peso.

El compuesto de magnesio a añadir de acuerdo con la presente invención se añade en cantidades correspondientes.

Preferiblemente se añade un compuesto de alquil aluminio clorado, especialmente cloruro de dietil aluminio.

20 En la segunda manera, la preparación del componente catalítico en forma de partículas sólidas comprende las etapas de

(a2) preparar una solución de al menos un compuesto alcoxilado (Ax), que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 con al menos un alcohol monohídrico (A) y un donador de electrones de fórmula (I) o fórmula (II) en un medio de reacción líquido orgánico,

25 (b2) añadir dicha solución de dicho compuesto alcoxilado (Ax) a al menos un compuesto de un metal de transición para producir una emulsión, en el que la fase dispersa está en forma de gotitas y contiene más del 50 % en moles del metal del Grupo 2 en dicho compuesto alcoxilado (Ax),

(c2) agitar la emulsión para mantener las gotitas de dicha fase dispersa dentro de dicho intervalo de tamaño promedio predeterminado de 2 a 500  $\mu\text{m}$ ,

30 (d2) solidificar dichas gotitas de la fase dispersa,

(e2) recuperar las partículas solidificadas del componente catalítico de polimerización de olefina.

En la etapa (a2) es posible usar un compuesto alcoxilado (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A), como se ha definido anteriormente.

35 También es posible usar un compuesto alcoxilado (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y una mezcla de alcohol (A) con alcohol (B) que comprende, además del resto hidroxilo, al menos un grupo portador de oxígeno adicional que es diferente a un resto hidroxilo, como se ha definido anteriormente.

40 La tercera posibilidad es usar una mezcla de un compuesto alcoxilado (Ax) que sea un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) y un compuesto alcoxilado (Bx) que sea un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y un alcohol (B) que comprende, además del resto hidroxilo, al menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente de un resto hidroxilo, como se ha definido anteriormente.

Los compuestos alcoxilados adecuados (Ax) y (Bx) y su preparación se han descrito anteriormente.

45 También se han descrito anteriormente donadores de electrones adecuados, así como compuestos de metales de transición adecuados.

En la etapa (a2) la solución (S1) normalmente es una solución de al menos un compuesto alcoxilado (Ax) y

- opcionalmente un compuesto alcoxilado (Bx) en medio de reacción de hidrocarburo líquido, que puede proporcionarse *in situ* al reaccionar un alcohol (A) o una mezcla de alcohol (A) y alcohol (B) con el compuesto de un metal del Grupo 2 en un medio de hidrocarburo líquido para formar un compuesto alcoxilado (Ax), como se ha descrito anteriormente, y opcionalmente mezcla de compuesto alcoxilado (Ax) con compuesto alcoxilado (Bx),  
5 preparado haciendo reaccionar un alcohol (B) con el compuesto de un metal del Grupo 2 en un medio de hidrocarburo líquido.
- El donador interno como se ha definido anteriormente se añade preferiblemente en la etapa (a2) a dicha solución (S1).
- 10 El donador de electrones se añade al compuesto alcoxilado (Ax), o al compuesto alcoxilado (Bx) si está presente, o a la mezcla del compuesto alcoxilado (Ax) y (Bx).
- Se pueden añadir donadores adicionales, si así se desea, en la preparación del catalizador en cualquiera de las etapas (a2) a (c2). Preferiblemente, los donadores adicionales, si se usan, también son ésteres de un ácido no ftálico. También se pueden usar mezclas de los donadores descritos anteriormente.
- 15 A continuación, la solución de la etapa (a2) se añade normalmente al al menos un compuesto de un metal de transición, tal como tetracloruro de titanio. Esta adición preferiblemente se lleva a cabo a baja temperatura, tal como de -10 a 40 °C, preferiblemente de -5 a 30 °C, tal como de aproximadamente 0 °C a 25 °C.
- Durante cualquiera de estas etapas puede estar presente un medio de reacción o disolvente orgánico, normalmente seleccionado entre hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos como se ha descrito anteriormente.
- 20 El proceso según la presente invención da como etapa intermedia, identificada anteriormente, una emulsión de una fase dispersa en aceite de compuesto metálico de transición/insoluble en tolueno más densa que normalmente tiene una relación molar de metal de transición/Grupo 2 de 0,1 a 10 en una fase dispersa de aceite que tiene una relación molar de metal de transición/Grupo 2 de 10 a 100. El compuesto metálico de transición es preferiblemente un compuesto de un metal del Grupo 4, y lo más preferiblemente es  $TiCl_4$ . El metal del Grupo 2 es preferiblemente Mg. Esta emulsión normalmente se agita, opcionalmente en presencia de un estabilizante de emulsión y/o un agente de minimización de turbulencias, para mantener las gotitas de dicha fase dispersa, normalmente dentro de un intervalo de tamaño promedio de 2 a 500  $\mu m$ . Las partículas de catalizador se obtienen después de solidificar dichas partículas de la fase dispersa, por ejemplo, calentando.
- 25
- Dichas dispersiones y fases dispersas son así distinguibles entre sí por el hecho de que el aceite más denso, si entra en contacto con una solución del compuesto de un metal del Grupo 4, preferiblemente  $TiCl_4$  en tolueno, no se disolverá en él. Una solución adecuada para establecer este criterio sería una que tenga una relación molar de tolueno de 0,1 a 0,3. También se distinguen por el hecho de que la gran preponderancia del Mg proporcionado (como complejo) para la reacción con el compuesto de un metal del Grupo 4 está presente en la fase dispersa, como se revela mediante la comparación de las respectivas relaciones molares de metal del Grupo 4/Mg. En efecto, por lo tanto, virtualmente la totalidad del producto de reacción del complejo de Mg con el metal del Grupo 4, que es el precursor del último componente del catalizador, se convierte en la fase dispersa, y continúa a través de las etapas de procesamiento adicionales hasta la forma particulada final. La fase dispersa, que aún contiene una cantidad útil de un metal del Grupo 4, puede reprocesarse para la recuperación de ese metal.
- 30
- 35
- Se fomenta la producción de un producto de reacción de dos fases llevando a cabo la reacción del complejo de Mg/compuesto de un metal del Grupo 4 a baja temperatura, específicamente por encima de -10 °C pero por debajo de 50 °C, preferiblemente por encima de -5 °C y por debajo de 40 °C. Dado que las dos fases naturalmente tenderán a separarse en una fase más baja y más densa y una fase más ligera sobrenadante, es necesario mantener el producto de reacción como una emulsión por agitación, preferiblemente en presencia de un estabilizador de emulsión.
- 40
- 45 La emulsión, es decir, el sistema líquido-líquido de dos fases, puede formarse en todas las realizaciones de la presente invención mediante simple agitación y opcionalmente añadiendo disolvente o disolventes y aditivos (adicionales), tales como el agente de minimización de turbulencias (AMT) y/o agentes emulsionantes descritos más adelante a continuación.
- Adicionalmente se pueden usar agentes emulsionantes/estabilizadores de emulsión de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o la estabilidad de la emulsión. Para los fines mencionados, por ejemplo, se pueden usar 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. Particularmente preferidos son (met)acrilatos de  $C_{12}$  a  $C_{20}$  no ramificados tales como poli (hexadecil)-metacrilato y
- 50

poli (octadecil)-metacrilato. Los ejemplos adecuados de tensioactivos disponibles en el mercado son, por ejemplo, los vendidos bajo el nombre de Viscoplex®, como Viscoplex®, 1-124 y 1-126, como se ha indicado anteriormente en esta solicitud.

5 Como se ha mencionado anteriormente, se puede añadir un agente de minimización de turbulencias (AMT) 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 AMT 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, tales como polímeros que tienen cadenas principales de carbono alifáticas lineales o ramificadas.

10 Preferiblemente, dicho AMT se selecciona preferiblemente entre polímeros de  $\alpha$ -olefina de monómeros de  $\alpha$ -olefina con 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinileno, polideceno, polinucleano o polidecano o mezclas de los mismos. Lo más preferible es el polideceno.

El AMT se puede añadir a la emulsión en una cantidad de, por ejemplo, 1 a 1000 ppm, preferiblemente de 5 a 100 ppm y más preferiblemente de 5 a 50 ppm, en base al peso total de la mezcla de reacción.

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

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

20 Para aislar las partículas solidificadas, la mezcla de reacción se deja sedimentar y las partículas solidificadas se recuperan de esta mezcla de reacción, por ejemplo mediante sifonación o mediante una unidad de filtración en corriente.

25 El producto particulado solidificado se puede lavar al menos una vez y hasta 6 veces, preferiblemente al menos dos veces, lo más preferiblemente al menos tres veces con un hidrocarburo, que preferiblemente se selecciona entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferiblemente con tolueno, heptano o pentano, más preferiblemente tolueno, particularmente con tolueno caliente (por ejemplo de 80 a 100 °C), que podría incluir una cantidad más pequeña o más alta de  $\text{TiCl}_4$  en él. La cantidad de  $\text{TiCl}_4$  puede variar de un bajo % en volumen a más del 50 % en volumen, tal como del 5 % en volumen al 50 % en volumen, preferiblemente del 5 % al 15 % en volumen. También es posible que se realice al menos un lavado con el 100 % en volumen de  $\text{TiCl}_4$ .

30 Pueden realizarse uno o varios lavados adicionales después de los lavados aromáticos y/o  $\text{TiCl}_4$  con hidrocarburos alifáticos de 4 a 8 átomos de carbono. Es preferible que estos últimos lavados se realicen con heptano y/o pentano. Los lavados pueden realizarse con hidrocarburos calientes (por ejemplo, 90 °C) o fríos (temperatura ambiente) o combinaciones de los mismos. También es posible que todos los lavados se realicen con el mismo disolvente, por ejemplo, tolueno.

35 El lavado se puede optimizar para dar un componente catalítico con propiedades novedosas y deseables.

Finalmente, se recupera el componente catalítico lavado.

Se puede secar adicionalmente, tal como por evaporación o enjuague con nitrógeno o se puede suspender a un líquido oleoso con o sin etapa de secado.

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

Los agentes reductores adecuados son compuestos de alquil aluminio, compuestos de alquilalcoxi aluminio así como compuestos de magnesio como se define en la presente memoria descriptiva.

45 Los compuestos de aluminio adecuados tienen una fórmula general  $\text{AlR}_{3-n}\text{X}_n$ , en la que R representa un grupo alquilo o alcoxi 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 resto seleccionado del grupo de los halógenos, preferiblemente cloruro, y n significa 0, 1 o 2. Al menos uno de los restos R tiene que ser un grupo alquilo.

El compuesto puede añadirse como un compuesto opcional a la síntesis del componente catalítico y ponerse en

contacto con las gotitas de la fase dispersa de la emulsión agitada antes de recuperar las partículas solidificadas en la etapa (e2). Es decir, el compuesto de Al puede añadirse en cualquier etapa (b2) a (d2), o durante la etapa de lavado como se ha descrito anteriormente, pero antes de la etapa (e2). Se hace referencia a los documentos WO 2004/029112, EP-A-1 862 480 y a EP-A-1 862 481.

5 Ejemplos ilustrativos de compuestos de alquil y alcoxi aluminio para su uso de acuerdo con la presente invención son:

Compuestos de trialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-aluminio y compuestos de alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-aluminio clorados, especialmente cloruro de dietil-aluminio;

10 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 cuales, en particular, se prefiere el etóxido de dietil aluminio.

15 Los compuestos de magnesio adecuados son compuestos de magnesio como se define en el presente documento en relación con el complejo de un metal del Grupo 2. En el presente documento se incorpora la descripción respectiva por referencia con respecto al compuesto de magnesio a añadir de acuerdo con el proceso de la presente invención. En particular, los compuestos de magnesio adecuados son compuestos de dialquilmagnesio o compuestos de alquilmagnesio halogenados de la fórmula general MgR<sub>2-n</sub>X<sub>n</sub>, en la que cada n es 0 o 1, y cada R son grupos alquilo iguales o diferentes con 1 a 8 átomos de carbono y X es halógeno, preferiblemente Cl. Un compuesto de magnesio preferido es butiloctil magnesio (disponible en el mercado bajo el nombre comercial BOMAG), que ya se usa preferiblemente en la preparación del complejo de Mg.

20 La cantidad añadida del compuesto de Al opcional depende del grado de reducción deseado de la cantidad de titanio presente en las partículas solidificadas del componente catalítico de polimerización de olefina que está presente en el estado de oxidación +4. Las cantidades preferidas de Al en el componente catalítico dependen en cierta medida del compuesto de Al, por ejemplo, si se usa un compuesto de alcoxi Al, las cantidades finales preferidas de Al parecen ser más bajas que si, por ejemplo, se usan compuestos de cloruro de alquil Al.

25 Las partículas del componente catalítico final tienen un contenido de Al del 0,0 al 0,8 % en peso, preferiblemente del 0,0 al 0,5 % en peso o del 0,0 al 0,4 % en peso.

El compuesto de magnesio a añadir de acuerdo con la presente invención se añade en cantidades correspondientes.

El compuesto de alquil o alcoxi aluminio y el compuesto de magnesio se pueden usar solos o en combinación. Preferiblemente, se añade un compuesto de alquil Al o alquilalcoxi Al, como se ha definido anteriormente.

30 El compuesto de Al o Mg opcional o una mezcla del mismo se añade preferiblemente antes de la etapa (e2), más preferiblemente durante la etapa de lavado, que comprende al menos uno, preferiblemente dos y más preferiblemente tres procedimientos de lavado con los mismos hidrocarburos o preferiblemente con diferentes hidrocarburos como medio de lavado.

35 El compuesto de alquil o alcoxi aluminio y/o el compuesto de magnesio a usar en la preparación de componente catalítico de la invención se pueden añadir a cualquiera de los medios de lavado, que preferiblemente son, como se ha descrito anteriormente, tolueno, heptano y/o pentano.

40 Aunque la preparación del procatalizador de acuerdo con el método de la invención se puede llevar a cabo de forma discontinua, también es preferible y posible preparar el componente catalítico de forma semicontinua o continua. En dicho proceso semicontinuo o continuo, la solución del complejo del metal del Grupo 2 y dicho donador de electrones, que se prepara haciendo reaccionar el compuesto de dicho metal con dicho donador de electrones en un medio de reacción líquido orgánico, se mezcla con al menos un compuesto de un metal de transición, que podría resolverse en el mismo medio de reacción o en un medio de reacción líquido orgánico diferente. La solución así obtenida se agita, opcionalmente en presencia de un estabilizador de emulsión, y a continuación la emulsión así agitada se introduce a un reactor de gradiente de temperatura, en el que la emulsión se somete a un gradiente de temperatura, lo que da lugar a la solidificación de las gotitas de una fase dispersa de la emulsión. El AMT opcional está contenido preferiblemente en la solución del complejo o se añade a la solución antes de introducir la solución agitada al reactor de gradiente de temperatura.

50 Cuando se introduce dicha emulsión agitada al reactor de gradiente de temperatura, adicionalmente puede introducirse en ese reactor de gradiente de temperatura un disolvente inerte, en el que las gotitas no son solubles, para mejorar la formación de gotas y así dar lugar a un tamaño de grano uniforme de las partículas del componente catalítico, que se forman en el reactor de gradiente de temperatura cuando pasan a través de dicha línea. Dicho disolvente adicional podría ser el mismo que el medio de reacción líquido orgánico, que se usa para preparar la solución del

complejo del metal del Grupo 2 como se ha explicado anteriormente en más detalle.

5 Las partículas solidificadas del componente catalítico de polimerización de olefina pueden recuperarse posteriormente mediante una unidad de filtrado durante la fabricación y a continuación, opcionalmente después de algunas etapas adicionales de lavado y secado para eliminar los componentes de partida sin reaccionar, pueden almacenarse para su uso posterior. En una realización, el catalizador puede introducirse después de etapas de lavado en el reactor de polimerización de olefina, de modo que se garantiza una preparación y alimentación continuas al reactor. También es posible mezclar el componente catalítico solidificado y lavado con un líquido fluido oleoso y almacenar y usar el componente catalítico como suspensión de aceite del componente catalítico. De esta manera, se pueden evitar las etapas de secado, que a veces pueden ser perjudiciales para la morfología de los componentes catalíticos. Este método de suspensión de aceite se describe en general en el documento EP-A-1489110 del solicitante, incorporado en el presente documento como referencia.

10 Como se puede ver a partir de la descripción anterior del proceso semicontinuo o continuo, es posible utilizar recipientes de reacción separados para las diferentes etapas del proceso y transferir los productos de reacción que se preparan en los respectivos recipientes de reacción e introducirlos en línea en recipientes de reacción adicionales para la formación de la emulsión y, posteriormente, de las partículas solidificadas.

15 Se prefiere utilizar un proceso completamente continuo ya que el ahorro de tiempo en dicho proceso es notable. En dicho proceso completamente continuo, la formación de las partículas solidificadas podría llevarse a cabo en la línea de gradiente de temperatura en un reactor de tipo tubería, que es suficientemente largo y que está sometido a dicho gradiente de temperatura desde la temperatura de inicio en el intervalo inferior de 20 a 80 °C hasta una temperatura de "solidificación" de 70 a 150 °C. El gradiente de temperatura se obtiene preferiblemente calentando el reactor de tubo desde el exterior mediante la aplicación de calentadores normales, microondas, etc.

20 Como se ha mencionado anteriormente, preferiblemente podría usarse una unidad de filtrado para filtrar las partículas solidificadas de la corriente de disolvente. Para dicha unidad de filtrado, se pueden usar varios tambores y sistemas de tamizado, dependiendo de los tamaños de partícula específicos.

25 Con ambas formas de producción, el componente catalítico sólido finalmente obtenido deseablemente está en forma de partículas que generalmente tienen un intervalo de tamaño promedio, determinado usando un contador Coulter LS200 a temperatura ambiente (20 °C) con n-heptano como medio, de 2 a 500 μm, preferiblemente de 5 a 200 μm y más preferiblemente de 10 a 100, incluso es posible un intervalo de tamaño promedio de 20 a 60 μm.

30 La distribución del tamaño de partícula, medida por el método de Coulter y definida como SPAN de los catalizadores de la invención, depende de la forma de preparación. Con el método de emulsión/solidificación, la distribución del tamaño de partícula suele ser menor que con el método de precipitación. Sin embargo, se desea que la distribución del tamaño de partícula de los componentes catalíticos sólidos preparados de acuerdo con el método de precipitación sea lo más baja posible e incluso más preferiblemente similar a la de los componentes catalíticos sólidos preparados de acuerdo con el método de emulsión/solidificación.

35 Preferiblemente, la distribución del tamaño de partícula está en el intervalo de 0,5 a como máximo 4,0, más preferiblemente de 0,5 a como máximo 3,0 e incluso más preferiblemente de 0,5 a como máximo 2,0.

SPAN se define como

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

40 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.

Los catalizadores preparados de acuerdo con el método de la presente invención tienen la morfología y el tamaño de partícula deseados, así como la distribución del tamaño de partícula y son adecuados para producir polímeros con las propiedades deseadas del polímero.

45 Los inventores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que se pueden obtener partículas de los componentes catalíticos que tienen la morfología y el tamaño de partícula deseados así como la distribución del tamaño de partícula mediante un mecanismo común a través de la precipitación o a través de la emulsión/solidificación para preparar catalizadores de tipo Ziegler-Natta (ZN), y son adecuados para su uso en la polimerización de olefinas, como etileno o propileno, en particular para la polimerización de propileno, opcionalmente con otros comonomeros seleccionados entre monómeros C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente monómeros C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

50 Por lo tanto, un objeto adicional de la presente invención es proporcionar componentes catalíticos en forma de



partículas sólidas, por ejemplo, mediante un proceso como el descrito anteriormente y al uso del mismo para la preparación de un sistema catalítico que sea adecuado en procesos de polimerización de olefinas.

5 Los componentes catalíticos de acuerdo con la invención tienen buena morfología, buena distribución del tamaño de partícula y dan como resultado catalizadores de polimerización que tienen actividades de polimerización muy adecuadas. De acuerdo con el efecto de réplica, las partículas de polímero producidas mediante el uso de los componentes catalíticos de la invención también tienen buenas propiedades morfológicas.

No solo la morfología del catalizador, sino también la composición del catalizador, es importante para obtener las propiedades deseadas para los polímeros. Como se ha indicado anteriormente en esta solicitud, dichas propiedades deseadas son una buena respuesta de hidrógeno así como baja aleatoriedad.

10 Los catalizadores de la invención tienen, como se ha mencionado anteriormente, un metal del Grupo 4, preferiblemente un contenido de Ti en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso, preferiblemente del 1,5 al 8,5 % en peso y más preferiblemente del 2,0 al 7,0 % en peso; un metal del Grupo 2, preferiblemente un contenido de Mg en el intervalo del 5,0 al 22,0 % en peso, preferiblemente del 6,0 al 20,0 % en peso y más preferiblemente del 6,5 al 18,0 % en peso; un contenido de Al en el intervalo del 0,0 al 0,8 % en peso, preferiblemente del 0,0 al 0,5 % en peso  
15 y más preferiblemente del 0,0 al 0,4 % en peso.

La cantidad de Ti, Mg y Al se determina mediante Análisis ICP como se describe en la Parte Experimental.

La cantidad de donador interno está en el intervalo del 1,0 al 50,0 % en peso, preferiblemente del 1,3 al 40,0 % en peso y más preferiblemente del 1,5 al 35,0 % en peso y normalmente se determina mediante HPLC o GC.

20 La cantidad máxima de donador posible en los componentes catalíticos sólidos se puede calcular de acuerdo con la fórmula

$$100 - (3,917 \times \text{Mg}\% + 4,941 \times \text{Al}\% + 3,962 \times \text{Ti}\%) = \text{cantidad máxima de donador (\%)}$$

que se basa en la suposición de que todo el Mg está en forma de  $\text{MgCl}_2$ , todo Al está en forma de  $\text{AlCl}_3$  y todo Ti está en forma de  $\text{TiCl}_4$  y no hay hidrocarburos presentes.

25 La preparación de componente catalítico de la invención se basa en un sistema de dos fases líquido/líquido (método de emulsión/solidificación) o en el método de precipitación en el que en ambos casos no se necesitan materiales de soporte externos separados tales como sílice o  $\text{MgCl}_2$  para obtener partículas de catalizador sólido.

30 Los procesos de polimerización, en los que los componentes catalíticos de la invención son útiles, comprenden al menos una etapa de polimerización, en la que la polimerización normalmente se lleva a cabo en solución, en suspensión, en masa o en fase gaseosa. Normalmente, el proceso de polimerización comprende etapas o reactores de polimerización adicionales. En una realización particular, el proceso contiene al menos una zona de reactor en masa y al menos una zona de reactor de fase gaseosa, cada zona comprende al menos un reactor y todos los reactores están dispuestos en cascada. En una realización particularmente preferida, el proceso de polimerización para polimerizar olefinas, en particular propileno opcionalmente con comonomeros, como etileno u otras  $\alpha$ -olefinas, comprende al menos un reactor en masa y al menos un reactor de fase gaseosa dispuestos en ese orden. En algunos procesos preferidos, el proceso comprende un reactor en masa y al menos dos, por ejemplo, dos o tres reactores de fase gaseosa. El proceso puede comprender además pre- y post-reactores. Los pre-reactores normalmente comprenden reactores de prepolimerización. En este tipo de procesos, se prefiere el uso de una temperatura de polimerización más alta (70 °C o más, preferiblemente 80 °C o más, incluso 85 °C o más) en algunos o en todos los reactores de la cascada del reactor, para conseguir ciertas propiedades específicas para los  
40 polímeros.

Para la producción de los homopolímeros o copolímeros de polipropileno de acuerdo con la invención, el sistema catalítico utilizado comprende, además de los componentes catalíticos en forma de partículas sólidas como se ha descrito anteriormente, un cocatalizador organometálico.

45 En consecuencia, 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.

50 Opcionalmente se usan uno o más donadores externos, que normalmente se pueden seleccionar, por ejemplo, entre silanos o cualquier otro donador externo bien conocido en el campo. Los donadores externos son conocidos en la técnica y se usan como agentes estereorreguladores en la polimerización de propileno. Los donadores externos se seleccionan preferiblemente entre compuestos de hidrocarbiloxisilano, compuestos de amino silano y compuestos

de hidrocarbiloalcano.

Los compuestos típicos de hidrocarbilo silano tienen la fórmula (II)



en el que

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

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

p es un número entero 1-3.

10 Ejemplos más específicos de los compuestos de hidrocarbilo silano que son útiles como donadores externos de electrones en la invención son difenildimetoxi silano, dicitropentildimetoxi silano, dicitropentildietoxi silano, ciclopentilmetildimetoxi silano, ciclopentilmetildietoxi silano, dicitrohexildimetoxi silano, dicitrohexildietoxi silano, ciclohexilmetildimetoxi silano, ciclohexilmetildietoxi silano, metilfenildimetoxi silano, difenildietoxi silano, ciclopentiltrietoxi silano, feniltrietoxi silano, ciclopentiltrietoxi silano, feniltrietoxi silano. Más preferiblemente, el compuesto de alcoxi silano que tiene la fórmula (II) es dicitropentil dimetoxi silano o ciclohexilmetil dimetoxi silano.

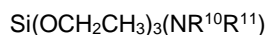
Los compuestos de amino silano típicos tienen la fórmula (III)



en la que

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

20 Preferiblemente, estos compuestos tienen la fórmula (IV)



en la que

25  $R^{10}$  y  $R^{11}$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarbonado alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Se prefiere en particular que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decano, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, terc-butilo, terc-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo. Más preferiblemente tanto  $R^{10}$  como  $R^{11}$  son iguales y tienen de 1 a 6 átomos de carbono, aún más preferiblemente tanto  $R^{10}$  como  $R^{11}$  son un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

30 Más preferiblemente, el donador externo representado por la fórmula (III) o (IV) es dietil aminotrietoxi silano.

El donador externo utilizado para el sistema catalítico es, por lo tanto, preferiblemente dietil aminotrietoxi silano, dicitropentil dimetoxisilano o ciclohexil metildimetoxi silano.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1. MÉTODOS

35 **Índice de fusión MFR:** ISO 1133; 230 °C, 2,16 kg de carga

**Distribución del tamaño de partículas PSD:**

Contador Coulter LS 200 a temperatura ambiente con heptano como medio

**El tamaño medio de partícula** se da en  $\mu\text{m}$  y se mide con un contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con

n-heptano como medio; tamaños de partículas por debajo de 100 µm por microscopía electrónica de transmisión.

**El tamaño mediano de partícula (d50)** 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 (d10)** se da en µm y se mide con un contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

**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 de la siguiente manera:

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

10 **Análisis ICP (Al, Mg, Ti)**

El análisis elemental de un catalizador se realizó tomando una muestra sólida de masa, M, enfriando sobre hielo seco.

15 Las muestras se diluyeron hasta un volumen conocido, V, disolviendo en ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 65 %, 5 % de V) y agua recién desionizada (DI) (5 % de V). La solución se diluyó adicionalmente con agua DI hasta el volumen final, V, y se dejó estabilizar durante dos horas.

El análisis se realizó a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente Thermo Elemental iCAP 6300 (ICP-OES) que se calibró utilizando un blanco (una solución de HNO<sub>3</sub> 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 soluciones de HNO<sub>3</sub> al 5 %.

20 Inmediatamente antes del análisis la calibración se 'volvió a evaluar la pendiente' usando el blanco y patrón de 100 ppm, y se utiliza una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, Mg y Ti en una solución del 5 % de HNO<sub>3</sub>, 3 % de HF en agua DI) para confirmar la pendiente. La muestra de QC también se corre después de cada 5ª muestra y al final de una serie de análisis programados.

25 El contenido de Mg se controló usando la línea de 285,213 nm y el contenido de Ti utilizando una línea de 336,121 nm. El contenido de aluminio se controló a través de la línea de 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra ICP estaba entre 0-10 ppm (calibrada solo a 100 ppm) y a través de la línea 396,152 nm para concentraciones de Al superiores a 10 ppm.

30 Los valores informados son un promedio de tres partes alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan con el catalizador original ingresando la masa original de la muestra y el volumen de dilución en el software.

**Determinación de cantidades de donador en los componentes catalíticos**

35 La determinación de las cantidades de donador en los componentes catalíticos se realiza usando HPLC (detector de UV, columna RP-8, 250 mm x 4 mm). Se utilizan compuestos donadores puros para preparar soluciones patrón. Se pesan 50-100 mg del componente catalítico en un vial de 20 ml (precisión de pesada de 0,1 mg). Se añaden 10 ml de acetonitrilo y la suspensión de muestra se sonica durante 5-10 minutos en un baño de ultrasonidos. La suspensión de acetonitrilo se diluye apropiadamente y se filtra una muestra líquida usando un filtro de 0,45 µm en el vial de muestra del instrumento de HPLC. Las alturas máximas se obtienen de la HPLC.

El porcentaje de donador en el componente catalítico se calcula usando la siguiente ecuación:

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

40 en la que

A<sub>1</sub> = altura del pico de muestra

c = concentración de la solución patrón (mg/l)

V = volumen de la solución de muestra (ml)

A<sub>2</sub> = altura del pico patrón

m = peso de la muestra (mg)

### Análisis de donadores por GC

5 El análisis del donador de un catalizador se realizó tomando una muestra sólida de masa, M, y se añadieron aproximadamente 2 ml de disolvente, diclorometano. Después de esto, se añadió aproximadamente 1 ml de agua desionizada al vial. Finalmente, se añadió una masa conocida, N, de un patrón interno, nonano. La mezcla se sonicó durante 15 min, para asegurar la disolución completa. Después de la sonicación, la muestra se deja sedimentar en dos fases y se elimina una alícuota de la fase orgánica, que luego se filtra a través de un filtro de nailon de 0,45 µm en un vial adecuado para el instrumento de cromatografía de gases.

15 El análisis se realiza en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Auto System XL que contiene un inyector de bucle dividido y un detector de ionización de llama. La columna es una DB-1, de 30 m de largo con un diámetro interior de 0,32 mm y un espesor de fase de 0,25 µm. El sistema se mantiene a 40 °C durante 5 minutos antes de aumentar a 10 °C/min hasta 250 °C, el sistema se mantiene a temperatura durante 4 minutos más. Si es necesario, la temperatura máxima podría elevarse a 300 °C.

Los resultados se calculan de la siguiente manera:

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

en la que:

A<sub>x</sub> = área de componentes

20 F = factor componente

N = masa del patrón interno (nonano), mg

A<sub>y</sub> = área del patrón interno (nonano)

F<sub>std</sub> = factor del patrón interno (nonano)

M = masa de la muestra, mg

25 **Solubles en xileno XS:** fracción soluble en xileno del producto a 25 °C.

30 Se disuelven 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135 °C bajo agitación. Después de 30 ± 2 minutos, la solución se deja enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y a continuación se deja reposar durante 30 minutos a 25 ± 0,5 °C. La solución se filtra con papel de filtro en dos matraces de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml se evapora en corriente de nitrógeno y el resto se seca al vacío a 90 °C hasta que se alcanza un peso constante.

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

m<sub>0</sub> = cantidad inicial del polímero (g)

m<sub>1</sub> = peso del resto (g)

v<sub>0</sub> = volumen inicial (ml)

35 v<sub>1</sub> = volumen de la muestra analizada (ml)

### ALEATORIEDAD

Se llevó a cabo una espectroscopía infrarroja (IR) en el espectrómetro Nicolet Magna IR 550. Se preparó una película de 220-250  $\mu\text{m}$  a partir del polvo de polímero a 230 °C seguido de enfriamiento rápido a temperatura ambiente. Todos los análisis de IR se realizaron dentro de las dos horas de la preparación de la película. Se obtuvieron contenidos cuantitativos de comonomero usando áreas de pico normalizadas a la altura del pico de una banda de referencia interna calibrada a resultados de RMN  $^{13}\text{C}$  previos. El etileno se cuantificó usando la banda a 733  $\text{cm}^{-1}$  (línea base 690-780  $\text{cm}^{-1}$ ), la banda de referencia a 809  $\text{cm}^{-1}$  (línea base 750-890  $\text{cm}^{-1}$ ). La cantidad de unidades de etileno aisladas (aleatoriedad) se estimó usando la altura del pico de la banda a 733  $\text{cm}^{-1}$  (línea base 690-780  $\text{cm}^{-1}$ ) y la misma banda de referencia descrita anteriormente. La calibración se realizó por referencia a resultados de RMN  $^{13}\text{C}$  obtenidos previamente.

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

Todas las reacciones como se describen en los ejemplos se llevan a cabo en condiciones inertes.

## Ejemplos

### Ejemplo 1:

Preparación de un alcóxido de Mg soluble

15 Se preparó una solución de alcóxido de magnesio añadiendo, con agitación, 220,0 ml de una solución al 20 % en tolueno de BOMAG ( $\text{Mg}(\text{Bu})_{1,5}(\text{Oct})_{0,5}$ , de Crompton GmbH) a una mezcla de 50,0 ml de 2-etilhexanol (de Merck Chemicals) y 25,0 ml de butoxipropanol (de Sigma-Aldrich) (relación molar de 2-etilhexanol/butoxipropanol = 1,9, y relación molar de alcohol/Mg = 2,2) en un reactor de vidrio de 300 ml durante 80 minutos. Durante la adición, los contenidos del reactor se mantuvieron por debajo de 25 °C. Después de que se completó la adición de BOMAG, se continuó la mezcla de la mezcla de reacción a 25 °C durante otros 60 minutos. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó después a 60 °C en 14 minutos y se mantuvo a esa temperatura durante 60 minutos con agitación, momento en el que se completó la reacción.

### Ejemplo 2: Método de precipitación

25 En un reactor de vidrio de 300 ml se calentaron a 90 °C 20 ml de  $\text{TiCl}_4$  y x ml de heptano. La velocidad de mezcla se estableció en 150 rpm. A continuación, se añadió lentamente una mezcla de 30 ml de alcóxido de Mg, preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, x ml de donador y x ml de Viscoplex. Después de 30 minutos, se detuvo la mezcla y las partículas de catalizador se dejaron sedimentar. Después de la sedimentación, el líquido se sifonó a un nivel de aproximadamente 20 ml.

30 A continuación las partículas de catalizador se lavaron con 100 ml de tolueno a 90 °C durante 0,5 h, seguido de dos lavados de heptano (cada uno: 100 ml, 30 min) y finalmente un lavado con pentano (100 ml, 30 min). Durante el segundo lavado con heptano la temperatura se redujo a temperatura ambiente. Los detalles se pueden ver en la Tabla 1

### Ejemplo 3: Preparación del componente catalítico sólido (ruta de emulsión):

35 Se añadieron 19,5 ml de  $\text{TiCl}_4$  en un reactor de vidrio de 300 ml. La velocidad de mezcla se estableció en 170 rpm. A continuación, se añadió lentamente una mezcla de 30 ml de alcóxido de Mg, preparada como se ha descrito anteriormente, x ml de Donador manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C. Después de cinco minutos, se añadió una solución que consistía en x ml de Viscoplex y 1 ml de solución de Necadd en tolueno. A continuación se añadieron x ml de heptano y después de 5 minutos la temperatura de mezcla se elevó a 90 °C en 17 minutos. Después de 30 minutos, se detuvo la mezcla y las partículas de catalizador se dejaron sedimentar. Después de sedimentar, el líquido se sifonó.

A continuación, las partículas de catalizador se lavaron con 100 ml de tolueno a 90 °C durante 0,5 h, seguido de lavado con heptano (100 ml, 30 minutos) y pentano (100 ml, 20 minutos). Durante el lavado con heptano, la temperatura se redujo a temperatura ambiente.

Los detalles se pueden ver en la Tabla 1

45 Se utilizaron los siguientes donadores internos:

2,2-di (2-tetrahidrofuril) propano (Donador A)

3,3-bis (metoximetil)-2,6-dimetilheptano (Donador B)

- 3,3-bis (etoximetil)-2-metildodecano (Donador C)
- 3,3-bis (etoximetil)-2,6-dimetilheptano (Donador D)
- 4-etoxi-3-(etoximetil) heptano (Donador E)
- 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano (Donador F)
- 5 9,9-bis (metoximetil) fluoreno (Donador G)
- 3,3-bis (butoximetil)-2,6-dimetilheptano (Donador H)
- 4-metoxi-3-(metoximetilheptano (Donador I)
- 4-butoxi-3-(butoximetil) heptano (Donador J)
- 3,3-bis (metoximetil) heptano (Donador K)
- 10 3,3-bis (etoximetil) heptano (Donador L)
- 1,8-bis (2-etilhexiloxi) naftaleno (Donador M)

#### Ejemplo comparativo 1: EC1

- 15 Como ejemplo comparativo, se usa un catalizador preparado mediante el método de emulsión/solidificación según el ejemplo 5 del documento EP 1403292 que usa dicloruro de ftaloilo como precursor catalítico interno (se preparó complejo de Mg según el Ejemplo 1 del documento EP 1403292)

(Mg 13,2 % en peso, Al 0,4 % en peso, Ti 3,5 % en peso y 29,9 % en peso de bis (2-etilhexil) ftalato como donador interno, cantidad del donador medida usando HPLC)

**Tabla 1:**

Donador	[ml]	e/p	heptano [ml]	Viscoplex [ml]	Ti [%]	Mg [%]	Donador [%] <sup>1</sup>
<b>A</b>	1,0	p	10,0	2,0	5,2	12,1	8,3
<b>A</b>	1,0	e	9,0	5,0	5,1	14,2	nm
<b>B</b>	1,1	p	10,0	2,0	3,0	8,6	14,0
	0,6	p	10,0	2,0	3,8	7,9	6,6
<b>C</b>	1,5	p	10,0	2,0	3,7	12,6	9,3
	0,6	p	10,0	2,0	5,1	11,5	10,9
	2,0	e	15,0	5,0	3,5	11,1	25,6
<b>D</b>	0,7	p	10,0	2,0	5,1	12,4	7,2
	2,0	e	20,0	5,0	3,3	14,7	17,6
<b>E</b>	1,0	e	7,0	2,5	3,6	16,7	nm
<b>F</b>	1,1	p	10,0	2,0	4,2	11,3	15,8
<b>G</b>	1,3 g *	p	10,0	2,0	2,4	6,8	18,3

Donador	[ml]	e/p	heptano [ml]	Viscoplex [ml]	Ti [%]	Mg [%]	Donador [%] <sup>1</sup>
H	0,8	p	10,0	2,0	4,4	7,8	1,8
I	0,9	p	10,0	2,0	6,8	13,7	nm
J	0,7	p	10,0	2,0	3,9	7,2	nm
K	0,8	p	10,0	2,0	5,1	11,7	11,6
L	0,9	p	10,0	2,0	3,1	7,8	nm
	2,5	e	10,0	5,0	3,1	14,2	nm
M	1,5	p	10,0	2,0	5,0	7,4	nm

Tipo de preparación: e para la emulsión de acuerdo con el Ejemplo 3; p para la precipitación de acuerdo con el Ejemplo 2

\* El donador G se disolvió primero en una pequeña cantidad de tolueno

1) cantidad del donador medida usando GC

nm ..... no medida

#### Ejemplo 4

Se usó un reactor de acero inoxidable de 5 litros para polimerizaciones de propileno.

- 5 Se mezclaron aproximadamente 0,9 ml de trietil aluminio (TEA) (de Witco, utilizado tal como se recibió) como cocatalizador, aproximadamente 0,13 ml de dicitopentil dimetoxi silano (DCDS) (de Wacker, secado con tamices moleculares) como donador externo y 30 ml de n-pentano y se dejaron reaccionar durante 5 minutos. La mitad de la mezcla se añadió entonces al reactor de polimerización y la otra mitad se mezcló con aproximadamente 20 mg de un catalizador. Después de 5 minutos más, se añadió la mezcla de catalizador/TEA/donador/n-pentano al reactor. La relación Al/Ti era de 250 mol/mol y la relación Al/DCDS era de 10 mol/mol. Se introdujeron 200 mmol de hidrógeno y 1400 g de propileno en el reactor y la temperatura se elevó en aproximadamente 15 minutos a la temperatura de polimerización (80 °C). El tiempo de polimerización después de alcanzar la temperatura de polimerización fue de 60 minutos, después de los cuales el polímero formado se extrajo del reactor.

**Tabla 2: Resultados de polimerización**

Catalizador/Donador	e/p	Actividad (kg PP/g cat)	MFR (g/10 min)	XS (% en peso)
EC1		27,5	7,7	1,0
A	p	6,9	56	5,2
B	p	6,2	44	1,2
	p	11,4	38	1,9
C	p	28,1	31	1,2
	p	20,2	30	1,7
	e	24,5	47	nm
D	p	26,0	23,0	1,4

Catalizador/Donador	e/p	Actividad (kg PP/g cat)	MFR (g/10 min)	XS (% en peso)
	e	46,2	27,0	nm
E	e	7,5	46	5,7
F	p	6,7	50	2,6
G	p	8,9	28	1,0
I	p	19,7	35	nm
K	p	6,9	61	2,7
L	p	18,1	42	1,3
	e	21,7	52	0,8
M	p	7,1	35	4,6
Tipo de preparación: e para la emulsión de acuerdo con el Ejemplo 3; p para la precipitación de acuerdo con el Ejemplo 2				
nm ..... no medido				

Como puede verse a partir de la Tabla 2, los catalizadores de acuerdo con la invención producen productos con un MFR más elevado que demuestra la mejor respuesta de hidrógeno en comparación con el catalizador comparativo en combinación con valores bajos de XS.

### 5 Ejemplo 5: Copolimerización

Se usó un reactor de acero inoxidable de 5 litros para polimerizaciones de propileno.

Se mezclaron 264  $\mu$ l (trietil aluminio (TEA) (de Witco, utilizado tal como se recibió) como cocatalizador, 45  $\mu$ l de dicitlopentil dimetoxi silano (DCDS) (de Wacker, secado con tamices moleculares) como donador externo y 30 ml n-pentano y se dejaron reaccionar durante 5 minutos. A continuación se añadió la mitad de la mezcla al reactor de polimerización y la otra mitad se mezcló con 30 mg de un catalizador. El catalizador en este ejemplo era el mismo catalizador que se usó en el Ejemplo 3 con el 3,3 % en peso de titanio. Después de 10 minutos adicionales, se añadió al reactor la mezcla de catalizador/TEA/donador/n-pentano. La relación de Al/Ti era de 250 mol/mol y la relación de Al/DCDS era de 10 mol/mol. Se introdujeron 130 mol de hidrógeno y 1400 g de propileno en el reactor y la temperatura se elevó en aproximadamente 15 minutos a la temperatura de polimerización (70 °C). Se inició la alimentación de etileno 5 minutos después de comenzar el aumento de temperatura (a aproximadamente 40 °C) y se introdujo etileno de forma continua durante toda la polimerización, en total 26,6 g. El tiempo de polimerización después de la temperatura de polimerización fue de 60 minutos, después de los cuales el polímero formado se extrajo del reactor. El rendimiento fue de 509 g.

### Ejemplo comparativo 2: Copolimerización del EC2

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo 5, con la excepción de que el catalizador era el mismo que el catalizador descrito en el EC1 con el 3,1 % en peso de titanio, cantidad de catalizador 11,1 mg, cantidad de TEAL 300  $\mu$ l (relación molar de Al/Ti de 305) y relación molar de Al/Do de 10. El rendimiento fue de 549 g.

### Ejemplo comparativo 3: Copolimerización del EC3

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo comparativo EC2, el catalizador fue el mismo que el catalizador descrito en el EC1 con el 3,1 % en peso de titanio, con la excepción de que TEAL asciende a 300  $\mu$ l (relación molar de Al/Ti de 242), relación molar de Al/Do de 10 y la cantidad de etileno introducida es de 26,4 g. El rendimiento fue de 502 g.

### Ejemplo comparativo 4: Copolimerización del EC4



Este ejemplo se realizó de acuerdo con el ejemplo comparativo EC2, con la excepción de que el catalizador era el mismo que el catalizador descrito en el EC1 con el 3,7 % en peso de titanio, cantidad de TEAL 300 µl (Al/Ti de 202 mol/mol), Al/Do de 10. El rendimiento fue de 414 g.

Los resultados de los ejemplos de copolimerización se pueden ver en la tabla 3:

5 **Tabla 3: Resultados de la copolimerización**

Polimerización	unidades	Ej. 5	EC2	EC3	EC4
Catalizador de		*	EC1	EC1	EC1
Ti en catalizador	[% en peso]	3,3	3,1	3,1	3,7
Cantidad del catalizador	[mg]	11,2	11,1	14,0	14,1
Alimentación de C <sub>2</sub>	[gramo]	26,6	26,6	26,4	26,6
Rendimiento	[gramo]	509	549	502	414
Actividad	[kg PP/cat]	45,4	58,5	35,9	29,4
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	9,3	4,0	5,1	4,8
C <sub>2</sub> en polímero	[% en peso]	4,2	3,5	4,0	4,7
Aleatoriedad	[%]	71,3	78,5	75,1	72,2
XS	[% en peso]	9,0	4,9	7,5	11,0
* catalizador que usa el donador D y que se prepara de acuerdo con el Ejemplo 3					

Como se puede ver en la Tabla 3 y en la Figura 1, los catalizadores según la invención que tienen diéter como donador interno dieron al menos un 3 % menos de aleatoriedad con el mismo contenido de C<sub>2</sub> que los catalizadores de los ejemplos comparativos que tienen un ftalato como interno donador.

## REIVINDICACIONES

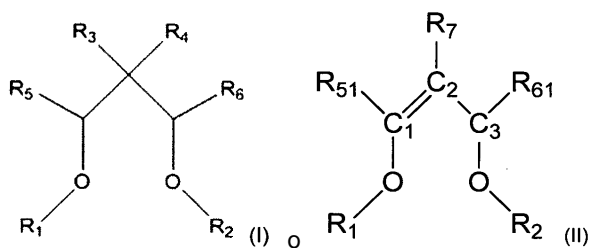
1. Proceso para preparar un componente catalítico de polimerización de olefina en forma de partículas sólidas que comprende las etapas de

5 a) preparar una solución en un medio de reacción líquido orgánico de al menos un compuesto alcoxilado (Ax) que es el producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 con al menos un alcohol monohídrico (A) en el que la solución comprende, además del al menos un compuesto alcoxilado (Ax) al menos un compuesto alcoxilado (Bx) que es el producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y un alcohol (B) que comprende, además del resto hidroxilo, al menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente a un resto hidroxilo, o en el que el compuesto alcoxilado (Ax) es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 y una mezcla de alcohol monohídrico (A) con un alcohol adicional (B) que comprende, además del resto hidroxilo, al menos otro grupo portador de oxígeno que es diferente de un resto hidroxilo,

b) añadir dicha solución a al menos un compuesto de un metal del Grupo 4 y

c) preparar las partículas del componente catalítico sólido,

15 en el que un 1,3-diéter de fórmula (I) o (II)



en las que en la fórmula (I) y (II)

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y pueden ser un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, o R<sub>1</sub> con R<sub>5</sub> y/o R<sub>2</sub> con R<sub>6</sub> pueden formar un anillo con 4 a 6 átomos de carbono,

20 R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> de fórmula (I) son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado o R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> juntos pueden formar un anillo con 5 a 10 átomos de carbono, que pueden ser parte de un sistema de anillo alifático o policíclico aromático con 9 a 20 átomos de carbono,

25 R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> en la fórmula (I) son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado o juntos pueden formar un anillo alifático con 5 a 8 átomos de carbono, y R<sub>51</sub>, R<sub>61</sub> y R<sub>7</sub> en la fórmula (II) son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado o dos o tres de R<sub>51</sub>, R<sub>61</sub> y R<sub>7</sub> pueden formar junto con C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> un anillo o sistema de anillo aromático con 6 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 14 átomos de carbono,

o se añaden mezclas de los mismos como donador interno en cualquier etapa anterior a la etapa c), en el que no se usa compuesto de ftalato en el proceso.

30 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los alcoholes monohídricos (A) son aquellos de fórmula ROH en la que R es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o en el que, en el alcohol (B), el otro grupo portador de oxígeno es un resto éter.

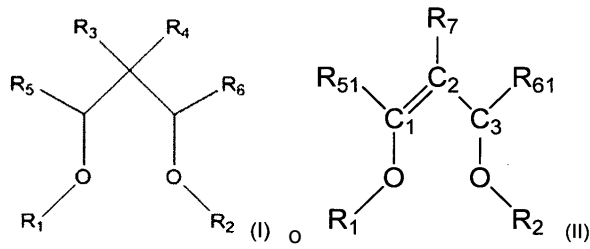
35 4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1-3, en el que el alcohol (B) es un monoéter de glicol C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, en el que el resto éter comprende de 2 a 18 átomos de carbono.

5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho metal del Grupo 2 es magnesio.

6. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho metal de transición es Ti.

7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la preparación del componente catalítico de polimerización de olefina en forma de partículas sólidas comprende las etapas de
- (a1) preparar una solución (S1) de al menos un compuesto alcoxilado (Ax), que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 con al menos un alcohol monohídrico (A) y un donador de electrones de fórmula (I) o (II) en un medio de reacción líquido orgánico (OM1),
- (b1) combinar dicha solución (S1) con al menos un compuesto metálico de transición (CT), y
- (c1) precipitar dicho componente catalítico en forma de una partícula sólida, y
- (d1) recuperar las partículas solidificadas del componente catalítico de polimerización de olefina.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la adición de solución (S1) al al menos un compuesto metálico de transición (CT) en la etapa (b1) se realiza en un intervalo de temperatura de 50 a 110 °C, temperatura a la que al menos un compuesto metálico de transición (CT) está en forma líquida, dando como resultado la precipitación de dichos componentes catalíticos sólidos, por lo que se puede añadir un tensioactivo en la etapa (a1) o la etapa (b1).
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la solución (S1) se mezcla con al menos un compuesto metálico de transición (CT) en forma líquida a una temperatura de aproximadamente -20 °C a aproximadamente 30 °C y precipitando los componentes catalíticos sólidos por elevando a continuación lentamente la temperatura a un intervalo de temperatura de 50 a 110 °C, por lo que la velocidad de aumento de temperatura está en el intervalo de 0,1 °C a 30 °C por minuto, preferiblemente de 0,5 a 10 °C por minuto y por lo cual se añade un tensioactivo a la solución (S1) antes de la etapa (b1).
10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en el que la preparación del componente catalítico en forma de partículas sólidas comprende las etapas de
- (a2) preparar una solución de al menos un compuesto alcoxilado (Ax), que es un producto de reacción de al menos un compuesto de un metal del Grupo 2 con al menos un alcohol monohídrico (A) y un donador de electrones de fórmula (I) o (II) en un medio de reacción líquido orgánico,
- (b2) añadir dicha solución de dicho compuesto alcoxilado (Ax) a al menos un compuesto de un metal de transición para producir una emulsión, en la que la fase dispersa está en forma de gotitas y contiene más del 50 % en moles del metal del Grupo 2 en dicho compuesto alcoxilado (Ax),
- (c2) agitar la emulsión para mantener las gotitas de dicha fase dispersa dentro de dicho intervalo de tamaño promedio predeterminado de 2 a 500 µm,
- (d2) solidificar dichas gotitas de la fase dispersa,
- (e2) recuperar las partículas solidificadas del componente catalítico de polimerización de olefina.
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** se lleva a cabo continuamente.
12. Partículas del componente catalítico obtenibles de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Partículas de acuerdo con la reivindicación 12, en las que el componente catalítico sólido comprende
- a) un metal del Grupo 4, preferiblemente con un contenido de Ti (determinado por análisis de ICP) en el intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso, preferiblemente del 1,5 al 8,5 % en peso, más preferiblemente del 2,0 al 7,0 % en peso
- b) un metal del Grupo 2, preferiblemente con un contenido de Mg (determinado por análisis de ICP) en el intervalo del 5,0 al 22,0 % en peso, preferiblemente del 6,0 al 20,0 % en peso, más preferiblemente del 6,5 al 18,0 % en peso
- c) un contenido de Al (determinado mediante análisis de ICP) en el intervalo del 0,0 al 0,8 % en peso, preferiblemente del 0,0 al 0,5 % en peso, más preferiblemente del 0,0 al 0,4 % en peso
- d) un tamaño medio de partícula (determinado usando un contador Coulter LS200 a 25 °C en n-heptano) en el intervalo de 2 a 500 µm, preferiblemente de 5 a 200 µm, más preferiblemente de 10 a 100 µm

e) y un donador interno seleccionado entre un 1,3-diéter de fórmula (I) o (II)



en las que en la fórmula (I) y (II)

5      R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y pueden ser un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, o R<sub>1</sub> con R<sub>5</sub> y/o R<sub>2</sub> con R<sub>6</sub> pueden formar un anillo con 4 a 6 átomos de carbono,

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> de fórmula (I) son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado o R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> juntos pueden formar un anillo con 5 a 10 átomos de carbono, que pueden ser parte de un sistema de anillo alifático o policíclico aromático con 9 a 20 átomos de carbono,

10      R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> en la fórmula (I) son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado o juntos pueden formar un anillo alifático con 5 a 8 átomos de carbono,

y R<sub>51</sub>, R<sub>61</sub> y R<sub>7</sub> en la fórmula (II) son iguales o diferentes y pueden ser H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado o dos o tres de R<sub>51</sub>, R<sub>61</sub> y R<sub>7</sub> pueden formar junto con C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> un anillo o sistema de anillo aromático con 6 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 14 átomos de carbono, o mezclas de los mismos.

15      14. Un catalizador de polimerización de olefina que comprende partículas del componente catalítico de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 y un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador de alquil aluminio y opcionalmente un donador de electrones externo.

15. Uso del catalizador como se define en la reivindicación 14 para polimerizar olefinas, en particular α-olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, preferiblemente etileno o propileno, opcionalmente con comonómeros, seleccionados entre monómeros C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>.

20

Figura 1:

