

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 731**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 4/649** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2010 PCT/EP2010/058437**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2010 WO10146074**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2010 E 10725462 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2443159**

54 Título: **Proceso de preparación de composiciones de polímero de propileno resistentes a los impactos**

30 Prioridad:

**19.06.2009 EP 09163192**  
**26.06.2009 US 269635 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.06.2018**

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)**  
**Via Pontaccio 10**  
**20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**COLLINA, GIANNI;**  
**CIARAFONI, MARCO;**  
**FUSCO, OFELIA;**  
**GADDI, BENEDETTA;**  
**GALVAN, MONICA;**  
**MORINI, GIAMPIERO;**  
**PANTALEONI, ROBERTO y**  
**VERROCCHIO, FRANCESCA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 672 731 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**

Proceso de preparación de composiciones de polímero de propileno resistentes a los impactos

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización para la preparación de composiciones de polímero de propileno. Las composiciones obtenidas con este proceso se caracterizan por una excelente resistencia al impacto/equilibrio de rigidez.

Las composiciones de polímeros de propileno resistentes a los impactos son muy conocidas en la técnica. Típicamente, comprenden una fracción de polímero de propileno de cristalinidad relativamente alta, insoluble en xileno a 25°C y una fracción de copolímero de cristalinidad relativamente baja, soluble en xileno a 25°C. La fracción de cristalinidad relativamente alta es generalmente un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno aleatorio con una cantidad relativamente baja de comonómero de olefina, que se caracteriza por tener una alta isotacticidad. La fracción de cristalinidad relativamente baja es generalmente un copolímero de propileno y, particularmente, un copolímero de propileno-etileno que tiene un contenido de etileno de entre el 15 y el 75 % en peso.

Dichas composiciones se pueden preparar mediante varios métodos, que incluyen la combinación mecánica de los dos componentes. Sin embargo, el método preferido es la preparación en reactor mediante una secuencia de etapa de polimerización en uno o dos reactores. Usualmente, en la primera etapa el propileno se copolimeriza o se copolimeriza con una pequeña cantidad de otras olefinas para producir la fracción de alta cristalinidad, mientras que en una segunda etapa se produce la fracción soluble en xileno en diferentes condiciones de polimerización y, en particular, en una mezcla de reacción que comprende una cantidad mayor de comonómero de olefina.

Este método se usa en gran parte a nivel industrial y se lleva a cabo preferiblemente mediante dos reactores diferentes, que pueden ser de la misma tecnología de polimerización o de tecnología diferente. En particular, la primera etapa puede llevarse a cabo en un reactor de fase líquida o en un reactor de fase gaseosa, mientras que la segunda fase se lleva a cabo comúnmente en fase gaseosa para evitar la disolución de la fracción de baja cristalinidad en el baño de reacción.

En este tipo de proceso, las prestaciones del catalizador son muy importantes. El sistema catalizador debería ser capaz de producir un (co)polímero de propileno muy isotáctico en la primera etapa, mientras que en la segunda, debería ser capaz de producir un copolímero en el que las unidades de comonómero de olefina estén adecuadamente distribuidas a lo largo de las cadenas de polímero y entre ellas, de modo de tener un copolímero con baja cristalinidad, es decir, alta solubilidad en xileno que confiere a la composición resistencia al impacto. Por supuesto, se solicita simultáneamente al catalizador una alta actividad de polimerización con el fin de mantener la productividad de la planta a un nivel aceptable. Debido a la presencia de una etapa de polimerización múltiple y al hecho de que debe mantenerse un cierto equilibrio de peso entre las dos fracciones de polímero, el catalizador necesita mantener un nivel aceptable de actividad de polimerización a lo largo del tiempo y, en particular, debe ser capaz de mantener el nivel de reactividad necesario en fase gaseosa.

Además, el catalizador debe tener la versatilidad morfológica necesaria para resistir la etapa inicial de polimerización en la que se produce el polímero cristalino y, al mismo tiempo, mantener la capacidad de evitar que en una etapa sucesiva la fracción de polímero soluble salga del gránulo creciente de polímero/catalizador creciendo gránulo y se adhiera al reactor.

Por lo tanto, resulta claro que se requiere una versatilidad del sistema catalizador que es muy difícil de encontrar en un único catalizador. De hecho, el documento W003/054035 enseña a usar una combinación de dos catalizadores diferentes para tener simultáneamente alta productividad y suficiente porosidad para la preparación de la fracción de polímero soluble. Sin embargo, el uso de mezclas de catalizadores introduce cierta complejidad en la sección de la planta que manipula catalizadores, que requeriría más dispositivos para usarlos correctamente. Además, como cada catalizador individual de la mezcla se produce mediante una ejecución por lotes separada, la probabilidad de tener variaciones en el catalizador final se duplica, al igual que la probabilidad de tener una composición de polímero fuera de especificación.

Además, debido a la presencia de diferentes etapas de polimerización en diferentes condiciones, el comportamiento de un catalizador y, en particular, de una mezcla de un catalizador es difícilmente predecible. De hecho, cada catalizador puede tener un comportamiento diferente con respecto a ciertas condiciones de polimerización y los resultados específicos necesitarían ser verificados. Un catalizador, o una mezcla de catalizador, puede tener, por ejemplo, una actividad excelente pero malas propiedades en términos de incorporación de material polimérico soluble en xileno. En este sentido, los documentos que solo describen muy genéricamente la idoneidad de un catalizador o una mezcla de catalizadores para la preparación de copolímeros de propileno de impacto en realidad no transmiten ninguna enseñanza concreta en ausencia de un ejemplo de trabajo. Este es el caso, por ejemplo, de los documentos W02007/147864 y W02007/147865. El primer documento sugiere usar una mezcla de dos catalizadores Ziegler-Natta que contienen un succinato y un dieter, respectivamente. El segundo enseña a usar un catalizador que contiene una mezcla de los dos donadores. En ambos casos, el objetivo es obtener un producto de polímero de propileno que tenga características intermedias respecto de las características de los productos obtenidos mediante el uso de

catalizadores individuales. Dichos documentos mencionan de manera muy general, sin ningún ejemplo concreto, que la solución propuesta podría ser adecuada para la producción de copolímeros de propileno heterofásicos. Sin embargo, dichos documentos no dan indicaciones concretas sobre cómo seleccionar el catalizador específico ni sobre cómo tratarlo para tener un buen rendimiento en términos de estabilidad morfológica y capacidad para incorporar la fase soluble en xileno.

Por lo tanto, todavía subsiste la necesidad de un procedimiento para la preparación de composiciones de polipropileno resistentes al impacto que empleen un sistema catalítico capaz de ofrecer al mismo tiempo una alta actividad de polimerización, buena estabilidad morfológica, incorporación óptima de fase soluble en xileno y alta isotacticidad, de modo que la composición final tenga un buen equilibrio impacto/rigidez.

Por lo tanto, uno de los objetos de la presente invención es un proceso para la preparación de composiciones de polímero de propileno que comprenden entre el 50 y el 90 % en peso de una fracción de polímero de propileno insoluble en xileno a 25°C y entre el 10 y el 50% en peso de una fracción de copolímero de etileno soluble en xileno a 25°C. Dicho proceso se lleva a cabo en presencia de un sistema catalítico que comprende (a) un componente catalizador sólido que tiene un tamaño de partícula promedio que varía de 15 a 80 μm y que comprende un haluro de magnesio, un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y al menos dos compuestos donadores de electrones, uno de los cuales está presente en una cantidad de 50 a 90 % en moles con respecto a la cantidad total de donadores y es seleccionado de succinatos y el otro seleccionado entre 1,3 diéteres, (b) un alquilaluminio y, opcionalmente, (c) un compuesto donador de electrones externo, y que comprende las siguientes etapas

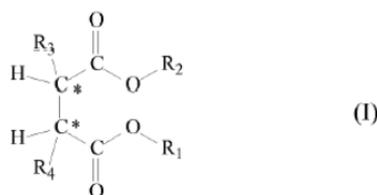
(i) poner en contacto los componentes catalizadores (a), (b) y opcionalmente (c) durante un período de tiempo que varía de 0,1 a 120 minutos, a una temperatura de entre 0 y 90°C;

(ii) prepolimerizar con una o más olefinas de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ , donde R es H o un grupo hidrocarbonado C1-C10, hasta formar cantidades de polímero de entre 60 y 800 g por gramo de componente catalizador sólido (a);

(iii) polimerizar propileno en presencia opcional de etileno y/o alfaolefinas C4-C10 para producir un (co)polímero de propileno que es al menos 85 % en peso insoluble en xileno a 25°C y

(iv) en una etapa sucesiva, llevada a cabo en fase gaseosa, en presencia del producto procedente de (iii), polimerizar mezclas de etileno con α-olefinas  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ , donde R es un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, para producir un copolímero de etileno.

Preferiblemente, el succinato presente en el componente catalizador sólido (a) se selecciona de succinatos de fórmula (I) a continuación

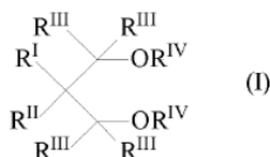


donde los radicales  $R_1$  y  $R_2$ , iguales o diferentes entre sí, son un grupo alquilo, alquenoilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos; y los radicales  $R_3$  y  $R_4$ , iguales o diferentes entre sí, son un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo, alquilarilo o arilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, con la condición de que al menos uno de ellos es un alquilo ramificado. Dichos compuestos son, con respecto a los dos átomos de carbono asimétricos identificados en la estructura de fórmula (I), estereoisómeros del tipo (S,R) o (R,S).

$R_1$  y  $R_2$  son preferiblemente grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Los compuestos en los que  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan entre alquilos primarios y, en particular, alquilos primarios ramificados son especialmente preferidos. Los ejemplos de grupos  $R_1$  y  $R_2$  adecuados incluyen metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, 2-etilhexilo. Se prefieren particularmente etilo, isobutilo y neopentilo.

Se prefieren particularmente los compuestos en los que los radicales  $R_3$  y/o  $R_4$  son alquilos secundarios, como isopropilo, sec-butilo, 2-pentilo, 3-pentilo o cicloalquilos, como ciclohexilo, ciclopentilo, ciclohexilmetilo. Los ejemplos de los compuestos mencionados anteriormente incluyen las formas (S,R) (S,R) puras o en mezcla, opcionalmente en forma racémica, de 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dietilo, 2,3-bis(2-etilbutil) succinato de dietilo, 2,3-dibencilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dietilo, 2,3-dineopentilsuccinato de dietilo, 2,3-diciclopentilsuccinato de dietilo, 2,3-diciclohexilsuccinato de dietilo.

Entre los 1,3-diéteres mencionados anteriormente, se prefieren particularmente los compuestos de fórmula (III).

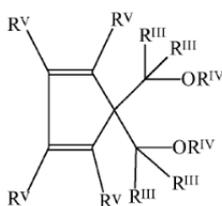


Donde R<sup>I</sup> y R<sup>II</sup> son iguales o diferentes y son hidrógeno o grupos hidrocarbonados C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineales o ramificados, que también pueden formar una o más estructuras cíclicas; los grupos R<sup>III</sup>, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; los grupos R<sup>IV</sup>, iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado de R<sup>III</sup>, excepto que no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos R<sup>I</sup> a R<sup>IV</sup> puede contener heteroátomos seleccionados entre halógenos, N, O, S y Si.

Preferiblemente, R<sup>IV</sup> es un radical alquilo de 1-6 átomos de carbono y más particularmente, un metilo, mientras que los radicales R<sup>III</sup> son preferiblemente hidrógeno. Además, cuando R<sup>I</sup> es metilo, etilo, propilo o isopropilo, R<sup>II</sup> puede ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, tert-butilo, isopentilo, 2-etilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, fenilo o bencilo; cuando R<sup>I</sup> es hidrógeno, R<sup>II</sup> puede ser etilo, butilo, sec-butilo, tert-butilo, 2-etilhexilo, ciclohexiletilo, difenilmetilo, p-clorofenilo, 1-naftilo, 1-decahidronaftilo; R<sup>I</sup> y R<sup>II</sup> pueden ser iguales y pueden ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, tert-butilo, neopentilo, fenilo, bencilo, ciclohexilo, ciclopentilo.

Los ejemplos específicos de éteres que se pueden usar ventajosamente incluyen: 2-(2-etilhexil)1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-cumil-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-naftil)3-dimetoxipropano, 2(p-fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, 2(p-terc-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexilo-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diethyl-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2 1,3-dietoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dietoxipropano, 2,2-di-n-butil-1,3-dietoxipropano, 2,2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-metilciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis (2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis (2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2 2,2-bis (2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis (2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2- (2-etilhexil)p-metilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibencil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dibutoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-iso-propil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-bencilo-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano.

Además, son particularmente preferidos los 1,3-diéteres de fórmula (II)

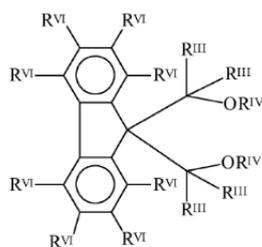


(II)

donde los radicales R<sup>IV</sup> tienen el mismo significado explicado anteriormente y los radicales R<sup>III</sup> y R<sup>V</sup>, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno; halógenos, preferiblemente C1 y F; radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineales o ramificados; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> y arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> y dos o más de los radicales R<sup>V</sup> pueden unirse entre sí para formar estructuras cíclicas condensadas, saturadas o insaturadas, opcionalmente sustituidas con radicales R<sup>VI</sup> seleccionados del grupo que consiste en halógenos, preferiblemente C1 y F; radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineales o ramificados; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo

$C_7-C_{20}$  y arilalquilo  $C_7-C_{20}$ ; dichos radicales  $R^V$  y  $R^{VI}$  tienen opcionalmente uno o más heteroátomos como sustitutos de átomos de carbono o hidrógeno o ambos.

- 5 Preferentemente, en los 1,3-diéteres de fórmulas (I) y (II) todos los radicales  $R^{III}$  son hidrógeno, y todos los radicales  $R^{IV}$  son metilo. Además, se prefieren particularmente los 1,3-diéteres de fórmula (II), donde dos o más de los radicales  $R^V$  están unidos entre sí para formar una o más estructuras cíclicas condensadas, preferiblemente bencénicas, opcionalmente sustituidas por radicales  $R^{VI}$ . Se prefieren especialmente los compuestos de fórmula (III):



(III)

- 10 donde los radicales  $R^V$ , iguales o diferentes, son hidrógeno; halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo  $C_1-C_{20}$ , lineales o ramificados; cicloalquilo  $C_3-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{20}$ , alquilarilo  $C_7-C_{20}$  y arilalquilo  $C_7-C_{20}$ , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S, P, Si y halógenos, en particular Cl y F, como sustitutos de átomos de carbono o de hidrógeno o ambos; los radicales  $R^{III}$  y  $R^{IV}$  son como se han definido anteriormente para la fórmula (II).

Los ejemplos específicos de compuestos comprendidos en las fórmulas (II) y (III) incluyen:

- 15 1,1-bis(metoximetil)-ciclopentadieno;  
 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno;  
 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafenilciclopentadieno;  
 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadieno;  
 1,1-bis(metoximetil)-3,4-diciclopentilciclopentadieno;
- 20 1,1-bis(metoximetil)indeno;  
 1,1-bis (metoximetil)-2,3-dimetilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-4,5,6,7-tetrahidroindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetilindeno;
- 25 1,1-bis(metoximetil)-3,6-dimetilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-4-fenilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-4-fenil-2-metilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-4-ciclohexilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-(3,3,3-trifluoropropil)indeno;
- 30 1,1-bis(metoximetil)-7-trimetilsilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-trifluorometilindeno;  
 1,1-bis (metoximetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-metilindeno;

- 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclopentilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-isopropilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclohexilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-terc-butilineno;  
 5 1,1-bis(metoximetil)-7-terc-butil-2-metilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-fenilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-2-fenilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-1H-benz[e]indeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-1H-2-metilbenz[e]indeno;  
 10 9,9-bis(metoximetil)fluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrametilfluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,3,4,5,6,7-hexafluorfluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,3-benzofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-dibenzofluoreno;  
 15 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diisopropilfluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-1,8-diclorofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-1,8-difluorofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno;  
 20 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-4-terc-butilfluoreno.

Como se ha explicado anteriormente, el componente catalizador (a) comprende, además de los donadores de electrones mencionados, un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferiblemente  $MgCl_2$  en forma activa, que es ampliamente conocido a partir de la bibliografía de patentes como un soporte para catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes de los EE.UU. No. 4,298,718 y 4,495,338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en catalizadores Ziegler-Natta. Se conoce a partir de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o cosoporte en componentes catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectros de rayos X en los que la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo disminuye en intensidad y es reemplazada por un halo cuya máxima intensidad se desplaza hacia ángulos inferiores respecto de aquellos de la línea más intensa.

Los compuestos de titanio preferidos utilizados en el componente catalizador de la presente invención son  $TiCl_4$  y  $TiCl_3$ ; además, también pueden usarse Ti-haloalcoholatos de fórmula  $Ti(OR)_nX_y$ , donde n es la valencia de titanio y un número entre 1 y n-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Preferiblemente, el componente catalizador (a) tiene un tamaño de partícula medio que varía de 20 a 70  $\mu m$  y más preferiblemente, de 40 a 65  $\mu m$ . Como se explicó, el succinato está presente en una cantidad de entre el 50 y el 90 % en peso con respecto a la cantidad total de donadores. Preferiblemente, de entre el 60 y el 85 % en peso y más preferiblemente de entre el 65 y el 80 % en peso. El 1,3-dieter preferiblemente constituye la cantidad restante con respecto a la cantidad total de donadores.

El compuesto alquil-Al (b) se elige preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio, como trietilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar mezclas de trialquilaluminio con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, como  $AlEt_2Cl$  y  $Al_2Et_3Cl_3$ .

Entre los compuestos dadores de electrones externos preferidos se incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, como 4-etoxibenzoato, aminas, compuestos heterocíclicos y, particularmente, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, cetonas y los 1,3-diéteres. Otra clase de compuestos donadores externos preferidos comprende compuestos de silicio de fórmula  $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$ , donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma (a + b + c) es 4;  $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con entre 1 y 18 átomos de carbono, que contienen

opcionalmente heteroátomos. Se prefiere particularmente metilciclohexil-imimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxisilano y 1,1,1,1-trifluoropropilo-2-etilpiperidinil-dimetoxisilano y 1,1,1,1-trifluoropropilmetil-dimetoxisilano. El compuesto donador de electrones externo se utiliza en una cantidad tal que proporciona una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones de 5 a 500, preferiblemente de 7 a 400 y más preferiblemente de 10 a 200.

En la etapa i) los componentes que forman el catalizador se ponen preferiblemente en contacto con un disolvente hidrocarbonado inerte líquido, como propano, n-hexano o n-heptano, a una temperatura inferior a aproximadamente 60°C y preferiblemente de aproximadamente 0 a 30°C durante un período de tiempo de aproximadamente seis segundos a 60 minutos.

Los componentes catalizadores (a), (b) y opcionalmente (c) mencionados anteriormente se introducen en un recipiente de precontacto, en cantidades tales que la relación en peso (b)/(a) está en el intervalo de 0,1-10 y si el compuesto (c) está presente, la relación en peso (b)/(c) es preferiblemente como se definió anteriormente. Preferiblemente, dichos componentes se ponen en contacto previamente a una temperatura de 10 a 20°C durante 1-30 minutos. El recipiente de precontacto puede ser un reactor de tanque agitado o un reactor de bucle.

El catalizador precontactado se introduce luego en el reactor de prepolimerización donde tiene lugar la etapa (ii). La etapa de prepolimerización se lleva a cabo en un primer reactor seleccionado de un reactor de bucle o un reactor de tanque continuamente agitado. La prepolimerización puede llevarse a cabo en fase gaseosa o en fase líquida. Preferiblemente se lleva a cabo en fase líquida. El medio líquido comprende uno o más monómeros de alfaolefina líquida, opcionalmente con la adición de un disolvente hidrocarbonado inerte. Dicho disolvente hidrocarbonado puede ser aromático, como tolueno, o alifático, como propano, hexano, heptano, isobutano, ciclohexano y 2,2,4-trimetilpentano. La cantidad de disolvente hidrocarbonado, de existir, es inferior al 40% en peso con respecto a la cantidad total de alfaolefinas, preferiblemente inferior al 20% en peso. Preferiblemente, la etapa (ii) se lleva a cabo en ausencia de disolventes hidrocarbonados inertes.

El tiempo de residencia promedio en este reactor generalmente varía de 2 a 40 minutos, preferiblemente de 10 a 25 minutos. La temperatura está comprendida entre 10°C y 50°C, preferiblemente entre 20°C y 40°C. La adopción de estas condiciones permite obtener un grado de prepolimerización en el intervalo de 60 a 800 g por gramo de componente catalizador sólido, preferiblemente de 150 a 500 g por gramo de componente catalizador sólido. La etapa (ii) se caracteriza además por una baja concentración de sólido en la suspensión, típicamente en el intervalo de 50 g a 300 g de sólido por litro de suspensión.

La suspensión que contiene el catalizador prepolimerizado se libera del reactor de prepolimerización y se introduce al reactor donde tiene lugar la etapa (iii). La etapa (iii) puede llevarse a cabo en fase gaseosa o en fase líquida. El proceso en fase gaseosa puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fijo o agitado o en un reactor en fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas, una de las cuales trabaja en condiciones de fluidización rápida y otra en la que el polímero fluye por la acción de la gravedad. El proceso en fase líquida puede estar en suspensión, en solución o en masa (monómero líquido). Esta última tecnología es la más preferida y puede usarse en diversos tipos de reactores, como reactores de tanque agitado continuo, reactores de bucle o de tapón-flujo. La polimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura que oscila entre 20 y 120°C, preferiblemente entre 40 y 85°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión operativa se encuentra generalmente entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente entre 1 y 5 MPa. En la polimerización en masa, la presión operativa se encuentra generalmente entre 1 y 6 MPa, preferentemente entre 1,5 y 4 MPa. Preferiblemente, la etapa (iii) se lleva a cabo mediante la polimerización en monómero líquido, preferiblemente en reactor de bucle, de propileno, opcionalmente en mezcla con etileno y/o alfaolefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, para obtener el polímero de propileno de la insolubilidad en xileno requerida.

En esta etapa y/o en la etapa sucesiva, se puede usar hidrógeno como regulador de peso molecular. El polímero de propileno obtenido en esta etapa tiene una insolubilidad en xileno preferiblemente mayor que el 90% y más preferiblemente mayor que el 95%, un índice isotáctico en términos de contenido de pentadas isotácticas (determinado con C13-NMR en todo el polímero) superior al 93% y preferiblemente superior a 95%. El valor del índice de fluidez según ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg) puede variar dentro de un amplio intervalo que va de 0,01 a 300 g/10min y, particularmente, de 0,1 a 250 g/10min.

En la segunda etapa del proceso de polimerización particularmente preferido, el copolímero de propileno/etileno (B) se produce preferiblemente en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado convencional en presencia del material polimérico y del sistema catalizador procedentes de la etapa de polimerización precedente. La mezcla de polimerización se descarga del tubo de bajada a un separador de gas sólido y posteriormente se alimenta al reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado que funciona en condiciones convencionales de temperatura y presión.

El polímero producido en (iv) es preferiblemente un copolímero de etileno que contiene de 15 a 75% en peso de una alfaolefina C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, que contiene opcionalmente proporciones menores de un dieno y es por lo menos 60% soluble en xileno a temperatura ambiente. Preferiblemente, la alfa-olefina se selecciona entre propileno o buteno-1 y su contenido varía preferiblemente entre el 20 y el 70% en peso.

5 La composición de polímero final obtenida mediante el proceso de la invención comprende preferiblemente entre 30 y 90 partes en peso, preferiblemente entre 40 y 80 partes en peso de (A) un polímero de propileno que contiene opcionalmente cantidades minoritarias de etileno y/o alfa olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> insolubles en xileno a 25°C y entre 10 y 70, preferiblemente entre 20 y 60 partes en peso de (B) un copolímero de etileno soluble en xileno que contiene preferiblemente entre el 20 y el 70% de alfaolefina C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>. Dichas composiciones de polímero de propileno tienen una relación entre las viscosidades intrínsecas del polímero producido en (iii) y la del polímero producido en (iv) en tetrahidronaftaleno a 135°C de la porción soluble en xileno y de la porción insoluble en xileno a temperatura ambiente de 0,3 a 5.

10 El contenido de etileno total es mayor que 9%, preferiblemente mayor que 10% y más preferiblemente varía de 10 a 50% en peso.

El valor de la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno determinada en la composición de polímero de grado reactor varía de 0,5 dl/g a 6,0 dl/g.

15 Las composiciones obtenidas de conformidad con el procedimiento de la invención se pueden obtener como grado reactor con un índice de fluidez según ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg) que varía de 0,01 a 100 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 70 y más preferiblemente de 0,2 a 60. Si se desea, se pueden someter a un proceso de *visbreaking* según la técnica conocida para alcanzar el MFR final adecuado para la aplicación seleccionada. La degradación química del polímero (*visbreaking*) se lleva a cabo en presencia de iniciadores de radicales libres, como peróxidos. Entre los indicadores radicales que pueden usarse a este fin se incluyen 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperóxido)-hexano y dicumil-peróxido. El tratamiento de degradación se lleva a cabo mediante el uso de cantidades adecuadas de iniciadores de radicales libres y, preferiblemente, tiene lugar en una atmósfera inerte, como nitrógeno. Para llevar a cabo este proceso se pueden usar los métodos, los aparatos y las condiciones de funcionamiento conocidas en la técnica.

20 Los copolímeros de propileno así obtenidos se caracterizan por un excelente equilibrio entre la resistencia al impacto y la rigidez. El módulo de elasticidad, determinado según ISO 178, es superior a 900 MPa, preferiblemente superior a 1200 MPa y más preferiblemente superior a 1400 MPa. La resistencia al impacto de la composición probada a 0°C varía de 1 a 30 KJ/m<sup>2</sup>, mientras que a -20°C comprende de 5 a 10 KJ/m<sup>2</sup>. Otras características preferidas de la composición obtenida por el proceso de la invención son:

- una distribución del peso molecular en el componente (A), expresada por la relación Mw/Mn, medida por GPC, igual o mayor que 6-10, típicamente 6-9;

30 - una relación Mz/Mw en el componente (A), medida por GPC, igual o mayor que 2,5, en particular, de 2,5 a 4,5, típicamente, de 3 a 4; y

- Módulo de elasticidad de 700 a 1500 MPa, más preferiblemente de 900 a 1300 MPa.

Las composiciones de la presente invención también pueden contener aditivos comúnmente empleados en la técnica, como antioxidantes, fotoestabilizadores, estabilizadores térmicos, agentes nucleantes, colorantes y rellenos.

35 En particular, la adición de agentes nucleantes produce una mejora considerable en importantes propiedades físico-mecánicas, como módulo de elasticidad, temperatura de distorsión de calor (HDT), resistencia a la tensión en rendimiento y transparencia.

Los ejemplos típicos de agentes nucleantes incluyen el p-terc-butil benzoato y los 1,3- y 2,4-dibencilidenosorbitoles.

40 Los agentes nucleantes se añaden preferiblemente a las composiciones de la presente invención en cantidades que varían de 0,05 a 2 % en peso, más preferiblemente, de 0,1 a 1 % en peso, con respecto al peso total.

La adición de rellenos inorgánicos, como talco, carbonato de calcio y fibras minerales, también mejora algunas propiedades mecánicas, como el módulo de elasticidad y HDT. El talco también puede tener un efecto nucleante.

### Ejemplos

Los datos de los materiales de polímero de propileno se obtuvieron a partir de los siguientes métodos:

#### 45 Facción soluble en xileno

50 Se introducen 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se eleva en 30 minutos hasta el punto de fusión del disolvente. La solución así obtenida se mantiene entonces a reflujo y agitación durante 30 minutos más. El matraz cerrado se mantiene entonces durante 30 minutos en un baño de hielo y agua y en un baño de agua termostático a 25°C, también durante 30 minutos. El sólido así obtenido se filtra en papel de filtración rápida y el líquido filtrado se divide en dos partes alícuotas de 100 ml. Se vierte una alícuota de 100 ml del líquido filtrado en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calienta en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno, para eliminar el disolvente por

evaporación. El recipiente se mantiene entonces en un horno a 80°C al vacío hasta que se obtiene un peso constante. El residuo se pesa para determinar el porcentaje de polímero soluble en xileno.

Contenido de comonomeros (C2)

Por espectroscopía IR.

- 5 El contenido de comonomero del Componente B se determina en la fracción "amorfa" precipitada del polímero. La fracción "amorfa" precipitada se obtiene de la siguiente manera: a una parte alícuota de 100 ml del líquido filtrado obtenido como se describe anteriormente se añaden 200 ml de acetona bajo agitación vigorosa. La precipitación debe ser completa, como se evidencia por una clara separación de solución sólida. El sólido así obtenido se filtra en un tamiz metálico y se seca en un horno de vacío a 70°C hasta que se alcanza un peso constante.

10 Relación molar de gases de alimentación

Determinado por cromatografía de gases

Índice de fluidez (MFR)

Determinado de conformidad con la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg)

Viscosidad intrínseca

- 15 Determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C

Módulo de elasticidad

Determinado de conformidad con la norma ISO 178

Tensión en el rendimiento y en la ruptura

Determinado de conformidad con la norma ISO 527

- 20 Elongación en el rendimiento y en la ruptura

Determinada de conformidad con la norma ISO 527

Resistencia al impacto IZOD

Determinada de conformidad con la norma ISO 180/1A.

Temperatura de transición dúctil/frágil (D/B)

- 25 De conformidad con este método, la resistencia al impacto biaxial se determina por impacto con un martillo de golpe automático informatizado.

- 30 Las muestras de prueba circulares se obtienen cortando con punzón circular (38 mm de diámetro). Se acondicionan durante al menos 12 horas a 23°C y 50 HR y luego se colocan en un baño termostático a temperatura de prueba durante 1 hora. La curva fuerza-tiempo se detecta durante el impacto de un martillo impactante (5.3 kg, punzón hemisférico con un diámetro de 1/2") en una muestra circular que descansa sobre un soporte anular. La máquina utilizada es un modelo tipo CEAST 6758/000 n.º 2. La temperatura de transición D/B es la temperatura a la cual el 50 % de las muestras sufren una rotura frágil cuando se someten a la prueba de impacto mencionada anteriormente.

Las placas para mediciones D/B, que tienen dimensiones de 127 x 127 x 1,5 mm, se preparan a partir del siguiente método.

- 35 La prensa de inyección es del tipo Negri Bossi™ (NB 90), con una fuerza de sujeción de 90 toneladas. El molde es una placa rectangular (127 x 127 x 1.5mm).

Los principales parámetros del proceso se informan a continuación:

Contrapresión (bar)	20
Tiempo de inyección (s):	3
Presión de inyección máxima (MPa)	14
Presión de inyección hidráulica (MPa)	6-3
Primera presión de retención hidráulica (MPa):	4±2
Primer tiempo de retención (s):	3
Segunda presión de retención hidráulica (MPa):	3±2

Segundo tiempo de retención (s):	7
Tiempo de enfriamiento (s):	20
Temperatura del molde (°C):	60

La temperatura de fusión varía de 220 y 280°C.

Temperatura de fusión, entalpía de fusión y temperatura de cristalización:

Determinadas por DSC con una variación de temperatura de 20°C por minuto.

5 Tamaño de partícula promedio del aducto y los catalizadores

Determinada por un método basado en el principio de la difracción óptica de luz láser monocromática con el aparato "Malvern Instr. 2600". El tamaño promedio se identifica como P50.

Ejemplos 1 a 5

Ejemplo 1

10 Preparación del componente catalizador sólido

En un matraz redondo de cuatro bocas de 500 ml, purgado con nitrógeno, se introdujeron 250 ml de TiCl<sub>4</sub> a 0°C. Mientras se agitaba, se añadieron 10,0 g de MgC<sub>12</sub>-2.1C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH microesferoidal con un tamaño medio de partícula de 47µm (preparado a partir del método descrito en el ejemplo 1 del documento EP728769, una cantidad de 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo en forma racémica como para tener una relación molar Mg/succinato de 12). La temperatura se elevó a 100°C y se mantuvo en este valor durante 60 minutos. Luego, se detuvo la agitación, se separó el líquido por sifón y se repitió el tratamiento con TiCl<sub>4</sub> a 100°C durante treinta minutos. Después del sifonado, se añadió TiCl<sub>4</sub> fresco y 9,9-bis (metoximetil)flúor en cantidad suficiente para tener una relación molar de Mg/succinato de 12. Luego, la temperatura se elevó a 90°C durante 30 minutos. Después de la sedimentación y el sifonado a 85°C, el sólido se lavó seis veces con hexano anhidro (6 x 100 ml) a 60°C.

20 Sistema catalizador y tratamiento de prepolimerización

Antes de ser introducido en los reactores de polimerización, el componente catalizador sólido descrito anteriormente se pone en contacto con trietilo de aluminio (TEAL) y dicitopentildimetoxisilano (DCPMS) en las condiciones indicadas en la Tabla 1.

25 El sistema catalizador se somete luego a prepolimerización manteniéndolo en suspensión en propileno líquido en las condiciones indicadas en la tabla 1 antes de ser introducido en el primer reactor de polimerización.

Polimerización

30 El proceso de polimerización se lleva a cabo de modo continuo en una serie de dos reactores equipados con dispositivos para transferir el producto desde un reactor a otro inmediatamente próximo. El primer reactor es un reactor de bucle en fase líquida, y el segundo es un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. Se prepara un homopolímero de propileno en el reactor de bucle líquido y un copolímero de etileno en el reactor de fase gaseosa en presencia del homopolímero de propileno procedente de la primera etapa. El hidrógeno se usa como regulador de peso molecular.

La fase gaseosa (propileno, etileno e hidrógeno) se analiza continuamente mediante cromatografía de gases.

Al final del proceso, el polvo se descarga y se seca bajo un flujo de nitrógeno.

35 Las principales condiciones de polimerización y los datos analíticos relacionados con los polímeros producidos en los tres reactores se informan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

La polimerización se llevó a cabo con el mismo catalizador y en las condiciones descritas para el ejemplo 1, con la diferencia de que no se llevó a cabo la etapa (ii).

40 Tabla 1

CONDICIONES DEL PROCEDIMIENTO						
Precontacto	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Comp.1
Temperatura °C	15	15	15	15	15	15

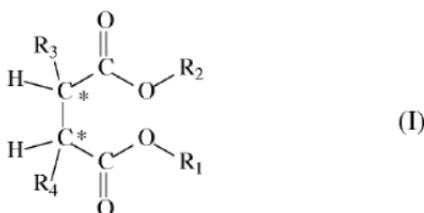
ES 2 672 731 T3

Tiempo de residencia (min.)	24	23	15	18	15	23
Relación trietilo de aluminio/donador	77	12	30	8	10	10
Prepolimerización						
Temperatura °C	20	20	20	20	20	-
Tiempo de residencia (min.)	9	8,5	9	8	8	-
Grado de prepolimerización g/gcat	350	380	410	390	430	-
1° reactor de bucle en fase líquida - homopolímero de propileno						
Temperatura °C	70	70	70	70	75	70
Presión, bar	40	40	39	40	40	40
Tiempo de residencia, min.	66	68	72	70	65	68
Mol ppm H <sub>2</sub> alimentado	3200	4000	2300	3700	4000	4000
% Solubles en xileno	2,7	2,3	2,2	2,1	1,9	3,6
División, p%	73	81	71	82	81	80
Reactor de fase gaseosa - copolimerización de etileno/propileno						
Temperatura °C	80	80	80	80	80	80
Presión, bar	15	15	19	15	15	15
Tiempo de residencia, min.	23	25	29	16	25	15
C <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> , %	0,38	0,38	0,29	0,32	0,29	0,38
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> , %	0,035	0,041		0,07	0,08	0,040
División, p%	27	19	29	18	19	20
% de C <sub>2</sub> en copolímero	47	49	40	44	41	45
Actividad (kg/g)	71	46	57	41	38	29
Densidad aparente g/cc	0,46	0,47	S.D.	0,463	0,46	0,38
% de esferas rotas	3,3	2,7	2,5	3,9	2,9	9,5
Propiedades del polímero MFR (g/10')	23,8	38,8	18,2	49	46	45
Solubles en xileno	22,4	21,1	27	17,2	18	28
XSIV	2,83	3,05	3,0	2,26	2,37	S.D.
Módulo de elasticidad	1239	1433	1082	1565	1466	1207
Izod a 23°C	8,9	6,1	16,3	3,8	4,8	4,8
Izod a 0°C	5,9	4,5	9,2	3,4	4,6	2,9
Izod a -20°C	4,9	3,9	6,7	3,2	3,8	1,6
Resistencia a la tensión en rendimiento	22,2	22,2	20,1	27,8	26,3	Nd
Elongación en el punto de ruptura	50	12	170	23	43	S.D.

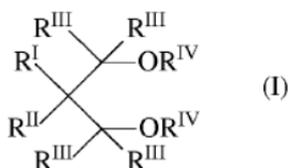
Notas: H<sub>2</sub> aparente = concentración de hidrógeno en el monómero líquido; C<sub>2</sub> = etileno; C<sub>3</sub> = propileno; Split = cantidad de polímero preparado en el reactor correspondiente en referencia al peso total;

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de composiciones de polímero de propileno que comprenden entre el 50 y el 90 % en peso de una fracción de polímero de propileno insoluble en xileno a 25°C y entre el 10 y el 50% en peso de una fracción de copolímero de etileno soluble en xileno a 25°C. Dicho proceso se lleva a cabo en presencia de un sistema catalítico que comprende (a) un componente catalizador sólido que tiene un tamaño de partícula promedio que varía de 15 a 80 μm y que comprende un haluro de magnesio, un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y al menos dos compuestos donadores de electrones, uno de los cuales está presente en una cantidad de 50 a 90 % en moles con respecto a la cantidad total de donadores y es seleccionado de succinatos y el otro seleccionado entre 1,3 diéteres, (b) un alquilaluminio y, opcionalmente, (c) un compuesto donador de electrones externo, y que comprende las siguientes etapas:
- (i) poner en contacto los componentes catalizadores (a), (b) y opcionalmente (c) durante un período de tiempo que varía de 0,1 a 120 minutos, a una temperatura de entre 0 y 90°C;
- (ii) prepolimerizar con una o más olefinas de fórmula CH<sub>2</sub> = CHR, donde R es H o un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, hasta formar cantidades de polímero de entre 60 y 800 g por gramo de componente catalizador sólido (a);
- (iii) polimerizar propileno en presencia opcional de etileno y/o alfaolefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> que producen un (co)polímero de propileno que es al menos 85 % en peso insoluble en xileno a 25°C y
- (iv) en una etapa sucesiva, llevada a cabo en fase gaseosa, en presencia del producto procedente de (iii), polimerizar mezclas de etileno con α-olefinas CH<sub>2</sub> = CHR, donde R es un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, para producir dicho copolímero de etileno.
2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el succinato presente en el componente catalizador sólido (a) se selecciona de succinatos de fórmula (I) a continuación



- donde los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, iguales o diferentes entre sí, son un grupo alquilo, alqueniilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos; y los radicales R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, iguales o diferentes entre sí, son un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo, alquilarilo o arilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, con la condición de que al menos uno de ellos es un alquilo ramificado. Dichos compuestos son, con respecto a los dos átomos de carbono asimétricos identificados en la estructura de fórmula (I), estereoisómeros del tipo (S,R) o (R,S).
3. El proceso de conformidad con la reivindicación 2, donde los 1,3-diéteres mencionados anteriormente particularmente preferidos son los compuestos de fórmula (I),



- donde R<sup>I</sup> y R<sup>II</sup> son iguales o diferentes y son hidrógeno o grupos hidrocarbonados C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineales o ramificados, que también pueden formar una o más estructuras cíclicas; los grupos R<sup>III</sup>, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; los grupos R<sup>IV</sup>, iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado de R<sup>III</sup>, excepto que no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos R<sup>I</sup> a R<sup>IV</sup> puede contener heteroátomos seleccionados entre halógenos, N, O, S y Si.

4. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde el compuesto catalizador (a) comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y un haluro de Mg.

5. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde el componente catalizador (a) tiene un tamaño de partícula medio de entre 20 y 70  $\mu\text{m}$ .
6. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde el succinato está presente en una cantidad de entre el 50 y el 90 % en peso con respecto a la cantidad total de donadores y el 1,3-dieter preferiblemente constituye la cantidad restante con respecto a la cantidad total de donadores.
- 5 7. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde en la etapa a) los componentes que forman el catalizador se ponen preferiblemente en contacto con un disolvente hidrocarbonado inerte líquido a una temperatura inferior a aproximadamente 60°C y durante un período de tiempo de aproximadamente seis segundos a 60 minutos.
- 10 8. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde en la etapa i) los componentes catalizadores (a), (b) y opcionalmente (c) se introducen en un recipiente de precontacto, en cantidades tales que la relación en peso (b)/(a) está en el intervalo de 0,1-10 y si el compuesto (c) está presente, la relación en peso (b)/(c) está en el intervalo de 10 a 200.
9. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde la etapa ii) se lleva a cabo en fase líquida.
10. El proceso de conformidad con la reivindicación 9, donde la etapa ii) se lleva a cabo en propileno líquido.
- 15 11. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde la etapa iii) se lleva a cabo en monómero líquido.
12. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde el polímero producido en (iv) es un copolímero de etileno que contiene de 15 a 75 % en peso de una alfaolefina C3-C10.