

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 405**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2011** **E 11196162 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019** **EP 2610271**

54 Título: **Preparación de catalizadores de ZN PP libres de ftalato**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.10.2019**

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

72 Inventor/es:

**DENIFL, PETER y**  
**LEINONEN, TIMO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 727 405 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

Preparación de catalizadores de ZN PP libres de ftalato

- 5 La presente invención se refiere a un nuevo proceso para la preparación de nuevos componentes particulados de un catalizador para la polimerización de olefinas así como el uso de dichos nuevos componentes de catalizador para preparar un catalizador usado en los procesos de polimerización.

10 **Antecedentes de la invención**

- 10 Los catalizadores de poliolefina de tipo Ziegler-Natta (ZN) son bien conocidos en el campo de los polímeros, en general, comprenden (a) al menos un componente de catalizador formado a partir de un compuesto metálico de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989), un compuesto metálico 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 donante interno. El catalizador de ZN puede comprender también (b) componente(s) adicionales del catalizador, tal como un catalizador simultáneo y/o un donante externo.

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

- 20 En un método bien conocido adicional, el material transportador se basa en uno de los componentes del catalizador, por ejemplo en un compuesto de magnesio, tal como  $MgCl_2$ . Este tipo de material transportador puede formarse también de diversas maneras. El documento EP-A-713 886 de Japan Olefins describe la formación de un aducto de  $MgCl_2$  con un alcohol que se emulsiona a continuación y finalmente la mezcla resultante se inactiva rápidamente para producir la solidificación de las gotículas.

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

- 30 Las partículas transportadoras sólidas formadas se tratan normalmente con un compuesto metálico de transición y opcionalmente con otros compuestos para formar el catalizador activo.

En consecuencia, en caso de transportadores externos, algunos ejemplos de los cuales se divulgan anteriormente, la morfología del transportador es uno de los factores que definen la morfología del catalizador final.

- 35 Una desventaja encontrada con los sistemas catalizadores soportados es que la distribución de los compuestos catalíticamente activos en el material de soporte es muy dependiente de la estructura de la partícula de soporte, al igual que de la compacidad de las partículas de soporte, la porosidad y la distribución de tamaño. Como resultado, esto puede conducir además a una distribución no uniforme de los componentes activos en la partícula catalizadora. Como consecuencia de la distribución no uniforme de los sitios activos en las partículas catalizadoras, se obtuvieron catalizadores con falta de homogeneidad dentro de las partículas, así como con falta de homogeneidad entre

- 40 partículas para las partículas independientes, que finalmente produce un material polimérico no homogéneo. Además, el material de soporte permanecerá en el polímero final como un residuo, que puede ser perjudicial en algunas aplicaciones poliméricas.

- 45 Los documentos WO-A-00 08073 y WO-A-00 08074 describen métodos adicionales para producir un catalizador de ZN sólido, en el que una solución de un compuesto basado en Mg y uno o más compuestos catalizadores adicionales y el producto de reacción de los mismos se precipita fuera de la solución calentando el sistema. Además, El documento EP-A-926 165 divulga otro método de precipitación, en el que una mezcla de  $MgCl_2$  y alcóxido de Mg se precipita junto con un compuesto de Ti para dar un catalizador de Zn.

- 50 De acuerdo con el documento US 2005/0176900, un compuesto de magnesio, un alcohol, un éter, un tensioactivo y un silicato de alquilo se hacen reaccionar en primer lugar para obtener un soporte catalizador, que a continuación se hace reaccionar con un compuesto de titanio. El componente catalizador de titanio sólido se obtiene mediante precipitación. El componente catalizador comprende además un donante interno, que puede seleccionarse a partir de una gran variedad de compuestos.

- 55 El documento WO 03/000757 así como el documento WO 03/000754 describen un proceso para la preparación de un componente catalizador de la polimerización de olefina, que permite preparar partículas sólidas de un componente catalizador que comprenden un grupo de 2 metales junto con un metal de transición sin utilizar, sin embargo ningún material transportador externo o sin utilizar métodos de precipitación convencionales, pero utilizando el método de emulsión-solidificación así denominado para producir partículas catalizadoras sólidas. En este proceso, se prepara un donante electrónico interno de tipo ftalato in situ durante la preparación del catalizador de una manera y utilizando sustancias químicas con el fin de que se forme una emulsión. Las gotículas de la fase dispersa de la emulsión forman el componente catalizador, y la solidificación de las gotículas da como resultado un catalizador particulado sólido.

- 65 El documento WO 2004/029112 divulga 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 por tanto a un proceso para preparar un componente catalizador de la polimerización de olefina, en el que el proceso se caracteriza además por que un compuesto de alquil aluminio específico se pone en contacto con el componente catalizador, permitiendo un determinado grado de aumento de la actividad a temperaturas superiores.

5 En consecuencia, aunque se ha llevado a cabo mucho trabajo de desarrollo en el campo de los catalizadores de Ziegler-Natta, sigue habiendo necesidad de métodos alternativos o mejorados de producir catalizadores de ZN con propiedades deseables.

10 Por tanto, sería muy ventajoso si estuviera disponible un proceso para preparar componentes catalizadores sólidos de la polimerización de olefinas que permitan la formación de dichos componentes catalizadores sólidos de diferentes maneras, como mediante el método de precipitación o emulsión/solidificación, dependiendo de las propiedades deseadas de las partículas catalizadoras, es decir, la morfología deseada y/o el tamaño de partículas, por lo cual no se formó material como gel durante la preparación del catalizador y por lo cual, el catalizador producido da como resultado propiedades poliméricas deseadas, similares a las del caudal en estado fundido, el contenido soluble de xileno, etc. En el caso en que se produzcan polímeros aleatorios de propileno-etileno, la aleatoriedad es una característica esencial que afecta a las propiedades del polímero.

20 Un aspecto adicional de la presente invención es el deseo de evitar tanto como sea posible el uso de sustancias que se consideran como compuestos potencialmente perjudiciales con respecto a la salud así como a aspectos ambientales. Una clase de sustancias que se han considerado como compuestos potencialmente perjudiciales son los ftalatos, que se han usado comúnmente como donantes internos de electrones en catalizadores de tipo Ziegler-Natta. Aunque la cantidad de estos compuestos de ftalato, utilizados como donantes internos en catalizadores, en el polímero final es muy pequeña, es todavía deseable encontrar compuestos alternativos para sustituir los compuestos de ftalato y seguir teniendo catalizadores que tengan una buena actividad, y excelente morfología, que den como resultado las propiedades poliméricas deseadas.

25 el uso de catalizadores sin ftalato no es nuevo como tal en catalizadores de ZN. Sin embargo, dichos donantes se usan principalmente en catalizadores, que se preparan soportando los componentes del catalizador en un transportador externo. Se han descrito anteriormente los inconvenientes de dichos catalizadores.

30 Hasta ahora no ha sido posible formar una emulsión cambiando simplemente un donante o un precursor de donante, debido a la naturaleza muy sensible de la formación de la emulsión en este método de preparación de catalizadores. También, el comportamiento de la precipitación se ve significativamente afectado por el donante utilizado, afectando a la solubilidad de los compuestos de Mg mediante la formación de un complejo de Mg. Por tanto, para ambos métodos, las condiciones para formar una emulsión respectivamente para la precipitación que dependen del donante seleccionado no son obvias para una persona experta.

35 Por consiguiente, es un objetivo de la presente invención proporcionar un componente catalizador que tenga una composición química y un tamaño de partículas deseado. Además, el componente catalizador tiene una morfología deseada.

40 Por consiguiente, es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un método para preparar componentes catalizadores sólidos que permitan la formación de los componentes catalizadores de diferentes modos (por ejemplo, método de precipitación o emulsión solidificación) pero con un mecanismo común y que no requiere además el uso de ftalatos como donantes internos de electrones, dando como resultado componentes catalizadores de la composición química deseada, la morfología y el tamaño de partículas, que son adecuados para producir polímeros con las propiedades poliméricas deseadas.

45 Además, Es un objetivo de la invención proporcionar un catalizador, como se describe en el presente documento para el uso en la polimerización de olefinas.

50 De forma sorprendente, estos objetivos podrían lograrse mediante el uso de una mezcla alcohólica que comprende un alcohol monohídrico (A) y un alcohol (B) que comprende la adición al resto hidroxilo de al menos un resto éter durante la preparación de los componentes catalizadores sólidos.

55 Se ha encontrado de forma sorprendente que el uso de dicha mezcla alcohólica durante la preparación de los componentes de catalizadores que dan como resultado componentes de catalizadores que muestran un aumento significativo de la actividad catalizadoras en comparación con otros catalizadores de ZN preparados sin el uso de dicha mezcla.

### Descripción de la invención

60 Por consiguiente, la presente invención proporciona el proceso para preparar el componente catalizador para la polimerización de olefinas que se define en la reivindicación 1 y en la reivindicación 4.

Un proceso para preparar un componente catalizador para la polimerización de olefinas en la forma de partículas sólidas que comprende las etapas de

a)

5 a<sub>1</sub>) proporcionar una solución de al menos un primer compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y una mezcla alcohólica de un alcohol monohídrico (A) de fórmula ROH, siendo R alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

10 a<sub>2</sub>) proporcionar una solución de una mezcla de un compuesto alcoxi de al menos un primer compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) de fórmula ROH, siendo R alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico y al menos un segundo compuesto alcoxi (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; y

b) añadir dicha solución a al menos un compuesto de un metal de transición y

c) preparar las partículas del componente catalizador sólido,

20 en las que un donante interno de electrones seleccionado entre benzoatos, dibenzoatos de alquilenglicol, maleatos y 1,3-diéteres, o una mezcla de cualesquiera donantes seleccionados, o un precursor correspondiente se añade en cualquier etapa antes de la etapa c).

Las realizaciones preferidas se describen en las reivindicaciones dependientes así como en la siguiente descripción.

25 Además, la presente invención proporciona los componentes del catalizador obtenibles de acuerdo con la presente invención y el uso adicional de los componentes del catalizador en la polimerización de olefinas.

La invención se describirá a continuación en mayor detalle, en referencia a las realizaciones concretas preferidas. Esencial en todas las realizaciones es que el catalizador sólido se puede preparar mediante un medio de solidificación del sistema en dos fases líquido/líquido (emulsión) o mediante un método de precipitación sin la necesidad de utilizar compuesto de ftalato que conducen a las partículas catalizadores que tienen propiedades físicas deseadas, por ejemplo, propiedades morfológicas especialmente deseadas y/o tamaño de partículas y distribución del tamaño de partículas deseados.

35 Se ha encontrado de forma sorprendente por los inventores de la presente invención que las partículas del componente catalizador que tienen en las realizaciones la morfología y/o el tamaño de partículas y/o la distribución del tamaño de partículas deseados y una elevada actividad se pueden obtener mediante el método de emulsión solidificación o precipitación para preparar los catalizadores de tipo Ziegler-Natta (ZN), que son adecuadas para el uso en la polimerización de olefinas, en particular para la polimerización del propileno, pero que no requieren el uso de ftalatos. De acuerdo con el efecto de réplica, las partículas poliméricas producidas utilizando el catalizador inventivo tienen también propiedades morfológicas deseadas también.

40 La preparación catalizadora inventiva se basa en un sistema de dos fases líquido/líquido (método de emulsión/solidificación) o en un método de precipitación donde no se necesitan materiales transportadores externos separados tales como sílice o MgCl<sub>2</sub> a fin de conseguir partículas catalizadoras sólidas.

Este proceso para preparar partículas catalizadoras sólidas está caracterizado en particular por que la formación del componente catalizador comprende a<sub>1</sub>) el uso de al menos un compuesto de alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de al menos un compuesto metálico del Grupo 2 y una mezcla alcohólica de un alcohol monohídrico (A) y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter o a<sub>2</sub>) el uso de una mezcla de un compuesto de alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de al menos un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) y un compuesto de alcoxi (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter que se usa como donante interno de electrones libre de ftalato en la preparación como tal o formada in situ.

55 Se prefiere especialmente la variante a<sub>2</sub>) mezclas de compuestos de alcoxi.

Los compuestos de alcoxi (Ax y Bx) pueden prepararse *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador haciendo reaccionar dichos compuestos metálicos del Grupo 2 con el alcohol o la mezcla alcohólica que se ha descrito anteriormente, o dichos compuestos de alcoxi pueden ser productos de reacción preparados por separado, o pueden estar incluso comercialmente disponibles como compuestos listos y usados como tales en el proceso de preparación del catalizador de la invención.

65 Durante la preparación de los compuestos de alcoxi (Ax o Bx) procedentes de al menos un compuesto metálico del Grupo 2 y el alcohol o la mezcla alcohólica que se ha definido anteriormente, un donante o un precursor donante puede añadirse en la mezcla de reacción, por lo cual se forma un complejo metálico del Grupo 2 (complejo Ac o Bc),

que se define en esta solicitud por ser un complejo de al menos el compuesto metálico del Grupo 2, el alcohol o la mezcla alcohólica y un donante.

Si se forman los compuestos alcoxi (Ax) y/o (Bx) sin utilizar ningunos donantes o precursores de donantes, los donantes como tales se añaden por separado a la solución del producto de reacción o durante la preparación del componente catalizador.

Los compuestos metálicos del Grupo 2 se seleccionan entre el grupo que comprende, y consiste preferentemente en dialquilos metálicos del Grupo 2, alcóxidos de alquilos metálicos del Grupo 2, haluros de alquilo metálicos del Grupo 2 y dihaluros metálicos del Grupo 2. Pueden seleccionarse además entre el grupo que consiste en dialquiloxi metálicos del Grupo 2, diariloxi metálicos del Grupo 2, haluros de alquiloxi metálicos del Grupo 2, haluros de ariloxi metálicos del Grupo 2, alcóxidos de alquilos metálicos del Grupo 2, alcóxidos de arilo metálicos del Grupo 2, y arilóxido de alquilo metálicos del Grupo 2. Preferentemente el metal del Grupo 2 es magnesio.

Los alcoholes monohídricos (A) son aquellos de fórmula ROH en los que R es un grupo alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, preferentemente un grupo alquilo C<sub>8</sub> ramificado.

Los alcoholes monohídricos preferidos incluyen hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4-dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, diisobutil carbinol, 1-decanol y 2,7-dimetil-2-octanol. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol.

El alcohol (B) que comprende al menos un resto éter es un compuesto alifático. Los compuestos alifáticos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos o cualquier combinación de los mismos y los alcoholes preferidos en particular son aquellos que comprenden solo un resto éter.

Los ejemplos ilustrativos de dichos alcoholes (B) que contienen restos éteres preferidos que se van a emplear de acuerdo con 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 etileno o propilenglicol en los que los restos éteres comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono y más preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono. Los monoéteres preferidos son monoéteres de glicol C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> y derivados de los mismos. De acuerdo con la presente invención, los alcoholes (B) se seleccionan entre el grupo que consiste en 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 preferidos etilenglicol hexil éter, 1,3-propilenglicol etil éter y 1,3-propilenglicol n-butil éter.

Los alcoholes (B) más preferidos son 1,3 propilenglicol etil éter y 1,3-propilenglicol n-butil éter.

Usualmente se emplean compuestos o alcoholes de alcoxi diferentes en una relación molar de entre 10:1 a 1:10, preferentemente, esta relación molar es de 8:1 a 1:8, más preferentemente de 6:1 a 1:6, incluso de forma más preferente 5:1 a 1:5 y en las realizaciones también 4:1 a 1:4 o incluso 2:1 a 1:2. esta relación puede ajustarse dependiendo del donante utilizado, por ejemplo, los donantes con cadenas cortas requieren alcoholes de cadena más larga y viceversa.

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

El medio de reacción utilizado como disolvente puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, conteniendo el último 5 - 20 átomos de carbono, preferentemente 5 - 16 átomos de carbono, más preferentemente 5 - 12 átomos de carbono y lo más preferente 5 a 9 átomos de carbono. Preferentemente, el hidrocarburo aromático se selecciona entre bencenos sustituidos y no sustituidos, preferentemente entre bencenos alquilados, incluso de forma más preferente entre tolueno y xilenos, y lo más preferente, tolueno.

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

Los compuestos de alcoxi (Ax) y (Bx) son preferentemente compuestos de alcoximagnesio.

El grupo de compuestos de alcoximagnesio se selecciona preferentemente entre el 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 anteriores. Más preferentemente, el compuesto de alcoximagnesio es un compuesto de dialcóxido de magnesio.

El compuesto de alcoximagnesio es el producto de reacción de un alcohol (A), respectivamente el alcohol (B) o una mezcla alcohólica (A) y alcohol (B) con un compuesto de magnesio seleccionado entre el grupo que consiste en dialquil magnesios, alcóxidos de alquil magnesio, haluros de alquil magnesio y dihaluros de magnesio. se puede seleccionar además entre el grupo que consiste en dialquiloxi magnesios, diariloxi magnesios, haluros alquiloxi

magnesio, haluros de ariloxi magnesio, alcóxidos de alquil magnesio, alcóxidos de aril magnesio y arilóxidos de alquil magnesio.

5 El dialcóxido de magnesio es preferentemente el producto de reacción del dialquil magnesio de fórmula  $R_2Mg$ , en el que cada uno de los dos Rs es un alquilo  $C_1-C_{20}$  similar o diferente, preferentemente, un alquilo  $C_2-C_{10}$  similar o diferente, y un alcohol (A) y/o (B).

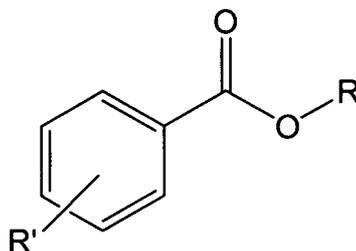
10 Los alquil magnesios típicos son etilbutil magnesio, dibutil magnesio, dipropil magnesio, propilbutil magnesio, dipentil magnesio, butilpentil magnesio, butiloctil magnesio y dioctil magnesio. Lo más preferentemente, una R de la fórmula  $R_2Mg$  es un grupo butilo y la otra R es un grupo etilo u octilo, es decir, el compuesto de dialquil magnesio es butil octil magnesio o etil butil magnesio.

15 Los compuestos de alquil-alcoxi magnesio típicos  $RMgOR$ , cuando se usan, son butóxido de etil magnesio, pentóxido de butil magnesio, butóxido de octil magnesio y octóxido de octil magnesio.

20 Lo más preferente, el compuesto alcoxi (Ax) se obtiene haciendo reaccionar dialquil magnesio de fórmula  $R_2Mg$ , siendo R un alquilo  $C_2-C_8$  diferente, incluso de forma más preferida haciendo reaccionar butil octil magnesio o etil butil magnesio con 2-etil hexanol y se obtiene un compuesto alcoxi (Bx) haciendo reaccionar dialquil magnesio de fórmula  $R_2Mg$ , siendo R un alquilo  $C_2-C_8$  diferente, incluso de forma más preferida haciendo reaccionar butil octil magnesio o etil butil magnesio con un alquilo  $C_2$  o  $C_3$ -glicol  $C_2-C_8$ -éter, incluso de forma más preferida con 1,3-propilenglicol etil éter o 1,3-propilenglicol n-butil éter, por lo cual, la relación molar del alcohol monohídrico (A) como 2-etil hexanol al alcohol (B) como 1,3-propilenglicol etil éter o 1,3-propilenglicol n-butil éter está en el intervalo de 6:1 a 1:6, preferentemente 5:1 a 1:5 y de la forma más preferente de 4:1 a 1:4.

25 El compuesto donante de electrones libre de ftalato utilizado en la preparación del catalizador de la presente invención se selecciona entre:

a) benzoatos de la fórmula (I)



30 siendo R un grupo -alquilo  $C_1-C_{12}$  lineal o ramificado, Preferentemente un grupo -alquilo  $C_2-C_{10}$  lineal o ramificado, más preferentemente un grupo -alquilo  $C_4-C_9$  lineal o ramificado, y lo más preferente un grupo -alquilo  $C_6-C_8$  ramificado, como 2-etilhexilo, y

35 siendo R' H o un grupo -alquilo  $C_1-C_{12}$  lineal o ramificado, preferentemente un grupo -alquilo  $C_2-C_{10}$  lineal o ramificado, más preferentemente un grupo -alquilo  $C_4-C_8$  lineal o ramificado, como *tert*-butilo o n-hexilo, por lo cual, el grupo alquilo puede contener uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N o S, preferentemente O o N, más preferentemente O, en la cadena de alquilo, o puede sustituirse por uno o más sustituyentes seleccionados entre =O, halógeno, como cloro, flúor o bromo, o -arilo  $C_6-C_{14}$  opcionalmente sustituido.

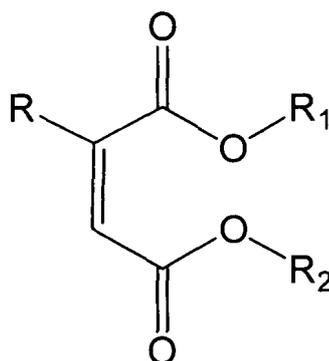
40 El grupo -arilo  $C_6-C_{14}$  es preferentemente un grupo fenilo, los sustituyentes opcionales o el grupo arilo pueden ser -alquilo  $C_1-C_{12}$  lineal o ramificado, preferentemente -alquilo  $C_1-C_{10}$  y más preferentemente -alquilo  $C_1-C_8$  lineal o ramificado o halógeno, como cloro, flúor o bromo, preferentemente cloro o bromo y más preferentemente cloro. El número de sustituyentes en el grupo arilo puede ser de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2, más preferentemente 0 o 1.

R' que no es H puede estar en posición orto, meta o para, preferentemente en posición para u orto.

45 Los compuestos más preferidos son benzoato de 2-etilhexilo, (4-n-hexilbenzoato) de 2-etilhexilo, (4-*tert*-butilbenzoato) de 2-etilhexilo, ((2-(4-clorobenzoi)l)benzoato) de 2-etilhexilo.

50 b) dibenzoatos de alquilenglicol seleccionados entre el grupo que consiste en dibenzoato de etilenglicol, dibenzoato de 1,2-propilenglicol y dibenzoato de 1,3-propilenglicol.

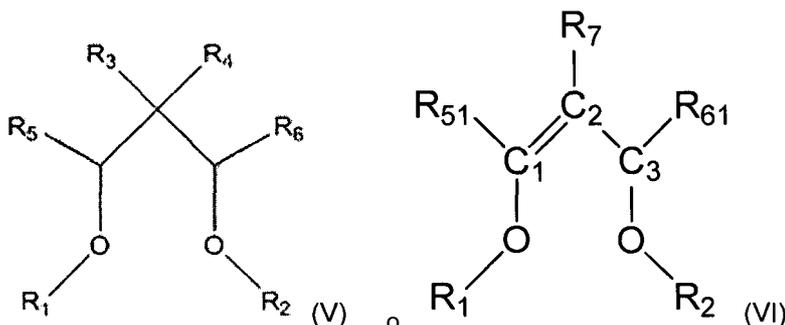
55 c) maleatos de fórmula (III)



5 siendo  $R_1$  y  $R_2$  iguales o diferentes y siendo un grupo -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado, Preferentemente un grupo -alquilo  $C_1$ - $C_8$  lineal o ramificado, más preferentemente un grupo -alquilo  $C_1$ - $C_4$  lineal o ramificado y lo más preferentemente etilo, por lo cual  $R_1$  y  $R_2$  son preferentemente iguales y siendo R H o un -alquilo  $C_3$  a  $C_{12}$  lineal, ramificado o cíclico, preferentemente un -alquilo  $C_3$  a  $C_8$  ramificado o cíclico, como isobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo, por lo cual se prefiere que R no sea H.

10 Los compuestos más preferidos son maleato de dietil-2-isobutilo, maleato de dietil-2-ciclopentilo y maleato de dietil-2-ciclohexilo.

d) 1,3-diéteres de fórmula (V) o (VI)



15 en los que en la fórmula (V) y (VI)

$R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y pueden ser un -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado, o  $R_1$  con  $R_5$  y/o  $R_2$  con  $R_6$  pueden formar un anillo con 4 a 6 átomos de C,

20  $R_3$  y  $R_4$  de fórmula (V) son iguales o diferentes y pueden ser H o un -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado o  $R_3$  y  $R_4$  pueden formar juntos un anillo con 5 a 10 átomos de C, que pueden ser parte de un sistema de anillo alifático o aromático policíclico con 9 a 20 átomos de C,

25  $R_5$  y  $R_6$  en la fórmula (V) son iguales o diferentes y pueden ser H o un -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado o pueden formar juntos un anillo alifático con 5 a 8 átomos de C,

30 y  $R_{51}$ ,  $R_{61}$  y  $R_7$  en la fórmula (VI) son iguales o diferentes y pueden ser H o un -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado o dos o tres de  $R_{51}$ ,  $R_{61}$  y  $R_7$  pueden formar junto con  $C_1$  a  $C_3$  un anillo o un sistema de anillo aromático con 6 a 14 átomos de C, preferentemente 10 a 14 átomos de C.

$R_1$  y  $R_2$  son preferentemente iguales en la fórmula (V) y (VI) y pueden ser un -alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  lineal o ramificado, más preferentemente alquilo  $C_1$ - $C_8$ , como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo o *terc*-butilo o 2-etilhexilo.

35 En la fórmula (V) es posible además que  $R_1$  con  $R_5$  y/o  $R_2$  con  $R_6$  puedan formar junto con el átomo de oxígeno un anillo con 4 a 6 átomos de C, preferentemente 4 a 5 átomos de C, como un anillo de tetrahydrofurano o un anillo de tetrahidropirano.

40  $R_3$  es preferentemente un -alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  lineal o ramificado, más preferentemente un -alquilo  $C_1$ - $C_9$ , como metilo, etilo, i-propilo, i-butilo o n-nonilo.

$R_4$  es preferentemente H o un alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  lineal o ramificado, más preferentemente un -alquilo  $C_1$ - $C_6$ , como metilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, i-pentilo.

Es también posible que  $R_3$  y  $R_4$  puedan formar juntos un anillo, preferentemente un anillo alicíclico con preferentemente 5 a 7 átomos de C, más preferentemente 5 a 6 átomos de carbono, como ciclopentano, 2- o 3-ciclopenteno, ciclohexeno, 2- o 3- o 4-ciclohexeno.

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

$R_5$  en la fórmula (V) puede ser preferentemente H o un -alquilo  $C_2-C_8$ , más preferentemente puede ser H o -alquilo  $C_2-C_6$  y lo más preferente H.

10  $R_6$  en la fórmula (V) puede ser preferentemente H o un -alquilo  $C_2-C_8$ , preferentemente un -alquilo  $C_3-C_6$  lineal, como i-propilo o i-butilo.

15 En la fórmula (V) es posible además que  $R_5$  y  $R_6$  puedan formar juntos un anillo alifático con 5 a 8 átomos de C, como ciclopentano, ciclohexeno o cicloheptano.

En la fórmula (VI)  $R_{51}$ ,  $R_{61}$  y  $R_7$  son iguales o diferentes y son preferentemente H o un -alquilo  $C_1-C_{10}$  lineal o ramificado, más preferentemente H o un -alquilo  $C_1-C_8$  como metilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, i-pentilo.

20 En la fórmula (VI) es posible además que dos o tres de  $R_{51}$ ,  $R_{61}$  y  $R_7$  formen junto con  $C_1$  a  $C_3$  un anillo aromático o un sistema de anillo con 6 a 14 átomos de C, preferentemente 10 a 14 átomos de C. Dichos anillos o sistemas de anillos aromáticos son fenilo, naftaleno, antraceno o fenantreno. Preferentemente dicho sistema de anillo es naftaleno.

25 Los compuestos más preferidos son 1,8-bis(2-etilhexiloxi)naftaleno, 3,3-bis(etoximetil)-2-metildodecano y 3,3-bis(etoximetil)-2,6-dimetilheptano.

30 lo más preferente, los donantes internos libres de ftalato se seleccionan entre dibenzoato de etilenglicol, dibenzoato de 1,2-propilenglicol y dibenzoato de 1,3-propilenglicol, maleato de dietil-2-isobutilo, maleato de dietil-2-ciclopentilo y maleato de dietil-2-ciclohexilo o mezclas de los anteriores.

35 El compuesto de un metal de transición es preferentemente un compuesto de un metal del Grupo 4. El metal del Grupo 4 es preferentemente titanio, y su compuesto que se va a hacer reaccionar con el complejo de un Grupo 2 es preferentemente un haluro. Equivalente a tetrahaluro de titanio es la combinación de un haluro de alcoxi titanio y un agente de halogenación por tanto, 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 usado en el proceso puede contener también ligandos orgánicos usados normalmente en el campo conocido como un catalizador de sitio único.

40 En una realización más adicional de la invención, se puede seleccionar también un compuesto de un metal de transición de los metales del Grupo 5, metales del grupo 6, compuestos de Cu, Fe, Co, Ni y/o compuestos de Pd.

En principio, dichos componentes de los catalizadores de polimerización de olefinas se pueden obtener de diversas formas basadas todas en el mismo mecanismo.

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

(a1)

50 (a1-1) proporcionar una solución (S1) de al menos un primer compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y una mezcla alcohólica de un alcohol monohídrico (A) de fórmula ROH, siendo R alquilo  $C_6-C_{10}$  y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

55 (a1-2) proporcionar una solución (S1) de una mezcla de un compuesto alcoxi de al menos un primer compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) de fórmula ROH, siendo R alquilo  $C_6-C_{10}$ , opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico y al menos un segundo compuesto alcoxi (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;

60 y un donante interno, como se ha descrito anteriormente, o una mezcla del anterior, o un precursor del mismo en un medio de reacción líquido orgánico; y

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

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

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

En la etapa (a1) es posible usar un compuesto alcoxi (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto metálico del Grupo 2 y una mezcla alcohólica (A) con alcohol (B) como se ha definido anteriormente. (a1-1)

- 5 La segunda posibilidad (a1-2) es usar una mezcla de un compuesto alcoxi (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) y un compuesto alcoxi (Bx) que es un producto de reacción de al menos un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol (B), como se ha definido anteriormente.  
Se prefiere la posibilidad (a1-2).

- 10 Es posible disolver el compuesto metálico de transición (CT) en la etapa (b1) en un medio de reacción líquido orgánico (Om2), por lo cual se forma la solución (S2).

El proceso de precipitación de sólidos puede llevarse a cabo mediante diversos métodos:

- 15 En una realización, la adición de la solución (S1) con al menos un compuesto metálico de transición (CT) en la etapa (b1) se lleva a cabo a una temperatura de al menos 50 °C, preferentemente en el intervalo de temperatura de 50 a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 100 °C, lo más preferentemente en el intervalo de 85 a 95 °C, a cuya temperatura, el al menos un compuesto metálico de transición (CT) está en una forma líquida, dando como resultado la precipitación de dichos componentes catalizadores sólidos.

- 20 En este caso, se aprecia especialmente que después de haber combinado la solución (S1) con al menos un compuesto metálico de transición, la mezcla de reacción completa se mantiene al menos a 50 °C, más preferentemente, se mantiene en el intervalo de temperatura de 50 a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 100 °C, lo más preferentemente en el intervalo de 85 a 95 °C, para asegurar la precipitación completa del componente catalizador en la forma de una partícula sólida.

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

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

- 35 Los ejemplos de tensioactivos que están comercialmente disponibles incluyen aquellos con las marcas comerciales VISCOPLEX<sup>(R)</sup> disponible de RohMax Additives, GmbH, especialmente aquellos que tienen las designaciones de producto 1-254, 1-256 y aquellos con las designaciones comerciales CARBOPOL<sup>(R)</sup> y PEMULEN<sup>(R)</sup> disponibles de Noveon/Lubrizol.

- 40 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 precipitan los componentes catalizadores sólidos aumentado lentamente de forma posterior la temperatura a al menos 50 °C, preferentemente en el intervalo de temperatura de 50 a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 100 °C, lo más preferentemente en el intervalo de 85 a 95 °C, por lo cual, la velocidad de la temperatura aumenta en el intervalo de 0,1 °C a 30 °C por minuto, preferentemente 0,5 a 10 °C por minuto.

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

- 50 en ambos casos es posible, pero no es necesario, añadir algún agente precipitante en el sistema. Dichos agentes precipitantes son capaces de alterar la morfología de las partículas formadas durante la etapa de precipitación. En un proceso específico no se ha usado un agente precipitante. Un agente precipitante de acuerdo con la presente invención es un agente que promueve la precipitación del componente catalizador en la forma de una partícula sólida. El medio líquido orgánico utilizado como (OM2), que se define posteriormente en esta solicitud, puede promover la precipitación y por tanto actuar y utilizarse como un agente precipitante. Sin embargo, el catalizador final no contiene ninguno de dicho medio. Además se prefiere que no se haya usado agente precipitante en el proceso como se ha indicado anteriormente.

- 60 Preferentemente, el componente catalizador como se prepara en los párrafos anteriores es una partícula sólida precipitada. "Precipitación" de acuerdo con la presente invención significa que durante la preparación del componente catalizador tiene lugar una reacción química en una solución que conduce a que el componente catalizador deseado es insoluble en dicha solución.

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

- 65 Se han descrito también anteriormente los donantes electrónicos adecuados y sus precursores así como los

compuestos metálicos de transición adecuados.

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

- 5 Si el donante de electrones se usa como tal, se añade al compuesto de alcoxi (Ax) o al compuesto de alcoxi (Bx), por lo cual, el medio de reacción usado como disolvente para el compuesto metálico del Grupo 2 puede ser aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, conteniendo el último 5 - 20 átomos de carbono, preferentemente 5 - 16 átomos de carbono, más preferentemente 5 - 12 átomos de carbono y lo más preferente 5 a 9 átomos de carbono. Preferentemente, el hidrocarburo aromático se selecciona entre bencenos sustituidos y no sustituidos, preferentemente entre bencenos alquilados, incluso de forma más preferente entre tolueno y xilenos, y lo más preferente, tolueno.

- 10 El donante de electrones puede también introducirse en la forma de un precursor como se ha descrito anteriormente, que se transforma a continuación in situ con el donante de electrones mediante reacción con un alcóxido de Mg correspondiente. El alcóxido de Mg se prepara como se ha descrito anteriormente haciendo reaccionar un compuesto de magnesio con el alcohol (A) o el alcohol (B) correspondiente.

- 15 Se pueden añadir donantes adicionales, si se desea de esta manera en la preparación de catalizador en cualquiera de las etapas (a1) a b1. Preferentemente, si se usan donantes adicionales, son también ésteres de ácido no ftálico. Es también posible usar mezclas de los anteriores donantes descritos.

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

- 25 El medio de reacción líquido orgánico (OM2), donde se puede resolver  $TiCl_4$ , pueden ser iguales que el medio de reacción líquido orgánico (OM1) o pueden ser diferentes al anterior, prefiriéndose este último. Preferentemente el medio de reacción líquido orgánico (OM2) es un hidrocarburo  $C_5$  a  $C_{10}$ , más preferentemente, de un alcano  $C_6$  a  $C_{10}$ , como heptano, octano o nonano, o cualquier mezcla de los mismos.

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

- 35 Se aprecia además que el medio de reacción líquido orgánico (OM1) y (OM2) se selecciona de una manera que soporta la precipitación inmediata de la partícula catalizadora sólida.

- 40 Cuando se añade la solución (S1) a al menos un compuesto metálico de transición, se aprecia la mezcla. Las técnicas de mezcla adecuadas incluyen el uso técnicas mecánicas así como el uso de ultrasonidos para la mezcla, Como es conocido por la persona experta.

- 45 tras la precipitación, la partícula catalizadora sólida se lava de una manera conocida. Por consiguiente, se prefiere que la partícula catalizadora sólida se lave al menos una vez hasta 6 veces, preferentemente al menos dos veces, más preferentemente al menos tres veces con un hidrocarburo, que se selecciona preferentemente entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferentemente con tolueno, heptano o pentano, más preferentemente tolueno, particularmente con tolueno caliente (por ejemplo, 80 a 100 °C), que puede incluir una cantidad más pequeña o mayor de  $TiCl_4$  en este. La cantidad de  $TiCl_4$  de un volumen menor en % a más de un 50 % en volumen, tal como de 5 % en volumen a 50 % en volumen, preferentemente, de 5 a 15 % en volumen. Es también posible que se lleva a cabo al menos un lavado con 100 % en volumen de  $TiCl_4$ . Uno o varios lavados adicionales tras los lavados aromáticos y/o lavados con  $TiCl_4$  pueden llevarse a cabo con hidrocarburos alifático de 4 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, estos últimos lavados se llevan a cabo con heptano y/o pentano. Los lavados pueden llevarse a cabo con hidrocarburos calientes (por ejemplo, 90 °C) o fríos (temperatura ambiente o combinaciones de los mismos. Es también posible que todos los lavados se llevan a cabo con el mismo disolvente, por ejemplo tolueno.

- 55 Además, durante la preparación del componente catalizador, se puede añadir un agente reductor, que disminuye la cantidad de titanio presente en dichas partículas solidificadas del componente catalizador para la polimerización de olefinas está presente en el estado de oxidación +4.

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

- 65 Los compuestos de aluminio adecuados tienen la fórmula general  $AlR_{3-n}X_n$ , en la que R indica una cadena lineal o ramificada de un grupo alquilo o alcoxi que tiene 1 a 20, preferentemente 1 a 10 y más preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, X representa de forma independiente un resto seleccionado entre el grupo de halógeno, preferentemente cloruro, y n indica 0, 1 o 2. Al menos uno de los restos R ha de ser un grupo alquilo.

El compuesto puede añadirse como un compuesto opcional a la síntesis del componente catalizador en cualquier

etapa (b1) a (c1), o durante la etapa de lavado que se ha descrito anteriormente, sin embargo, antes de la etapa (d1).

5 Preferentemente, se añade el compuesto reductor durante la etapa de lavados, más preferentemente durante la primera etapa de lavado con tolueno caliente.

Los ejemplos ilustrativos de compuestos de alquil y alcoxi aluminio que se van a emplear de acuerdo con la presente invención son:

10 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 clorado, 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, del cual se prefiere en particular el etóxido de dietil aluminio.

15 Los compuestos de magnesio adecuados son compuestos de magnesio como se define en el presente documento junto con el complejo de un metal del Grupo 2. La divulgación respectiva se incorpora en el presente documento por referencia con respecto al compuesto de magnesio que se va a añadir de acuerdo con el proceso de la presente invención. En particular, los compuestos de magnesio adecuados son compuestos de dialquil magnesio o  
 20 compuestos de alquil magnesio halogenados de la fórmula general MgR<sub>2-n</sub>X<sub>n</sub>, donde 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, preferentemente Cl. Un compuesto de magnesio preferido es butilooctil magnesio (comercialmente disponible con el nombre comercial BOMAG), que se usa preferentemente ya en la preparación del complejo de Mg.

25 La cantidad añadida del compuesto de Al opcional depende del grado deseado de reducción de la cantidad de titanio presente en las partículas solidificadas del componente catalizador para la polimerización de olefinas que está presente en el estado de oxidación +4. Las cantidades preferidas de Al en el componente catalizador dependen en alguna extensión del compuesto Al, por ejemplo, si se usa un compuesto de Al alcoxi, las cantidades de Al finales preferidas parecen ser menores que si, por ejemplo, se usan compuestos de cloruro de Al alquilo.

30 Las partículas finales del componente catalizador tienen un contenido de Al de 0,0 a 0,8 % en peso, preferentemente 0,0 a 0,5 % en peso o 0,0 a 0,4 % en peso.

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

Preferentemente se añaden compuestos de alquil aluminio clorados, especialmente, cloruro de dietil aluminio.

40 En la segunda realización, la preparación del componente catalizador en forma de partículas sólidas comprende las etapas de

(a2)

45 (a2-1) proporcionar una solución (S1) de al menos un primer compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y una mezcla alcohólica de un alcohol monohídrico (A) de fórmula ROH, siendo R alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

50 (a2-2) proporcionar una solución (S1) de una mezcla de un compuesto alcoxi de al menos un primer compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) de fórmula ROH, siendo R alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico y al menos un segundo compuesto alcoxi (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol (B) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;

55 y un donante interno, como se ha descrito anteriormente, o una mezcla del anterior, o un precursor del mismo en un medio de reacción líquido orgánico,

(b2) añadir dicha solución (S1) a al menos un compuesto de un metal de transición para producir una emulsión, en el que la fase dispersa del cual está en la forma de gotículas y contiene más de un 50 % en moles del metal del Grupo 2 en el compuesto alcoxi,

60 (c2) agitar la emulsión a fin de mantener las gotículas de dicha fase dispersa en dicho intervalo de tamaño promedio predeterminado de 2 a 500 μm,

(d2) solidificar dichas gotículas de la fase dispersa,

(e2) recuperar las partículas solidificadas del componente catalizador para la polimerización de olefinas.

65 En la etapa (a2) es posible usar un compuesto alcoxi (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto metálico del Grupo 2 y una mezcla alcohólica (A) con alcohol (B) como se ha definido anteriormente. (a2-

1)

La segunda posibilidad (a2-2) es usar una mezcla de un compuesto alcoxi (Ax) que es un producto de reacción de al menos un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) y un compuesto alcoxi (Bx) que es un producto de reacción de al menos un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol (B), como se ha definido anteriormente.

5

Se prefiere la posibilidad (a2-2).

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

10 Se han descrito también anteriormente los donantes electrónicos adecuados y sus precursores así como los compuestos metálicos de transición adecuados.

15 El donante interno o precursor del mismo como se ha definido anteriormente se añade preferentemente en la etapa (a2) al compuesto alcoxi (Ax) de forma posible (a2-1) o al compuesto alcoxi (Ax) o (Bx) de forma posible (a2-2). A continuación se añade la solución (S1) de la etapa (a2) normalmente a al menos un compuesto de un metal de transición, tal como tetracloruro de titanio. Esta adición se lleva a cabo preferentemente a baja temperatura, tal como de -10 a 40 °C, preferentemente de -5 a 30 °C, tal como aproximadamente de 0 °C a 25 °C.

20 Durante cualquiera de estas etapas puede estar presente un medio de reacción orgánico o disolvente, seleccionado normalmente entre hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos como se ha descrito anteriormente.

Se pueden añadir donantes adicionales, si se desea de esta manera en la preparación catalizadora en cualquiera de las etapas (a2) a (c2). Si se usan preferentemente donantes adicionales, son también ésteres de ácido no ftálico. Es también posible usar mezclas de las mezclas anteriormente descritas.

25

El proceso de acuerdo con la presente invención da como resultado una etapa intermedia, como se ha identificado anteriormente, una emulsión de una fase dispersa en aceite, insoluble en tolueno de un compuesto metálico de transición más denso que tiene una relación molar de un metal de transición del grupo 2 de 0,1 a 10 en una fase dispersa en aceite que tiene una relación molar de un metal de transición del Grupo 2 de 10 a 100. El compuesto metálico de transición es preferentemente un compuesto metálico del Grupo 4, y lo más preferente es  $TiCl_4$ . El metal del Grupo 2 es preferentemente Mg. Esta emulsión se agita a continuación normalmente, opcionalmente en presencia de un estabilizante de la emulsión y/o un agente minimizador de la turbulencia, a fin de mantener las gotículas de dicha fase dispersa, normalmente en un intervalo de tamaño promedio de 5 a 500  $\mu m$ . Las partículas catalizadoras se obtienen tras solidificar dichas partículas de la fase dispersa, por ejemplo mediante calentamiento.

30

35

Las mencionadas fases dispersas y dispersadas son por tanto distinguibles entre sí por el hecho de que el aceite, más denso, si se pone en contacto con una solución de un compuesto metálico del Grupo 4, preferentemente  $TiCl_4$  en tolueno, no se disolverá en este. Una solución adecuada para establecer este criterio sería una que tenga una solución molar de tolueno de 0,1 a 0,3. Son también indistinguibles por el hecho de que la gran preponderancia del Mg proporcionado (como complejo) para la reacción con el compuesto metálico del Grupo 4 está presente en la fase dispersa, como se desvela comparando las relaciones molares del magnesio a un metal del Grupo 4 respectivo. 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 componente catalizador en última instancia - llega a la fase dispersa, y procede a través de las etapas de procesamiento adicionales hasta la forma particulada final. La fase dispersa, que contiene todavía una cantidad útil del metal del Grupo 4, puede volverse a procesar para la recuperación de este metal.

40

45

La producción de un producto de reacción de dos fases se ve apoyada al llevar a cabo la reacción del compuesto metálico del Grupo 4 al complejo de Mg a baja temperatura, específicamente por encima de -10 °C pero por debajo de 50 °C, preferentemente entre por encima de -5 °C y por debajo de 40 °C. Debido a que las dos fases tenderán naturalmente a separarse en una fase más densa menor y en una fase más ligera sobrenadante, es necesario mantener el producto de reacción como una emulsión por agitación, preferentemente en la presencia de un estabilizante de la emulsión.

50

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

55

Los agentes emulsionantes/estabilizantes de la emulsión se pueden usar adicionalmente de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o la estabilidad de la emulsión. Para los fines dichos, por ejemplo, los tensioactivos, por ejemplo, se puede usar una clase basada en polímeros acrílicos o metacrílicos. Preferentemente, dichos estabilizantes de la emulsión son polímeros acrílicos o metacrílicos, en particular aquellos con cadenas secundarias de ésteres de tamaño medio que tienen más de 10, preferentemente más de 12 átomos de carbono y preferentemente menos de 30, y preferentemente 12 a 20 átomos de carbono en la cadena secundaria del éster. Preferidos de forma concreta son los (met)acrilatos  $C_{12}$  a  $C_{20}$  tales como polo(hexadecil)-metacrilato y poli(octadecil)-metacrilato. Los ejemplos adecuados de tensioactivos comercialmente disponibles son, por ejemplo, aquellos que se adquieren con el nombre de Viscoplex®, del tipo de Viscoplex®, 1-124 y 1-126, como se ha indicado anteriormente

65

en esta solicitud.

Como se ha mencionado anteriormente, se puede añadir un agente minimizador de la turbulencia (TMA) a la mezcla de reacción a fin de mejorar la formación de la emulsión y mantener la estructura de la emulsión. Dicho agente TMA ha de ser inerte y soluble en la mezcla de reacción en las condiciones de reacción, lo que significa que se prefieren los polímeros sin grupos polares, al igual que los polímeros que tienen cadenas de estructuras principales de carbonos alifáticos lineales o ramificadas.

Dicho TMA se selecciona preferentemente de forma concreta entre polímeros de alfaolefina de monómeros de alfaolefina con 6 a 20 átomos de carbono, de tipo poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno o las mezclas de los mismos. Lo más preferente es polideceno.

TMA se puede añadir a la emulsión en una cantidad de, por ejemplo, 1 a 1.000 ppm, preferentemente 5 a 100 ppm y de forma más preferente 5 a 50 ppm, basado en el peso total de la mezcla de reacción.

Se ha encontrado que se obtienen los mejores resultados cuando la relación molar de Mg al metal del Grupo 4 del aceite más denso es de 1 a 5, preferentemente 2 a 4, y que el aceite de la fase dispersa es de 55 a 65. Generalmente, la relación de la relación molar del MG al metal del Grupo 4 en el aceite de la fase dispersa a la del aceite más denso es al menos de 10.

La solidificación de las gotículas de la fase dispersa mediante calentamiento se lleva a cabo de forma adecuada a una temperatura de 70 a 150 °C, normalmente de 80 a 110 °C, preferentemente de 90 a 110 °C.

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

El producto particulado solidificado se puede lavar al menos una vez hasta 6 veces, preferentemente al menos dos veces, más preferentemente al menos tres veces con un hidrocarburo, que se selecciona preferentemente entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferentemente con tolueno, heptano o pentano, más preferentemente tolueno, particularmente con tolueno caliente (por ejemplo, 80 a 100 °C), que puede incluir una cantidad más pequeña o mayor de  $TiCl_4$  en este. La cantidad de  $TiCl_4$  de un volumen menor en % a más de un 50 % en volumen, tal como de 5 % en volumen a 50 % en volumen, preferentemente, de 5 a 15 % en volumen. Es también posible que se lleva a cabo al menos un lavado con 100 % en volumen de  $TiCl_4$ .

Uno o varios lavados adicionales tras los lavados aromáticos y/o lavados con  $TiCl_4$  pueden llevarse a cabo con hidrocarburos alifático de 4 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, estos últimos lavados se llevan a cabo con heptano y/o pentano. Los lavados pueden llevarse a cabo con hidrocarburos calientes (por ejemplo, 90 °C) o fríos (temperatura ambiente o combinaciones de los mismos. Es también posible que todos los lavados se llevan a cabo con el mismo disolvente, por ejemplo tolueno.

Se puede optimizar el lavado para dar un componente catalizador con novedosas y deseables propiedades.

Por último, se recupera el componente catalizador lavado.

se puede secar además, como mediante evaporación o purga con nitrógeno o se puede suspender en un líquido oleoso sin ninguna etapa de secado.

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

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

Los compuestos de aluminio adecuados tienen la fórmula general  $AlR_{3-n}X_n$ , en la que R indica una cadena lineal o ramificada de un grupo alquilo o alcoxi que tiene 1 a 20, preferentemente 1 a 10 y más preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, X representa de forma independiente un resto seleccionado entre el grupo de halógeno, preferentemente cloruro, y n indica 0, 1 o 2. Al menos uno de los restos R ha de ser un grupo alquilo.

El compuesto puede añadirse como un compuesto opcional para la síntesis del componente catalizador y se pone en contacto con las gotículas de la fase dispersa de la emulsión agitada antes de recuperar las partículas solidificadas en la etapa (e2). Es decir, se puede añadir el compuesto Al en cualquier etapa (b2) a (d2), o durante la etapa de lavado como se ha descrito anteriormente, sin embargo, antes de la etapa (e2). Se hace referencia a los documentos WO 2004/029112, EP-A-1 862 480 y EP-A-1 862 481.

Los ejemplos ilustrativos de compuestos de alquil y alcoxi aluminio que se van a emplear de acuerdo con la presente invención son:

compuestos de trialquil-( $C_1-C_6$ )-aluminio y compuestos de -alquil ( $C_1-C_6$ ) aluminio clorado, 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, del cual se prefiere en particular el etóxido de dietil aluminio.

5 Los compuestos de magnesio adecuados son compuestos de magnesio como se define en el presente documento junto con el complejo de un metal del Grupo 2. La divulgación respectiva se incorpora en el presente documento por referencia con respecto al compuesto de magnesio que se va a añadir de acuerdo con el proceso de la presente invención. En particular, los compuestos de magnesio adecuados son compuestos de dialquil magnesio o  
10 compuestos de alquil magnesio halogenados de la fórmula general  $MgR_{2-n}X_n$ , donde 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, preferentemente Cl. Un compuesto de magnesio preferido es butilocil magnesio (comercialmente disponible con el nombre comercial BOMAG), que se usa preferentemente ya en la preparación del complejo de Mg.

15 La cantidad añadida del compuesto de Al opcional depende del grado deseado de reducción de la cantidad de titanio presente en las partículas solidificadas del componente catalizador para la polimerización de olefinas que está presente en el estado de oxidación +4. Las cantidades preferidas de Al en el componente catalizador dependen en alguna extensión del compuesto Al, por ejemplo, si se usa un compuesto de Al alcoxi, las cantidades de Al finales preferidas parecen ser menores que si, por ejemplo, se usan compuestos de cloruro de Al alquilo.

20 Las partículas finales del componente catalizador tienen un contenido de Al de 0,0 a 0,8 % en peso, preferentemente 0,0 a 0,5 % en peso o 0,0 a 0,4 % en peso.

25 El compuesto de magnesio que se va a añadir de acuerdo con la presente invención se añade en las cantidades correspondientes. Preferentemente se añade un compuesto de Al alquilo o un compuesto de Al alquil alcoxi, como se ha definido anteriormente.

30 El compuesto de alquil o alcoxi aluminio y el compuesto de magnesio se pueden usar solos o en combinación.

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

35 El compuesto de alquil o alcoxi aluminio y/o el compuesto de magnesio que se va a usar en la preparación del componente catalizador de la invención puede añadirse a cualquiera de los medios de lavado, que son, como se han descrito anteriormente, preferentemente tolueno, heptano y/o pentano.

40 Se piensa que la preparación del procatalizador de acuerdo con el método inventivo se puede llevar a cabo de manera discontinua, es también preferible y posible preparar el componente catalizador de forma semicontinua o continua. En dicho proceso semicontinuo o continuo, la solución del complejo de metal del grupo 2 y dicho donante de electrones, que se prepara haciendo reaccionar el compuesto de dicho metal con dicho donante de electrones en un medio de reacción líquido orgánico, se mezcla con al menos un compuesto de un metal de transición, que puede resolverse en el mismo o diferente medio de reacción líquido orgánico. A continuación se agita la solución obtenida  
45 de esta manera, posiblemente en presencia de un estabilizante de la emulsión, y a continuación, la emulsión agitada de esta manera se alimenta en un reactor con gradiente de temperatura, en el que la emulsión se somete a un gradiente de temperatura, conduciendo por tanto a la solidificación de las gotículas de la fase dispersa de la emulsión. El TMA opcional está preferentemente contenido en la solución del complejo o añadido a la solución antes de alimentar la solución agitada al reactor con gradiente de temperatura.

50 Cuando se alimenta dicha emulsión agitada al reactor con gradiente de temperatura, se puede alimentar adicionalmente un disolvente inerte, en el que las gotículas no son solubles, en este reactor con gradiente a fin de mejorar la formación de las gotículas y por tanto conducir a un tamaño de grano uniforme de las partículas del componente catalizador, que se forman en el reactor con gradiente de temperatura cuando pasan a través de dicha línea. Dicho disolvente adicional puede 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 con más detalle.

60 Las partículas solidificadas del componente catalizador para la polimerización de olefinas pueden recuperarse posteriormente mediante una unidad de filtración en corriente y a continuación, opcionalmente después de algunos lavados adicionales y de las etapas de secado a fin de retirar los componentes de partida sin reaccionar, pueden almacenarse para el uso adicional. En una realización, el catalizador puede alimentarse tras las etapas de lavado en el reactor de polimerización de olefinas, de tal manera que está garantizada una preparación continua y la alimentación al reactor. Es también posible mezclar el componente catalizador solidificado y de lavado con un líquido de un fluido oleoso y almacenar y usar el componente catalizador como una suspensión oleosa del componente  
65 catalizador. De este modo se pueden evitar las etapas de secado, que pueden ser algunas veces perjudiciales para la morfología de los componentes catalizadores. Este método de suspensión en aceite se describe en general en el

documento EP-A-1489110 del solicitante, incorporado por referencia en el presente documento.

Como se puede observar de la anterior descripción del proceso semicontinuo o continuos, es por tanto posible usar recipientes de reacción separados para las diferentes etapas de proceso y transferir los productos de reacción que se preparan en los respectivos recipientes de reacción y alimentarlos en línea en recipientes de reacción adicionales para la formación de la emulsión y, posteriormente, de las partículas solidificadas.

se prefiere usar un proceso continuo completo en el que es notable el ahorro de tiempo en dicho proceso. En dicho proceso completamente continuo, la formación de las partículas solidificadas podría llevarse a cabo en la línea del gradiente de temperatura en el tipo de reactor tubular, que es suficientemente largo y que se somete a dicho gradiente de temperatura desde la temperatura de partida en el intervalo inferior de 20 a 80 °C hasta la temperatura de "solidificación" de 70 a 150 °C. El gradiente de temperatura se obtiene preferentemente por medio del calentamiento del reactor tubular desde el exterior, aplicando calentadores normales, microondas, etc.

Como se ha mencionado anteriormente, puede utilizarse preferentemente una unidad de filtración para filtrar las partículas solidificadas procedentes de la corriente del disolvente. Para dicha unidad de filtración, se pueden usar varios tambores y sistemas de tamizado, dependiendo de los tamaños de partículas específicos.

Con ambos modos de producción, el componente catalizador sólido obtenido finalmente está deseablemente en la forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño promedio, determinado utilizando un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente (20 °C) con n-heptano como medio, de 2 a 500 µm, preferentemente de 5 a 200 µm y más preferentemente de 10 A 100, Incluso resulta posible un intervalo de tamaño promedio de 20 a 60 µm. La distribución del tamaño de partículas, medida mediante el método Coulter y definida como SPAN de los catalizadores de la invención depende del modo de preparación. Con el método de emulsión/solidificación, la distribución del tamaño de partículas es usualmente menor que con el método de precipitación. sin embargo, si se desea que la distribución del tamaño de partículas de los componentes catalizadores sólidos preparados de acuerdo con el método de precipitación sea tan bajo como sea posible e incluso de forma más preferida similar a la de los componentes catalizadores sólidos preparados de acuerdo con el método de emulsión/solidificación.

Preferentemente, la distribución del tamaño de partículas está en el intervalo de 0,5 a casi 4,0, de forma más preferente de 0,5 hasta un máximo de 3,0 e incluso de forma más preferente 0,5 a casi 2,0.

SPAN se define como

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

donde d90 indica el diámetro de partícula al 90 % del tamaño acumulativo, d10 indica el diámetro de partículas a un tamaño acumulativo del 10 %, y d50 indica el diámetro de partículas al 50 % del tamaño acumulativo.

Los componentes catalizadores preparados de acuerdo con el método de la presente invención tienen una morfología y un tamaño de partículas deseados así como una distribución del tamaño de partículas y un rendimiento de los catalizadores con una actividad aumentada del catalizador, que son adecuados para producir polímeros con las propiedades poliméricas deseadas.

Se ha encontrado de forma sorprendente por los inventores de la presente invención que se pueden obtener partículas del componente catalizador que tengan una morfología y un tamaño de partículas deseados así como una distribución del tamaño de partículas mediante un mecanismo común tanto mediante la precipitación como mediante de emulsión/solidificación para preparar catalizadores del tipo Ziegler-Natta (ZN), y son adecuados para el uso en la polimerización de olefinas, similares a etileno o propileno, en particular para la polimerización del propileno, opcionalmente con otros comonómeros seleccionados entre monómeros C<sub>2</sub> - C<sub>12</sub>, preferentemente monómeros C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

El método de la presente invención proporciona posibilidades adicionales de cambiar el tipo donante y ajustar las concentraciones de donantes, que permitan la preparación de catalizadores y polímeros adicionales con las propiedades deseadas.

Por tanto, es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar componentes catalizadores en forma de partículas sólidas mediante un proceso como se ha descrito anteriormente y al uso del mismo para la preparación de un sistema catalizador que sea adecuado en procesos de polimerización de olefinas

Procesos de polimerización, cuando los componentes catalizadores de la invención son útiles, comprenden al menos una etapa de polimerización, donde la polimerización se lleva a cabo normalmente en solución, suspensión, fase volumétrica o gaseosa. Normalmente, el proceso de polimerización comprende etapas de polimerización o reactores adicionales. En una realización particular, el proceso contienen al menos una zona volumétrica del reactor y al menos una zona del reactor de fase gaseosa, comprendiendo cada zona al menos un reactor y estando todos los

reactores dispuestos en cascada. En una realización particularmente preferida el proceso de polimerización para polimerizar las olefinas, en particular, propileno, opcionalmente con comonómeros, similares a etileno u otras alfaolefinas, comprende al menos un reactor volumétrico y al menos un reactor en fase gaseosa dispuestos en este orden. En algunos procesos preferidos, el proceso comprende un reactor volumétrico y al menos dos, por ejemplo,

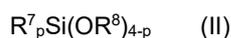
5 dos o tres reactores en fase gaseosa. El proceso puede comprender además prerreactores y postreactores. Los prerreactores comprenden normalmente reactores de prepolimerización. En estos tipos de procesos, se prefiere el uso de una temperatura de polimerización mayor (70 °C o más, preferentemente 80 °C o más, incluso 85 °C o más) tanto en alguno como en todos los reactores de la cascada de reactores, a fin de conseguir algunas propiedades específicas de los polímeros.

10 Para la producción de los homopolímeros como los copolímeros de polipropileno de acuerdo con la invención, el sistema catalizador usado comprende además de los componentes catalizadores en forma de partículas sólidas como se ha descrito anteriormente un cocatalizador organometálico.

15 Por consiguiente, se prefiere seleccionar el cocatalizador entre el grupo que consiste en trialkilaluminio, como trietilaluminio (TEA, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio; cloruro de dialquil aluminio, como cloruro de dimetil o dietil aluminio; y sesquicloruro de alquil aluminio. De forma más preferente, el cocatalizador es cloruro de trietilaluminio o cloruro de dietilaluminio, lo más preferente, se usa trietilaluminio como cocatalizador.

20 Opcionalmente, se usan uno o más donantes externos, que se pueden seleccionar normalmente, por ejemplo, entre silanos o cualesquiera otros donantes externos bien conocidos en el campo. Se conocen en la técnica donantes externos y se usan como agentes estereoreguladores en la polimerización del propileno. Los donantes externos se seleccionan preferentemente entre compuestos de hidrocarbiloxi silano, compuestos de amino silano y compuestos de hidrocarbiloxi alcano.

25 Los compuestos de hidrocarbiloxi silano típicos tienen la fórmula (II)



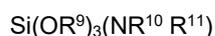
30 en la que

$R^7$  es un hidrocarbilo  $C_3$ - $C_{12}$  alfa o beta ramificado,  
 $R^8$  es un hidrocarbilo  $C_1$ - $C_{12}$ , y  
 p es un número entero 1-3.

35 Los ejemplos más específicos de los compuestos de hidrocarbiloxi silano que son útiles como donantes 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, ciclopentiltrimetoxi silano, feniltrimetoxi silano, ciclopentiltrietoxi silano, feniltrietoxi silano.

40 Lo más preferentemente, el compuesto de alcoxi silano que tiene la fórmula (II) es dicitropentil dimetoxi silano o ciclohexilmetil dimetoxi silano.

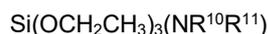
45 Los compuestos de amino silano típicos tienen la fórmula (III)



en la que

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

Preferentemente, estos compuestos tienen la fórmula (IV)



55 En la que

$R^{10}$  y  $R^{11}$  se seleccionan de manera independiente entre el grupo que consiste en un grupo de un hidrocarburo alifático lineal que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

60 Se prefiere en particular que  $R^{10}$  y  $R^{11}$  se seleccionen de manera independiente entre el grupos que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, iso-butilo, iso-pentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo. Más preferentemente  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son iguales y tienen 1 a 6 átomos de carbono, de forma aún más preferente  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son un grupo -alquilo  $C_1$ - $C_4$ .

65 Lo más preferente, el donante externo representado por la fórmula (III) o (IV) es dietil aminotrietoxi silano.

El donante externo utilizado para el sistema catalizador es por tanto preferentemente dietil aminotrietoxi silano, dicitoclopentil dimetoxi silano o ciclohexil medildimetoxi silano.

## PARTE EXPERIMENTAL

5

### 1. MÉTODOS

**Caudal en fundido MFR:** Norma ISO 1133; 230 C, 2,16 kg de carga

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

Contador Coulter LS 200 a temperatura ambiente con heptano como medio

15 **Tamaño medio de partículas** se proporciona 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  $\mu\text{m}$  mediante microscopía de transmisión de electrones.

**Mediana del tamaño de partículas (d50)** se proporciona en  $\mu\text{m}$  y se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

20 **Tamaño de partículas (d10)** se proporciona en  $\mu\text{m}$  y se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

**Tamaño de partículas (d90)** se proporciona en  $\mu\text{m}$  y se mide con un Contador Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio.

**SPAN** se define del siguiente modo:

25 
$$\frac{d90[\mu\text{m}] - d10[\mu\text{m}]}{d50[\mu\text{m}]}$$

### Análisis de ICP (Al, Mg, Ti)

30 El análisis elemental de un catalizador se realizó mediante la toma de una muestra sólida de masa, M, enfriando con hielo seco. Las muestras se diluyeron hasta un volumen conocido, V, disolviendo en ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 65 %, 5 % de V) y agua desionizada recientemente (DI) agua (5 % de V). La solución se diluyó adicionalmente con agua desionizada hasta el volumen final, V, y se dejó estabilizar durante las dos horas.35 El análisis se realizó a temperatura ambiente usando un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES en inglés) Thermo Elemental iCAP 6300 que se calibró usando una solución de muestra para ensayo (una solución al 5 % de  $\text{HNO}_3$ ), 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  $\text{HNO}_3$  al 5 %.40 Inmediatamente antes del análisis, la calibración se somete a 'recálculo de la pendiente' usando la solución de muestra para ensayo y 100 ppm de patrón, se analizó una muestra de control de calidad (20 ppm Al, Mg y Ti en una solución de  $\text{HNO}_3$  al 5 %, HF al 3 % en agua de agua DI) para confirmar el recálculo de la pendiente. La muestra de QC se analizó cada 5<sup>o</sup> muestra y al final de un conjunto de análisis programado.

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

50 Los valores indicados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan de nuevo con el catalizador original introduciendo la masa original de la muestra y el volumen de dilución en el software.

### Determinación de las cantidades donantes en los componentes catalizadores

55 La determinación de las cantidades donantes en los componentes catalizadores se llevó a cabo utilizando HPLC (detector UV, columna RP-8, 250 mm x 4 mm). Los compuestos donantes puros se utilizan para preparar soluciones patrón.

60 se pesaron 50-100 mg del componente catalizador en un vial de 20 ml (precisión de la pesada de 0,1 mg). Se añadieron 10 ml de acetonitrilo y se sonicó la suspensión de la muestra durante 5-10 min en un baño de ultrasonidos. La suspensión de acetonitrilo se diluyó adecuadamente y se filtró una muestra de líquido utilizando un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  al vial de muestra del instrumento de HPLC. Se obtuvieron las alturas de los picos a partir del HPLC.

Se calculó el porcentaje del donante en el componente catalizador usando la siguiente ecuación:

65 
$$\text{Porcentaje (\%)} = A_1 \cdot c \cdot V \cdot A_2^{-1} \cdot m^{-1} \cdot 0,1 \%$$

en la que

- A<sub>1</sub> = altura del pico de la muestra
- c = concentración de la solución patrón (mg/l)
- V = volumen de la solución de muestra (ml)
- A<sub>2</sub> = altura del pico de muestra
- m = peso de la muestra (mg)

#### 5 **Análisis del donante mediante CG**

Se llevó a cabo el análisis del donante de un catalizador mediante la toma de una muestra sólida de masa, M, se añadieron aproximadamente 2 ml del disolvente, diclorometano. Tras esto, se añadió aproximadamente 1 ml de agua desionizada al vial. Por último, se añadió una masa conocida N, de un patrón interno, nonano. A continuación se sonicó la mezcla durante 15 min, para asegurar la disolución completa.

10 Tras la sonicación, la muestra se dejó sedimentar en dos fases y se retiró una alícuota de la fase orgánica, esta se filtró a continuación a través de un filtro de nailon de 0,45 µm en un vial adecuado para el instrumento de cromatografía de gases.

15 Se llevó a cabo el análisis en un Cromatógrafo de Gases Auto System XL de Perkin Elmer que contenía un inyector con bucle divisor y un detector de ionización de llama. La columna es una DB-1, de 30 m de longitud, con un diámetro interno de 0,32 mm y un espesor de fase de 0,25 µm. El sistema permanece a 40 °C durante 5 minutos antes de aumentar a 10 °C/min hasta 250 °C; el sistema se mantiene a temperatura durante 4 minutos más. si se necesita, podría aumentarse el pico de temperatura a 300 °C. Los resultados se calcularon de la siguiente manera.

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

20 donde:

- A<sub>x</sub> = área del componente
- F = factor del componente
- N = masa de 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 **ALEATORIEDAD**

Se llevó a cabo una espectroscopía infrarroja (IR) en un Espectrómetro de IR Nicolet Magna 550. Se preparó una película de 220-250 µm a partir del polvo del polímero a 230 °C seguido por un enfriamiento rápido a temperatura ambiente. Se llevaron a cabo todos los análisis de IR en dos horas de preparación de la película. Se obtuvieron los contenidos cuantitativos de los comonomeros usando las áreas de los picos normalizadas a la altura del pico de una banda de referencia interna calibrada a los resultados previos de la RMN <sup>13</sup>C. Se cuantificó el etileno usando la banda a 733 cm<sup>-1</sup> (valor inicial 690-780 cm<sup>-1</sup>) la banda de referencia a 809 cm<sup>-1</sup> (valor inicial 750-890 cm<sup>-1</sup>). Se estimó la cantidad de unidades de etileno aisladas (aleatoriedad) utilizando la altura del pico de la banda a 733 cm<sup>-1</sup> (valor inicial 690-780 cm<sup>-1</sup>) y la misma banda de referencia descrita anteriormente. Se realizó la calibración para los resultados de RMN <sup>13</sup>C obtenido previamente.

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

**Sustancias solubles en xileno XS:** Fracción soluble en xileno del producto a 25 °C.

Se disolvieron 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135 °C con agitación. Tras 30±2 minutos, se dejó enfriar la solución durante 15 minutos a temperatura ambiente y a continuación se dejó sedimentar durante 30 minutos a 25±0,5 °C. Se filtró la solución con papel de filtro en dos matraces de 100 ml.

La solución del primer recipiente de 100 ml se evaporó en un flujo de nitrógeno y el residuo se secó al vacío a 90 °C hasta que se alcanzó un peso constante.

$$45 \quad XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

- m<sub>0</sub> = cantidad inicial de polímero (g)
- m<sub>1</sub> = peso del residuo (g)
- v<sub>0</sub> = volumen inicial (ml)
- v<sub>1</sub> = volumen de muestra analizado (ml)

Todas las reacciones que se describen en los ejemplos se llevaron a cabo en condiciones inertes.

**Ejemplos****Ejemplo 1:**5 *Preparación de alcóxido de Mg*

se añadieron 43,9 ml de 2-etilhexanol a un reactor de vidrio de 300 ml. 123,9 ml de una solución al 20 % en tolueno de BOMAG (butil octil magnesio) proporcionado por Crompton GmbH se añadieron lentamente al pocillo agitado con 2-etil hexanol. Durante la adición, la temperatura se mantuvo por debajo de 40 °C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 60 °C y la mezcla se continuó a esta temperatura durante 60 minutos. Por último, el alcóxido se transfirió a botellas con septo tras enfriar a temperatura ambiente.

**Ejemplo 2:**15 *Preparación in situ de donante*

Se añadieron 5,05 ml (5,25 g) de 1,2-propilenglicol a un reactor de vidrio de 300 ml a temperatura ambiente. 61,9 ml de una solución al 20 % en tolueno de BOMAG proporcionado por se añadieron lentamente al propilenglicol bien agitado. Durante la adición, la temperatura se mantuvo por debajo de 40 °C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 60 °C y la mezcla se continuó a esta temperatura durante 60 minutos. Tras el enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente se añadieron 17,80 g de cloruro de benzoílo. La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 60 °C y se continuó la mezcla a esta temperatura durante una hora más. Por último, la suspensión donante obtenida por tanto se transfirió a botellas con septo tras enfriar a temperatura ambiente.

**Ejemplo 3:***Preparación del complejo de Mg*

30 Se introdujeron 9,60 ml (8,45 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). 6,40 ml (5,63 g) de la suspensión donante preparada de acuerdo con el Ejemplo 2 se añadieron a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se mezcló durante 1 hora a temperatura ambiente.

35 **Ejemplo 4: (Ejemplo comparativo CE1)***Preparación del componente catalizador*

40 Se colocaron 6,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 300 ml equipado con un agitador mecánico a 25 °C. La velocidad de la mezcla se ajustó a 400 rpm. Se añadieron de una vez 4,2 ml de una mezcla consistente en 0,30 ml de una solución en tolueno de 0,60 mg de Necadd 447, 0,6 ml de una solución al 50 % en peso en tolueno de Viscoplex 1-254 y 3,30 ml de heptano. A continuación se aumentó la temperatura a 90 °C en 5 minutos. Cuando se alcanzó la temperatura, se añadieron 11,0 ml del complejo Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 3 se añadieron en 15 minutos con la velocidad de alimentación constante, por lo cual, la temperatura se mantuvo a 90 °C durante la adición. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos más a 90 °C. Posteriormente, se detuvo la agitación y se dejó sedimentar la mezcla de reacción durante 15 minutos a 90 °C.

Tras la sedimentación y la sifonación los sólidos experimentaron 3 etapas de lavado:

*Lavado 1: lavado de tolueno/DEAC*

50 El lavado con una mezcla de 0,03 ml de cloruro de dietil aluminio y 33 ml de tolueno a 90 °C durante 30 minutos en agitación con 300 rpm. Posteriormente, se detuvo la agitación y se dejó sedimentar la mezcla de reacción durante 15 minutos a 90 °C con una sifonación posterior.

55 *Lavado 2: lavado con el 1<sup>er</sup> heptano*

Lavando con 20 ml de heptano a 90 °C durante 7 minutos con agitación a 300 rpm. Posteriormente se disminuyó la temperatura de reacción a 25 °C durante 13 minutos. A continuación se detuvo la agitación y se dejó sedimentar la mezcla de reacción durante 15 minutos a 25 °C con una sifonación posterior.

60 *Lavado 3: lavado con el 2<sup>o</sup> heptano*

Lavando con 20 ml de heptano a 25 °C durante 20 minutos con agitación a 300 rpm. Posteriormente, se detuvo la agitación y se dejó sedimentar la mezcla de reacción durante 10 minutos a 25 °C con una sifonación posterior.

65 Por último, la temperatura se aumentó a 70 °C durante 7 minutos seguido por purga de N<sub>2</sub> durante 20 minutos, para

dar como resultado un polvo sensible al aire.

#### **Ejemplo 5:**

##### 5 *Preparación de alcóxido de Mg*

Se añadieron 41,4 ml de propilenglicol butil éter a un reactor de vidrio de 300 ml. 123,9 ml de una solución al 20 % en tolueno de BOMAG proporcionado por Crompton GmbH se añadieron lentamente al propilenglicol butil éter bien agitado. Durante la adición, la temperatura se mantuvo por debajo de 40 °C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 60 °C y la mezcla se continuó a esta temperatura durante 60 minutos. Por último, el alcóxido se transfirió a botellas con septo tras enfriar a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 6:**

##### 15 *Preparación del complejo de Mg*

Se introdujeron 6,27 ml (5,52 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). Se añadieron 4,18 ml (3,68 g) de la suspensión donante preparada de acuerdo con el Ejemplo 2 a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 5,17 ml (4,60 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 5 a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se mezcló durante 1 hora a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 7:**

##### 25 *Preparación del componente catalizador*

6,5 ml de tetracloruro de titanio se colocaron en un reactor de vidrio de 50 ml equipado con un agitador mecánico a 25 °C. Se ajustó la velocidad de la mezcla a 400 rpm. Se añadieron de una vez 4,2 ml de una mezcla consistente en 0,30 ml de una solución en tolueno de 0,60 mg de Necadd 447, 0,6 ml de una solución al 50 % en peso en tolueno de Viscoplex 1-254 y 3,30 ml de heptano. A continuación se aumentó la temperatura a 90 °C en 5 minutos. Cuando se alcanzó la temperatura, se añadieron 11,0 ml del complejo Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 6 se añadieron en 15 minutos con la velocidad de alimentación constante, por lo cual, la temperatura se mantuvo a 90 °C durante la adición. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos más a 90 °C. Posteriormente, se detuvo la agitación y se dejó sedimentar la mezcla de reacción durante 15 minutos a 90 °C.

35 Tras la sedimentación y la sifonación los sólidos experimentaron 3 etapas de lavado:

##### *Lavado 1: lavado de tolueno/DEAC*

40 El lavado con una mezcla de 0,03 ml de cloruro de dietil aluminio y 33 ml de tolueno a 90 °C durante 30 minutos en agitación con 300 rpm. Posteriormente, se detuvo la agitación y se dejó sedimentar la mezcla de reacción durante 15 minutos a 90 °C con una sifonación posterior.

##### *Lavado 2: lavado con el 1<sup>er</sup> heptano*

45 Lavando con 20 ml de heptano a 90 °C durante 7 minutos con agitación a 300 rpm. Posteriormente se disminuyó la temperatura de reacción a 25 °C durante 13 minutos. A continuación se detuvo la agitación y se dejó sedimentar la mezcla de reacción durante 15 minutos a 25 °C con una sifonación posterior.

##### *Lavado 3: lavado con el 2<sup>o</sup> heptano*

50 Lavando con 20 ml de heptano a 25 °C durante 20 minutos con agitación a 300 rpm. Posteriormente, se detuvo la agitación y se dejó sedimentar la mezcla de reacción durante 10 minutos a 25 °C con sifonación posterior

55 Por último, la temperatura se aumentó a 70 °C durante 7 minutos seguido por purga de N<sub>2</sub> durante 20 minutos, para dar como resultado un polvo sensible al aire.

#### **Ejemplo 8:**

##### 60 *Preparación in situ de donante*

65 Se añadieron 5,0 ml (5,25 g) de 1,3-propilenglicol a un reactor de vidrio de 300 ml a temperatura ambiente. Se añadieron lentamente 61,9 ml de una solución al 20 % en tolueno de BOMAG (Mg(Bu)<sub>1,5</sub>(Oct)<sub>0,5</sub>) proporcionado por Crompton GmbH al propilenglicol bien agitado. Durante la adición, la temperatura se mantuvo por debajo de 40 °C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 60 °C y la mezcla se continuó a esta temperatura durante 60 minutos. Tras el enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente se añadieron 17,80 g de cloruro de benzoílo. La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 60 °C y se continuó la

mezcla a esta temperatura durante una hora más. Por último, la suspensión donante obtenida por tanto se transfirió a botellas con septo tras enfriar a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 9**

5

##### *Preparación del complejo de Mg*

Se introdujeron 9,60 ml (8,45 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). 6,40 ml (5,63 g) de la suspensión donante preparada de acuerdo con el Ejemplo 8 se añadieron a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se mezcló durante 1 hora a temperatura ambiente.

10

#### **Ejemplo 10: (Ejemplo comparativo CE2)**

##### 15 *Preparación del componente catalizador*

se preparó el componente catalizador como se describe en el Ejemplo 7, excepto que se usó el complejo de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 9.

#### 20 **Ejemplo 11:**

##### *Preparación del complejo de Mg*

Se introdujeron 6,27 ml (5,52 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). Se añadieron 4,18 ml (3,68 g) de la suspensión donante preparada de acuerdo con el Ejemplo 8 a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 5,17 ml (4,60 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 5 a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se mezcló durante 1 hora a temperatura ambiente.

25

#### 30 **Ejemplo 12:**

##### *Preparación del componente catalizador*

se preparó el componente catalizador como se describe en el Ejemplo 7, excepto que se usó el complejo de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 11.

35

#### **Ejemplo 13:**

##### *Preparación del complejo de Mg*

40

Se introdujeron 30,0 ml (26,4 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). Se añadieron lentamente 2,24 g de maleato de dietil-2-ciclopentilo a temperatura ambiente y se mezcló la mezcla de reacción durante 10 minutos a temperatura ambiente.

45

#### **Ejemplo 14: (Ejemplo comparativo CE3)**

##### *Preparación del componente catalizador*

se preparó el componente catalizador como se describe en el Ejemplo 7, excepto que se usó el complejo de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 13.

50

#### **Ejemplo 15:**

##### 55 *Preparación del complejo de Mg*

Se introdujeron 10,04 ml (8,87 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). Se añadieron 4,96 ml (4,33 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 5 a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 1,13 g de maleato de dietil-2-ciclopentilo a temperatura ambiente y se mezcló la mezcla de reacción durante 1 hora a temperatura ambiente.

60

#### **Ejemplo 16:**

##### 65 *Preparación del componente catalizador*

se preparó el componente catalizador como se describe en el Ejemplo 7, excepto que se usó el complejo de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 15.

**Ejemplo 17:**

5

*Preparación del complejo de Mg*

Se introdujeron 15,0 ml (13,20 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). A continuación se añadieron 1,19 g de maleato de dietil-2-ciclohexilo a temperatura ambiente y se mezcló la mezcla de reacción durante 10 minutos a temperatura ambiente.

**Ejemplo 18: (Ejemplo comparativo CE4)**15 *Preparación del componente catalizador*

se preparó el componente catalizador como se describe en el Ejemplo 7, excepto que se usó el complejo de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 17.

20 **Ejemplo 19:***Preparación del complejo de Mg*

Se introdujeron 10,04 ml (8,87 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). Se añadieron 4,96 ml (4,33 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 5 a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 1,19 g de maleato de dietil-2-ciclohexilo a temperatura ambiente y se mezcló la mezcla de reacción durante 10 minutos a temperatura ambiente.

30 **Ejemplo 20:***Preparación del componente catalizador*

se preparó el componente catalizador como se describe en el Ejemplo 7, excepto que se usó el complejo de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 19.

**Ejemplo 21:**

40

*Preparación del complejo de Mg*

Se introdujeron 15,0 ml (13,20 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). A continuación se añadieron lentamente 1,07 g de maleato de dietil-2-isobutilo a temperatura ambiente y se mezcló la mezcla de reacción durante 10 minutos a temperatura ambiente.

45

**Ejemplo 22: (Ejemplo comparativo CE5)***Preparación del componente catalizador*

se preparó el componente catalizador como se describe en el Ejemplo 7, excepto que se usó el complejo de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 21.

**Ejemplo 23:**

55

*Preparación del complejo de Mg*

Se introdujeron 10,04 ml (8,87 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). Se añadieron 4,96 ml (4,33 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 5 a temperatura ambiente. A continuación se añadieron lentamente 1,07 g de maleato de dietil-2-ciclohexilo a temperatura ambiente y se mezcló la mezcla de reacción durante 10 minutos a temperatura ambiente.

60

**Ejemplo 24:**65 *Preparación del componente catalizador*

se preparó el componente catalizador como se describe en el Ejemplo 7, excepto que se usó el complejo de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 23.

**Ejemplo 25:**

5

*Preparación del complejo de Mg*

Se introdujeron 11,2 ml (9,84 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). Se añadieron 2,80 ml (2,46 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 5 a temperatura ambiente. A continuación se añadieron lentamente 1,00 g de maleato de dietil-2-ciclohexilo a temperatura ambiente y se mezcló la mezcla de reacción durante 5 minutos a temperatura ambiente.

**Ejemplo 26:**

15

*Preparación del componente catalizador*

se preparó el componente catalizador como se describe en el Ejemplo 7, excepto que se usó el complejo de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 25.

20

**Ejemplo 27:***Preparación de alcóxido de Mg*

Se añadieron 16,0 ml de propilenglicol butil éter a un reactor de vidrio de 300 ml. se añadieron lentamente 63,0 ml de una solución al 20 % en tolueno de BOMAG proporcionado por Crompton GmbH al propilenglicol butil éter bien agitado. Durante la adición, la temperatura se mantuvo por debajo de 40 °C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 60 °C y la mezcla se continuó a esta temperatura durante 60 minutos. Por último, el alcóxido se transfirió a botellas con septo tras enfriar a temperatura ambiente.

30

**Ejemplo 28:***Preparación del complejo de Mg*

Se introdujeron 8,30 ml (7,30 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). Se añadieron 4,17 ml (3,66 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 27 a temperatura ambiente. A continuación se añadieron lentamente 0,89 g de maleato de dietil-2-ciclohexilo a temperatura ambiente y se mezcló la mezcla de reacción durante 5 minutos a temperatura ambiente.

40

**Ejemplo 29:***Preparación del componente catalizador*

se preparó el componente catalizador como se describe en el Ejemplo 7, excepto que se usó el complejo de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 28.

45

**Ejemplo 30:**

50

*Preparación del complejo de Mg*

Se introdujeron 11,2 ml (9,84 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una botella con septo (atmósfera de N<sub>2</sub>, equipada con una barra de agitación magnética). Se añadieron 2,80 ml (2,46 g) del alcóxido de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 27 a temperatura ambiente. A continuación se añadieron lentamente 1,00 g de maleato de dietil-2-ciclohexilo a temperatura ambiente y se mezcló la mezcla de reacción durante 5 minutos a temperatura ambiente.

55

**Ejemplo 31:**

60

*Preparación del componente catalizador*

se preparó el componente catalizador como se describe en el Ejemplo 7, excepto que se usó el complejo de Mg preparado de acuerdo con el Ejemplo 30.

65

**Tabla 1: Composición de los componentes catalizadores**

Componente catalizador	Mg (% en peso)	Al (% en peso)	Ti (% en peso)	Donante máx <sup>1</sup> (% en peso)
CE1	13,7	0,10	2,35	38,1
Ejemplo 7	13,5	0,05	2,98	36,5
CE2	9,3	0,06	4,90	35,1
Ejemplo 12	13,3	0,06	4,27	31,1
CE3	14,9	0,41	2,15	32,0
Ejemplo 16	13,5	0,07	3,72	29,5
CE4	13,9	0,31	3,66	30,0
Ejemplo 20	13,8	0,14	3,85	49,4
CE5	10,5	0,10	2,38	23,5
Ejemplo 24	15,1	0,12	4,24	38,1
Ejemplo 26	14,3	0,23	4,35	25,6
Ejemplo 29	12,7	0,21	5,44	27,7
Ejemplo 31	12,3	0,25	4,90	31,2

<sup>1</sup>) cantidad máxima calculada del donante de acuerdo con la fórmula:

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

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

#### Ejemplo 32: Procedimiento de polimerización de PP a escala de laboratorio

- 10 Se usó un reactor de acero inoxidable de 5 litros para las polimerizaciones del propileno. Aproximadamente 0,9 ml de trietil aluminio (TEA) (de Witco, utilizado como se recibió) como un cocatalizador, ca de 0,13 ml de dicitlopentil dimetoxi silano (DCDS) (de Wacker, seco con tamices moleculares) como un donante externo y 30 ml de n-pentano se mezclaron y se les permitió reaccionar durante 5 minutos. Se añadió a continuación la mitad de la mezcla al reactor de polimerización y la otra mitad se mezcló con aproximadamente 20 mg de un catalizador. Tras 5 minutos más, la mezcla de catalizador/TEA/donante/n-pentano se añadió al reactor. La relación de Al/Ti fue de 250 mol/mol y la relación de Al/DCDS fue de 10 mol/mol. Se introdujeron 200 mmol de hidrógeno y 1400 g de propileno en el reactor y se aumentó la temperatura en ca 15 minutos a la temperatura de polimerización (80 °C). El tiempo de polimerización tras alcanzar la temperatura de polimerización fue de 60 minutos, momento en el cual, el polímero formado se extrajo del reactor.

20

**Tabla 2: Resultados de la polimerización**

Catalizador	Actividad (kg de PP/g de cat)	XS (% en peso)	MFR (g/10 min)
CE1	4,8	2,4	18,0
Ejemplo 7	12,6	3,1	27,0
CE2	5,0	2,5	16,0
Ejemplo 12	8,1	3,1	20,0
CE3	8,6	2,5	14,0
Ejemplo 16	14,7	2,5	14,0
CE4	18,7	1,9	8,6
Ejemplo 20	32,6	1,8	6,8
CE5	5,9	2,5	13,0
Ejemplo 24	21,1	1,9	6,8
Ejemplo 26	11,0	1,2	6,7
Ejemplo 29	9,2	3,1	8,4
Ejemplo 31	13,1	2,1	7,1

Como se puede observar a partir de la tabla 2 los componentes catalizadores producidos con la mezcla alcohólica especial muestran actividades significativamente mayores que las preparadas de acuerdo con el estado de la técnica usando solo alcoholes monohídricos.

25

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un componente catalizador para la polimerización de olefinas en la forma de partículas sólidas, que comprende las etapas de

5

(a1)

(a1-1) proporcionar una solución (S1) de al menos un primer compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y una mezcla alcohólica de un alcohol monohídrico (A) de fórmula ROH, siendo R alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y un alcohol (B) seleccionado entre etilenglicol butil éter, etilenglicol hexil éter, etilenglicol 2-etilhexil éter, propilenglicol n-butil éter, propilenglicol metil éter, propilenglicol etil éter, propilenglicol n-hexil éter, y propilenglicol 2-etilhexil éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

10

15

20

(a1-2) proporcionar una solución (S1) de una mezcla de un compuesto alcoxi de al menos un primer compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) de fórmula ROH, siendo R alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico y al menos un segundo compuesto alcoxi (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol (B) seleccionado entre etilenglicol butil éter, etilenglicol hexil éter, etilenglicol 2-etilhexil éter, propilenglicol n-butil éter, propilenglicol metil éter, propilenglicol etil éter, propilenglicol n-hexil éter, y propilenglicol 2-etilhexil éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;

y un donante interno de electrones o una mezcla del anterior o un precursor correspondiente del mismo en un medio de reacción líquido orgánico (OM1),

25

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

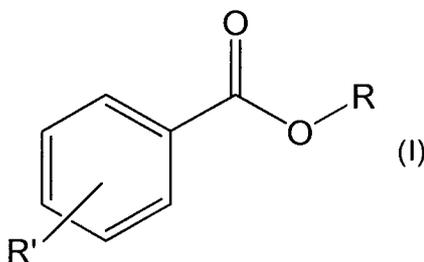
(c1) precipitar dicho componente catalizador en la forma de una partícula sólida, y

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

en donde los donantes internos se seleccionan entre

30

i) benzoatos de la fórmula (I)



35

siendo R un grupo -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, preferentemente un grupo -alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, más preferentemente un grupo -alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> lineal o ramificado, y lo más preferente un grupo -alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> ramificado y

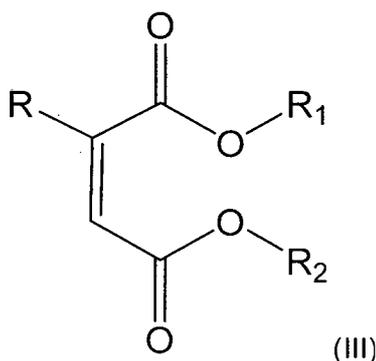
40

siendo R' H o un grupo -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, preferentemente un grupo -alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, más preferentemente un grupo -alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, por lo cual, el grupo alquilo puede contener uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N o S, preferentemente O o N, más preferentemente O, en la cadena de alquilo, o puede sustituirse por uno o más sustituyentes seleccionados entre =O, halógeno, como cloro, flúor o bromo, o -arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> opcionalmente sustituido,

45

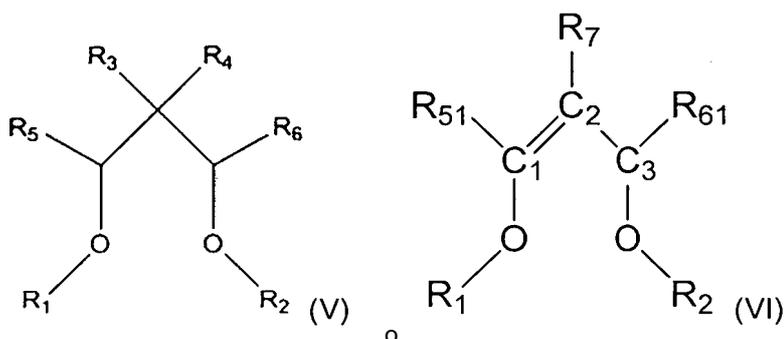
ii) dibenzoatos de alquilenglicol seleccionados entre el grupo que consiste en dibenzoato de etilenglicol, dibenzoato de 1,2-propilenglicol y dibenzoato de 1,3-propilenglicol,

iii) maleatos de fórmula (III)



siendo  $R_1$  y  $R_2$  iguales o diferentes y siendo un grupo -alquilo  $C_1$ - $C_8$  lineal o ramificado, más preferentemente un grupo -alquilo  $C_1$ - $C_4$  lineal o ramificado y lo más preferentemente etilo, por lo cual  $R_1$  y  $R_2$  son preferentemente iguales y siendo R H o un -alquilo  $C_3$  a  $C_{12}$  lineal, ramificado o cíclico, preferentemente un -alquilo  $C_3$  a  $C_8$  ramificado o cíclico,

iv) 1,3-diéteres de fórmula (V) o (VI)



en los que en la fórmula (V) y (VI)

$R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y pueden ser un -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado, o  $R_1$  con  $R_5$  y/o  $R_2$  con  $R_6$  pueden formar un anillo con 4 a 6 átomos de C,

$R_3$  y  $R_4$  de fórmula (V) son iguales o diferentes y pueden ser H o un -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado o  $R_3$  y  $R_4$  pueden formar juntos un anillo con 5 a 10 átomos de C, que pueden ser parte de un sistema de anillo alifático o aromático policíclico con 9 a 20 átomos de C,

$R_5$  y  $R_6$  en la fórmula (V) son iguales o diferentes y pueden ser H o un -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado o pueden formar juntos un anillo alifático con 5 a 8 átomos de C,

y  $R_{51}$ ,  $R_{61}$  y  $R_7$  en la fórmula (VI) son iguales o diferentes y pueden ser H o un -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado o dos o tres de  $R_{51}$ ,  $R_{61}$  y  $R_7$  pueden formar junto con  $C_1$  a  $C_3$  un anillo o un sistema de anillo aromático con 6 a 14 átomos de C, preferentemente 10 a 14 átomos de C.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la adición de la solución (S1) a al menos un compuesto metálico de transición (CT) en la etapa (b1) se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 50 a 110 °C, a cuya temperatura, el al menos un compuesto metálico de transición (CT) está en una forma líquida, dando como resultado la precipitación de dichos componentes catalizadores sólidos, por lo cual se puede añadir un tensioactivo en la etapa (a1) o la etapa (b1).

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 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 precipitar los componentes catalizadores sólidos aumentando lentamente de forma posterior la temperatura a un intervalo de temperatura de 50 a 110 °C, por lo cual, la velocidad de aumento de la temperatura está en el intervalo de 0,1 °C a 30 °C por minuto, preferentemente 0,5 a 10 °C por minuto, y por lo cual se añade un tensioactivo a la solución (S1) antes de la etapa (b1).

4. Proceso para la preparación de un componente catalizador para la polimerización de olefinas en la forma de partículas sólidas, que comprende las etapas de

(a2)

(a2-1) proporcionar una solución (S1) de al menos un primer compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y una mezcla alcohólica de un alcohol monohídrico (A) de fórmula ROH, siendo R alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y un alcohol (B) seleccionado entre etilenglicol butil éter, etilenglicol hexil éter, etilenglicol 2-etilhexil éter, propilenglicol n-butil éter, propilenglicol metil éter, propilenglicol etil éter, propilenglicol n-hexil éter, y propilenglicol 2-etilhexil éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

(a2-2) proporcionar una solución (S1) de una mezcla de un compuesto alcoxi de al menos un primer compuesto alcoxi (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) de fórmula ROH, siendo R alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico y al menos un segundo compuesto alcoxi (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico del Grupo 2 y un alcohol (B) seleccionado entre etilenglicol butil éter, etilenglicol hexil éter, etilenglicol 2-etilhexil éter, propilenglicol n-butil éter, propilenglicol metil éter, propilenglicol etil éter, propilenglicol n-hexil éter, y propilenglicol 2-etilhexil éter, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico;

y un donante interno de electrones o una mezcla del anterior, o un precursor del mismo en un medio de reacción líquido orgánico, (b2) añadir dicha solución (S1) a al menos un compuesto de un metal de transición para producir una emulsión, en donde la fase dispersa del cual está en la forma de gotículas y contiene más de un 50 % en moles del metal del Grupo 2 en el compuesto alcoxi,

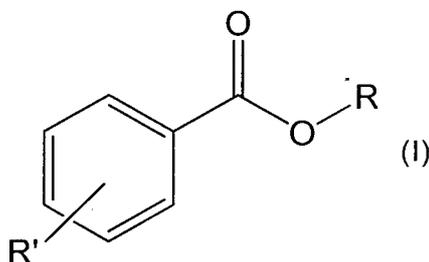
(c2) agitar la emulsión a fin de mantener las gotículas de dicha fase dispersa en dicho intervalo de tamaño promedio predeterminado de 2 a 500 μm,

(d2) solidificar dichas gotículas de la fase dispersa,

(e2) recuperar las partículas solidificadas del componente catalizador para la polimerización de olefinas

en donde los donantes internos se seleccionan entre

i) benzoatos de la fórmula (I)

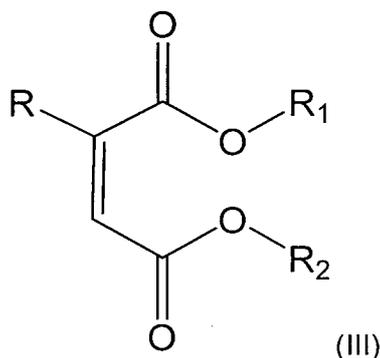


siendo R un grupo -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, preferentemente un grupo -alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, más preferentemente un grupo -alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> lineal o ramificado, y lo más preferente un grupo -alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> ramificado, y

siendo R' H o un grupo -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, preferentemente un grupo -alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineal o ramificado, más preferentemente un grupo -alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, por lo cual, el grupo alquilo puede contener uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N o S, preferentemente O o N, más preferentemente O, en la cadena de alquilo, o puede sustituirse por uno o más sustituyentes seleccionados entre =O, halógeno, como cloro, flúor o bromo, o -arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> opcionalmente sustituido,

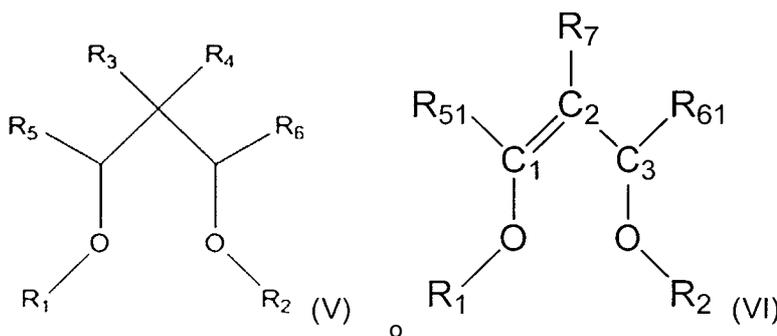
ii) dibenzoatos de alquilenglicol seleccionados entre el grupo que consiste en dibenzoato de etilenglicol, dibenzoato de 1,2-propilenglicol y dibenzoato de 1,3-propilenglicol,

iii) maleatos de fórmula (III)



siendo  $R_1$  y  $R_2$  iguales o diferentes y siendo un grupo -alquilo  $C_1$ - $C_8$  lineal o ramificado, más preferentemente un grupo -alquilo  $C_1$ - $C_4$  lineal o ramificado y lo más preferentemente etilo, por lo cual  $R_1$  y  $R_2$  son preferentemente iguales y siendo  $R$  H o un -alquilo  $C_3$  a  $C_{12}$  lineal, ramificado o cíclico, preferentemente un -alquilo  $C_3$  a  $C_8$  ramificado o cíclico,

iv) 1,3-diéteres de fórmula (V) o (VI)



en los que en la fórmula (V) y (VI)

$R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y pueden ser un -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado, o  $R_1$  con  $R_5$  y/o  $R_2$  con  $R_6$  pueden formar un anillo con 4 a 6 átomos de C,

$R_3$  y  $R_4$  de fórmula (V) son iguales o diferentes y pueden ser H o un -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado o  $R_3$  y  $R_4$  pueden formar juntos un anillo con 5 a 10 átomos de C, que pueden ser parte de un sistema de anillo alifático o aromático policíclico con 9 a 20 átomos de C,

$R_5$  y  $R_6$  en la fórmula (V) son iguales o diferentes y pueden ser H o un -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado o pueden formar juntos un anillo alifático con 5 a 8 átomos de C,

y  $R_{51}$ ,  $R_{61}$  y  $R_7$  en la fórmula (VI) son iguales o diferentes y pueden ser H o un -alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineal o ramificado o dos o tres de  $R_{51}$ ,  $R_{61}$  y  $R_7$  pueden formar junto con  $C_1$  a  $C_3$  un anillo o un sistema de anillo aromático con 6 a 14 átomos de C, preferentemente 10 a 14 átomos de C.

5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** se lleva a cabo de forma continua.

6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en las etapas a1) o a2) se utiliza una solución de una mezcla de compuesto alcoxi de acuerdo con a1) en la que se emplean los alcoholes (A) y (B) en una relación molar de entre 6:1 a 1:6, preferentemente 5:1 a 1:5 y más preferentemente de 4:1 a 1:4.

7. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho metal del Grupo 2 es magnesio.

8. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que dicho metal de transición es un metal del Grupo 4 y/o un metal del Grupo 5, preferentemente Ti.

9. Partículas del componente catalizador que se pueden obtener de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende partículas del componente catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 9 y un cocatalizador, preferentemente un cocatalizador de alquil aluminio y opcionalmente un donante externo de electrones.

11. Uso del catalizador que se define en la reivindicación 10 para polimerizar olefinas, en particular  $\alpha$ -olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, preferentemente etileno o propileno, opcionalmente con comonómeros, seleccionados entre monómeros C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>.