

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 284**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2014** **E 14174694 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2022** **EP 2960257**

54 Título: **Proceso mejorado para preparar un componente catalizador de polimerización de olefinas en partículas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2022

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

DENIFL, PETER;
RÖNKKÖ, HANNA-LEENA y
LEINONEN, TIMO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 929 284 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso mejorado para preparar un componente catalizador de polimerización de olefinas en partículas

5 La presente invención se refiere a un proceso mejorado para la preparación de componentes catalizadores de polimerización de olefinas libres de ftalatos, al propio componente catalizador de polimerización de olefinas en partículas, así como al uso de dichos componentes catalizadores para preparar un catalizador utilizado en procesos de polimerización.

10 **Antecedentes de la invención**

Los catalizadores de poliolefinas del tipo Ziegler-Natta (ZN) son bien conocidos en el campo de los polímeros, en general, comprenden (a) al menos un componente catalizador formado por un compuesto de metal de transición del grupo 4 a 6 de la tabla periódica (IUPAC, Nomenclatura de la 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 al menos un compuesto donante interno. El catalizador ZN también puede comprender (b) otro(s) componente(s) catalizador(es), como un cocatalizador y/o un donante externo.

20 En el estado de la técnica se conocen varios métodos para preparar catalizadores ZN. En un método conocido, se prepara un sistema de catalizador ZN soportado impregnando los componentes catalizadores en un material portador en partículas. En el documento WO 2001/55230, el componente o componentes catalizador(es) se soportan en un material portador en partículas poroso, inorgánico u orgánico, tal como la sílice.

25 En otro método bien conocido, el material portador se basa en uno de los componentes catalizadores, por ejemplo, en un compuesto de magnesio, como el $MgCl_2$. Este tipo de material portador también puede formarse de varias maneras. El documento EP 713886 de Japan Olefins describe la formación de un aducto de $MgCl_2$ con un alcohol que luego se emulsiona y finalmente la mezcla resultante se inactiva para provocar la solidificación de las gotículas.

30 Como alternativa, el documento EP 856013 de BP divulga la formación de un portador sólido a base de Mg, en donde la fase que contiene el componente Mg se dispersa en una fase continua y la fase Mg dispersa se solidifica añadiendo la mezcla bifásica a un hidrocarburo líquido.

35 Las partículas sólidas portadoras formadas se tratan normalmente con un compuesto de metal de transición y, opcionalmente, con otros compuestos para formar el catalizador activo. Por consiguiente, en caso de portadores externos, algunos ejemplos de los cuales se han divulgado anteriormente, la morfología del portador es uno de los factores que definen la morfología del catalizador final.

40 Una de las desventajas encontradas en los sistemas de catalizadores soportados es que la distribución de los compuestos catalíticamente activos en el material de soporte depende en gran medida de la estructura de las partículas de soporte, como la compacidad de las partículas de soporte, la porosidad y la distribución del tamaño de los poros. Como resultado, esto puede conducir a menudo a una distribución no uniforme del componente o componentes activos dentro de la partícula de catalizador. Como consecuencia de la distribución desigual de los sitios activos en las partículas de catalizador, se obtienen catalizadores con inhomogeneidades intra-partículas, así como las inhomogeneidades inter-partículas entre partículas separadas, lo que conduce finalmente a un material polimérico no homogéneo. Además, el material portador permanecerá en el polímero final como un residuo, que podría ser perjudicial en algunas aplicaciones de polímeros. Desde el punto de vista del proceso de polimerización, estas inhomogeneidades tienden a causar problemas, como la pegajosidad y la formación de aglomeraciones.

50 Los documentos WO 2000/08073 y WO 2000/08074 describen otros métodos para producir un catalizador ZN sólido, en donde se forma una solución de un compuesto a base de Mg y uno o más compuestos catalizadores adicionales y el producto de reacción de los mismos se precipita fuera de la solución mediante el calentamiento del sistema.

55 Adicionalmente, el documento EP 926165 divulga otro método de precipitación, en donde se precipita una mezcla de $MgCl_2$ y alcóxido de Mg junto con un compuesto de Ti para dar un catalizador ZN.

Los documentos EP 83074 y EP 83073 de Montedison divulgan métodos para producir un catalizador ZN o un precursor del mismo, en donde se forma una emulsión o dispersión de compuesto de Mg y/o Ti en un medio líquido inerte o en una fase gaseosa inerte y dicho sistema se hace reaccionar con un compuesto de alquilo de Al para precipitar un catalizador sólido. Según algunos ejemplos, dicha emulsión se añade a un volumen mayor de compuesto de Al en hexano y se prepolimeriza para provocar la precipitación. En general, un inconveniente de estos métodos de precipitación es la dificultad para controlar la etapa de precipitación y, por tanto, la morfología de las partículas de catalizador precipitadas. Adicionalmente, la precipitación del componente o componentes catalizador(es) da lugar fácilmente a la formación de una amplia distribución del tamaño de las partículas de catalizador que comprende desde partículas muy pequeñas hasta grandes aglomerados, y además a la pérdida de la morfología del catalizador y a la formación de partículas finas. En el proceso de polimerización, esto provoca a su vez perturbaciones no deseadas y perjudiciales, como el taponamiento, formación de una capa de polímero en las paredes del reactor y en los conductos

y en otros equipos, como los extrusores, así como la disminución de la fluidez del polvo de polímero y otros problemas de manipulación del polímero.

5 Según el documento US 2005/0176900 un compuesto de magnesio, un alcohol, un éter, un tensioactivo y un silicato de alquilo se hacen reaccionar primero para obtener un soporte catalizador, que luego se hace reaccionar con un compuesto de titanio y, en consecuencia, se obtiene el componente catalizador sólido de titanio por precipitación. El componente catalizador comprende además un donante interno, que puede seleccionarse entre una gran variedad de compuestos.

10 El documento WO 03/000757, así como el documento WO 03/000754, describen un proceso para la preparación de un componente catalizador de polimerización de olefinas, que permite preparar partículas sólidas de un componente catalizador que comprende un metal del grupo 2 junto con un metal de transición, sin embargo, sin utilizar ningún material portador externo o sin utilizar métodos de precipitación convencionales, pero utilizando el llamado método de emulsión-solidificación para producir partículas sólidas de catalizador. En el proceso se prepara un donante de electrones interno de tipo ftalato *in situ* durante la preparación del catalizador, y se utilizan productos químicos para 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 lugar a un catalizador en partículas sólidas.

20 El documento WO 2004/029112 divulga una modificación adicional del método de emulsión-solidificación como se describe en los documentos WO 03/000757 y WO 03/000754, y se refiere, por tanto, a un proceso para preparar un componente catalizador de polimerización de olefinas, en donde el proceso está caracterizado además por que un compuesto alquilo de aluminio específico se pone en contacto con el componente catalizador, permitiendo un cierto grado de aumento de la actividad a temperaturas más altas.

25 Otro aspecto del reciente trabajo de desarrollo de catalizadores es el deseo de evitar en lo posible el uso de sustancias consideradas como compuestos potencialmente nocivos para la salud y el medio ambiente. Una clase de sustancias que se ha considerado como compuestos potencialmente nocivos son los ftalatos, que se han utilizado habitualmente como donantes de electrones internos en catalizadores del tipo Ziegler-Natta. Aunque la cantidad de estos compuestos de ftalato, utilizados como donantes de electrones internos en catalizadores, en el polímero final es muy pequeña, ha sido y sigue siendo deseable encontrar compuestos alternativos para sustituir a los compuestos de ftalato y seguir obteniendo catalizadores que tengan una buena actividad y una excelente morfología que dé lugar a las propiedades deseadas del polímero, así como a un proceso de polimerización fluido.

30 El uso de donantes no ftalatos no es nuevo en los catalizadores ZN. No obstante, estos donantes se utilizan principalmente en los catalizadores, que se preparan soportando los componentes catalizadores en un soporte externo. Los inconvenientes de estos catalizadores soportados se han descrito anteriormente.

40 Por lo tanto, ha sido muy apreciado encontrar una manera de preparar componentes sólidos catalizadores de polimerización de olefinas que permita la formación de dichos componentes sólidos catalizadores sin utilizar donantes tradicionales de tipo ftalato a través del llamado método de emulsión-solidificación.

45 Se han realizado muchos trabajos en este ámbito, y se han divulgado recientemente algunas soluciones para preparar catalizadores sólidos mediante el método de emulsión-solidificación, en los que los donantes o precursores de los donantes han sido sustituidos por donantes no ftálicos.

Ejemplos de tales catalizadores y el método de preparación de catalizadores a través del método de emulsión-solidificación se divulgan, por ejemplo, en las publicaciones de patentes WO 2012/007430, WO 2013/098149 y WO 2013/098138.

50 El documento WO 2012/007430 es un ejemplo de solicitud de patente, que describe los catalizadores sin ftalatos basados en el citraconato como donante interno y que se preparan por el método de emulsión-solidificación.

55 No obstante, hasta ahora, las propiedades mecánicas de los polipropilenos producidos con catalizadores que tienen composiciones de citraconato como donantes internos no cumplían todos los requisitos deseados, especialmente en vista del equilibrio de rigidez/impacto, lo que llevó a la consecuencia de que había que utilizar una cantidad significativamente mayor de donante interno en la preparación del catalizador sin ftalatos para conseguir las propiedades deseadas del polímero.

60 Tras la formación de partículas sólidas de catalizador, las partículas se lavan habitualmente con disolventes, como los disolventes de hidrocarburos antes de la recuperación final. También es conocido el uso de $TiCl_4$ en el lavado. Según el documento WO 2012/007430, el lavado del componente catalizador en partículas solidificado puede realizarse de varias maneras. En el ejemplo 13 del documento WO 2012/007430, una de las seis etapas de lavado se realiza con tolueno que contiene el 25 % en volumen de $TiCl_4$ y, además, 2 ml de citraconato de bis-(2-etilhexilo). Si se observan los resultados de la polimerización, se puede ver que con este componente catalizador del ejemplo 13 no se consiguen actividades realmente satisfactorias del catalizador y, además, se alcanzan valores de XS (solubles en xileno) no deseados relativamente altos del polímero producido.

El uso del donante interno sólo en la etapa de lavado que comprende $TiCl_4$, especialmente si se utiliza en cantidades elevadas, lo que significa bajas relaciones de $TiCl_4$ /donante, conduce a la formación de geles en esta etapa, que ya no están presentes en las partículas finales de catalizador, pero que afectan negativamente al rendimiento del lavado.

5 Por ejemplo, dicha formación de gel afecta negativamente al asentamiento de las partículas de catalizador solidificadas, es decir, la separación del líquido de lavado de las partículas de catalizador es peor, lo que conduce a una eliminación no deseada de las partículas de catalizador con el líquido de lavado y, en consecuencia, a un menor rendimiento de las partículas de catalizador. Además, el tiempo necesario para separar el líquido de lavado de las partículas de catalizador se ve incrementado por dicha formación de gel.

10 Además, la composición química de las partículas de catalizador puede verse afectada, lo que conduce a una disminución de la actividad del catalizador y, finalmente, a polímeros que no tienen las propiedades deseadas.

15 Por consiguiente, aunque se han realizado muchos trabajos de desarrollo en el campo de los catalizadores Ziegler-Natta que utilizan donantes no ftálicos, sigue siendo necesario mejorar los métodos de producción de componentes catalizadores de ZN con las propiedades deseadas mediante el método de emulsión/solidificación. En especial, es necesario encontrar una forma que permita obtener el componente catalizador deseado con un alto rendimiento, de modo que el catalizador que comprende el componente catalizador muestra una actividad mejorada y da lugar a polímeros con propiedades mejoradas, como los valores de XS bajos.

20 **Objetivo de la invención**

Por consiguiente, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un método mejorado para producir componentes catalizadores de polimerización de olefinas libres de ftalatos mediante el método de emulsión-solidificación, lo que conduce de manera eficaz en el tiempo a altos rendimientos del componente catalizador y adicionalmente produce catalizadores que tienen una alta actividad en el proceso de polimerización.

25 Otro objeto de la presente invención es el catalizador que comprende los componentes catalizadores de polimerización en partículas y el uso de los catalizadores para los procesos de polimerización, especialmente para los procesos de polimerización del polipropileno.

30 De manera sorprendente, los problemas descritos anteriormente podrían resolverse y los objetivos definidos podrían alcanzarse modificando el método de preparación de los componentes catalizadores de la técnica anterior como se describe en el presente documento.

35 Ahora se ha descubierto de manera sorprendente que los problemas indicados anteriormente pueden evitarse modificando el método de emulsión-solidificación para la preparación de componentes catalizadores Ziegler-Natta sin ftalatos, realizando etapas de lavado especiales con soluciones de lavado que contienen parte del donante interno.

40 **Descripción de la invención**

En consecuencia, la presente invención proporciona el proceso para preparar un componente catalizador de polimerización de olefinas en partículas como se define en la reivindicación 1.

45 Así, la presente invención proporciona un proceso para preparar un componente catalizador de polimerización de olefinas en partículas en forma de partículas sólidas mediante el método de emulsión-solidificación que comprende las etapas de:

- 50 a) proporcionar una solución de un compuesto alcoxi metálico del grupo 2,
- b) añadir dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto de un metal de transición del Grupo 4 a 6 y producir una emulsión, cuya fase dispersa contiene más del 50 % en moles del metal del grupo 2,
- c) agitar la emulsión para mantener las gotículas de dicha fase dispersa dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm ,
- 55 d) solidificar dichas gotículas de la fase dispersa;
- e) lavar dichas partículas solidificadas,
- f) recuperar las partículas solidificadas del componente catalizador de polimerización de olefinas, en donde se añade un donante interno de electrones en cualquier etapa anterior a la etapa c), siendo un donante interno de electrones no ftálico y estando el proceso

60 caracterizado por que la etapa de lavado e) comprende al menos tres etapas de lavado en cualquier orden siendo

- 65 (i) una etapa de lavado con $TiCl_4$ que contenga un donante interno no ftálico
- (ii) al menos una etapa de lavado con un disolvente de hidrocarburo aromático que contenga un donante interno no ftálico y
- (iii) de una a tres etapas adicionales de lavado con un hidrocarburo alifático o aromático, de modo que la cantidad

total de donante interno no ftálico añadida a la etapa de lavado e) se sitúa en el intervalo del 10 al 60 % en peso de la cantidad total de donante interno no ftálico utilizada en las etapas de preparación del catalizador a) a e), y de modo que para (i) el $TiCl_4$ y el donante interno no ftálico opcionalmente se ponen en precontacto, sea

- 5 (i₁) a 60-90 °C durante un tiempo de precontacto en el intervalo de 5 minutos a 2 horas o
(i₂) a 20-50 °C durante un tiempo de precontacto en el intervalo de 5 minutos a 5 días, en donde el donante interno utilizado en la etapa de lavado e) es el mismo que el donante interno utilizado en las etapas a) o b),

o caracterizado por que

- 10 la etapa de lavado e) comprende al menos tres etapas de lavado en cualquier orden siendo

(i) una etapa de lavado con $TiCl_4$ que contenga un donante interno no ftálico

(ii) al menos una etapa de lavado con disolvente de hidrocarburo aromático, opcionalmente con un donante interno no ftálico y

- 15 (iii) de una a tres etapas adicionales de lavado con un hidrocarburo alifático o aromático, de modo que la cantidad total de donante interno no ftálico añadida a la etapa de lavado e) se sitúa en el intervalo del 10 al 60 % en peso de la cantidad total de donante interno no ftálico utilizada en las etapas de preparación del catalizador a) a e), y de modo que para (i) el $TiCl_4$ y el donante interno no ftálico se ponen en precontacto, sea

- 20 (i₁) a 60-90 °C durante un tiempo de precontacto en el intervalo de 5 minutos a 2 horas o

(i₂) a 20-50 °C durante un tiempo de precontacto en el intervalo de 5 minutos a 5 días

en donde el donante interno utilizado en la etapa de lavado e) es el mismo que el donante interno utilizado en las etapas a) o b).

- 25 Además, el objetivo de la presente invención es preparar un componente catalizador con una cantidad óptima de donante, es decir, con una cantidad reducida de donante y seguir obteniendo un catalizador con las propiedades deseadas, especialmente que tengan una alta actividad y que den lugar a un polímero con las propiedades deseadas, como la disminución de XS.

- 30 Las realizaciones preferidas se describen en las reivindicaciones dependientes y en la siguiente descripción. Además, la presente invención proporciona los componentes catalizadores obtenibles de acuerdo con el proceso de la presente invención y además el uso de los componentes catalizadores en la polimerización de olefinas.

La invención se describirá a continuación con más detalle, con referencia a las realizaciones particulares preferidas.

- 35 Lo esencial en todas las realizaciones es que el catalizador sólido puede prepararse mediante el método de emulsión-solidificación sin necesidad de utilizar compuestos de ftalato y dando lugar a partículas de catalizador con el rendimiento y la composición química deseados.

Un componente catalizador en forma de partículas sólidas preparado por el método de la invención y con la composición química, morfología y/o tamaño de partícula y/o distribución del tamaño de partícula deseados y con una alta actividad es adecuado para su uso en la polimerización de olefinas, en particular para la polimerización del propileno. Así, los polímeros producidos no tienen ftalatos procedentes de los catalizadores. Según el efecto réplica, las partículas de polímero producidas utilizando el catalizador de la invención tienen las propiedades morfológicas deseadas, también.

- 45 La preparación del catalizador de la invención se basa en el método de emulsión-solidificación, método en el que no se necesitan materiales portadores externos separados, como sílice o $MgCl_2$, para obtener partículas sólidas de catalizador. En la presente solicitud, las expresiones emulsión y sistema bifásico líquido/líquido significan lo mismo y son intercambiables entre sí.

- 50 Los procedimientos adecuados para las etapas a) a d) y la etapa f) son en principio conocidos en el estado de la técnica y se describen, por ejemplo, en el documento WO 2012/007430, WO 2013/098149 y WO 2013/098138, EP2610271, EP 2610270 y EP2610272.

- 55 Además, a continuación se describen algunas realizaciones de estas etapas:

Con relación a la etapa a)

Para proporcionar una solución de un compuesto alcoxi metálico del grupo 2 son posibles 4 formas diferentes:

- 60 a₁) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o
- 65 a₂) una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y una mezcla alcohólica del alcohol monohídrico (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₃) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto alcoxi del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

5 a₄) proporcionar una solución del compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 de fórmula $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ o mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $M(OR_1)_nX_{2-n'}$ y $M(OR_2)_mX_{2-m'}$, donde M es metal del Grupo 2, X es halógeno, R₁ y R₂ son grupos alquilo diferentes de átomos de carbono C₂ a C₁₆ y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, a condición de que tanto n como m $\neq 0$, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$;

10 En una realización preferida, en la etapa a) se usa la solución de a₂) o a₃), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx), especialmente la solución de a₂).

Preferentemente, el metal del Grupo 2 es magnesio.

15 Los compuestos alcoxi de magnesio como se definieron anteriormente pueden prepararse in situ en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el alcohol o alcoholes como se describió anteriormente, o dichos compuestos alcoxi de magnesio pueden prepararse separadamente como compuestos alcoxi de magnesio o incluso pueden estar disponibles comercialmente como compuestos alcoxi de magnesio listos y usarse como tales en el proceso de preparación del catalizador de la invención.

20 Ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son los monoéteres de glicol. Son alcoholes (A) preferidos los monoéteres de glicol C₂ a C₄, en donde los restos éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Son ejemplos preferidos 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxietanol, 2-hexiloxietanol y 1,3-propilenglicol-monobutil éter, y 3-butoxi-2-propanol, prefiriéndose particularmente 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 1,3-propilenglicol-monobutil éter y 3-butoxi-2-propanol.

25 Son alcoholes monohídricos ilustrativos (B) los de fórmula ROH, siendo R un resto alquilo C₂-C₁₆ de cadena lineal o ramificada, preferentemente C₄ a C₁₀, más preferentemente un resto alquilo C₆ a C₈. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

30 Preferentemente, una mezcla de compuestos alcoxi de Mg (Ax) y (Bx) o la mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, se utiliza y se emplea en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 10:1 a 1:10, más preferentemente de 6:1 a 1:6, más preferentemente de 4,1 a 1:4.

35 El compuesto alcoxi de magnesio puede ser un producto de reacción de alcoholes, como se ha definido anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de dialquilmagnesios, alcóxidos de alquilmagnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoximagnesio y haluros de alquilmagnesio.

40 Además, dialcóxidos de magnesio, diarilóxidos de magnesio, ariloxihaluros de magnesio, arilóxidos de magnesio y arilóxidos de alquilmagnesio, pueden usarse. Los grupos alquilo pueden ser un alquilo C₁-C₂₀ similar o diferente, preferentemente alquilo C₂-C₁₀. Compuestos típicos de alquil-alcoximagnesio, cuando se usan, son butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octilmagnesio y octóxido de octilmagnesio. Preferentemente se usan los dialquilmagnesios. Los dialquilmagnesios más preferidos son butiloctilmagnesio o butiletilmagnesio.

45 También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además de con el alcohol (A) y el alcohol (B) también con un alcohol polihídrico (C) de fórmula R''(OH)_m para obtener dichos compuestos de alóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferidos, si se usan, son alcoholes, en donde R'' es un resto hidrocarburo de cadena lineal, cíclico o ramificado C₂ a C₁₀, y m es un número entero de 2 a 6.

50 Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a) se seleccionan por lo tanto entre el grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloximagnesios, haluros de alquinoximagnesio, haluros de ariloximagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, alcóxidos de arilmagnesio y arilóxidos de alquilmagnesio. Además puede usarse una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

55 Los disolventes que se emplearán para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre cadenas lineales aromáticas y alifáticas, hidrocarburos ramificados y cíclicos con 5 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 5 a 12 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno, cumeno, xilol, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Se prefieren particularmente hexanos y pentanos.

60 La reacción para la preparación del compuesto alcoxi de magnesio se puede llevar a cabo a una temperatura de 40 °C a 70 °C. La temperatura más adecuada se selecciona según el compuesto de Mg y el alcohol o alcoholes usados.

Con relación a las etapas b) y c)

65 En la etapa b), la solución de la etapa a) se añade normalmente al al menos un compuesto de metal de transición a una temperatura inferior, como de -10 a menos de 50 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura normalmente se mantiene de -10 a menos de 40 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Las

gotículas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición catalítica activa.

El compuesto de un metal de transición utilizado en el presente método de preparación del catalizador es preferentemente un compuesto de un metal del grupo 4 al grupo 6.

5 Preferentemente, el metal de transición es un metal del grupo 4.

10 El metal del grupo 4 es preferentemente el titanio. El compuesto de un metal de transición que va a reaccionar con el compuesto alcoxi metálico del grupo 2 es preferentemente un haluro, preferentemente haluro del grupo 4, más preferentemente tetrahaluro de titanio. El equivalente al tetrahaluro de titanio es la combinación de un haluro de titanio alcoxilado 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. Por tanto, el compuesto de metal de transición más preferido es el $TiCl_4$.

15 Es posible proporcionar el compuesto de metal de transición en la etapa (b) como una solución en un medio de reacción líquido orgánico. El medio de reacción líquido orgánico, donde dicho compuesto de metal de transición, especialmente el $TiCl_4$, puede ser disuelto, puede ser el mismo que el medio de reacción líquido orgánico utilizado en la etapa a) o puede ser diferente, prefiriéndose este último.

20 Preferentemente, el medio de reacción líquido orgánico para el compuesto de metal de transición es un hidrocarburo C_5 a C_{10} , más preferentemente de un alcano C_6 a C_{10} , como el heptano, octano o nonano, o cualquier mezcla de ellos.

25 En el método de emulsión, el sistema bifásico líquido-líquido puede formarse mediante agitación simple y opcionalmente añadiendo uno o más disolventes y aditivos (adicionales), tales como el agente minimizador de turbulencias (TMA) y/o los agentes emulsionantes y/o estabilizadores de emulsión, como tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilizar la emulsión. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Se prefieren en particular (met)acrilatos C_{12} a C_{20} no ramificados tales como polimetacrilato de hexadecilo y polimetacrilato de octadecilo y mezclas de los mismos. El agente minimizador de turbulencias (TMA), si se usa, se selecciona preferentemente entre polímeros de α -olefina de monómeros de α -olefina con 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o polidodeceno o mezclas de los mismos. Mucho más preferentemente es polideceno.

Con relación a la etapa d)

35 La solidificación (etapa c) de las gotículas se realiza adecuadamente calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150 °C, preferentemente de 80 a 110 °C.

Con relación a la etapa f)

40 Finalmente, se recupera el componente catalizador lavado. Para aislar las partículas solidificadas se deja que la mezcla de reacción se asiente y las partículas sólidas se recuperan de esta mezcla de reacción, por ejemplo, por sifonaje o por una unidad de filtrado en flujo. El catalizador recuperado puede secarse adicionalmente, como por evaporación o lavado con nitrógeno, o puede convertirse en un líquido aceitoso sin ninguna etapa de secado.

Con relación al donante interno

45 El donante interno usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención se selecciona preferentemente entre (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Son donantes especialmente preferidos los diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, 50 ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualesquier derivados y/o mezclas de los mismos. Son ejemplos preferidos, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, lo más preferentemente citraconatos.

Con relación a la etapa e)

55 Después de la solidificación (etapa d), las partículas sólidas del catalizador se lavan según la invención.

La etapa de lavado (e) comprende al menos tres etapas de lavado en cualquier orden siendo

- 60 (i) una etapa de lavado con $TiCl_4$ que contenga un donante interno no ftálico
 (ii) al menos una etapa de lavado con disolvente de hidrocarburo aromático, opcionalmente con un donante interno no ftálico y
 (iii) de una a tres etapas más de lavado con un hidrocarburo alifático o aromático

65 Como se ha indicado anteriormente, como soluciones de lavado se utiliza $TiCl_4$, hidrocarburos aromáticos y alifáticos. El hidrocarburo aromático más adecuado es el tolueno y los hidrocarburos alifáticos más adecuados son los seleccionados entre el pentano y el heptano.

Según la presente invención, la cantidad total de donante interno necesaria para la preparación del componente catalizador no se añade en su totalidad a ninguna de las etapas a) o b), pero una parte de la cantidad total se añade a las soluciones de lavado en la etapa e).

5 El donante interno utilizado en la etapa de lavado e) es el mismo que el donante interno utilizado en las etapas a) o b).

10 La cantidad de donante añadida a la etapa de lavado e) depende de la variante de adición de donante elegida y, por tanto, puede variar del 10 al 60 % en peso de la cantidad total de donante utilizada en las etapas de preparación del catalizador a) a e).

Variante 1:

15 Así, según la presente invención, parte de la cantidad total de donante interno se añade al menos en la etapa de lavado con TiCl_4 .

20 Si el donante interno se añade sólo en la etapa de lavado con TiCl_4 , la cantidad de donante interno añadida está preferentemente en el intervalo del 10 al 20 % en peso de la cantidad total de donante utilizada en las etapas de preparación del catalizador a) a e).

En esta Variante, la etapa de lavado con TiCl_4 va seguida de al menos una etapa de lavado con tolueno (sin donante interno) y de al menos una etapa de lavado con un hidrocarburo seleccionado entre heptano y pentano.

25 *Variante 2:*

Si se pretende añadir más % en peso de la cantidad total de donante a las etapas de lavado, se prefiere que la adición del donante se divida en 2 o 3 etapas de lavado.

30 En esta Variante 2 la cantidad añadida de donante puede ser del 35 al 60 % en peso, preferentemente del 40 al 55 % en peso de la cantidad total de donante utilizada en las etapas de preparación del catalizador a) a e).

35 Según esta variante el donante interno no sólo se añade al lavado de TiCl_4 , sino también a al menos una etapa de lavado con tolueno, que se realiza antes o después del lavado con TiCl_4 .

Variante 2-1:

40 Es posible, por ejemplo, que primero se realice una etapa de lavado con tolueno, de modo que la solución de lavado contiene también una cierta cantidad de donante interno, que va seguida después de la etapa de lavado con TiCl_4 /donante interno (con o sin precontacto, como se describe a continuación). Esta etapa va seguida de una etapa de lavado con tolueno (sin donante interno) y de una o dos etapas más de lavado con un hidrocarburo seleccionado entre el heptano y el pentano.

45 En este caso, la división del donante interno (% en peso/% en peso) en las etapas de lavado puede variar de 0,5:2 a 2:0,5 y es preferentemente 1:1.

Variante 2-2:

50 Además, es posible que primero se realice una etapa de lavado con tolueno, de modo que la solución de lavado contiene una determinada cantidad de donante interno, en segundo lugar, se realiza la etapa de lavado de TiCl_4 /donante interno (con o sin precontacto, como se describe a continuación), que va seguida después de una nueva etapa de lavado con tolueno, de modo que la solución de lavado contiene también una cierta cantidad de donante interno.

55 Esta etapa va seguida de una o dos etapas más de lavado con un hidrocarburo seleccionado entre el heptano y el pentano.

La cantidad de donante añadida a cada una de estas tres etapas puede ser igual para cada etapa, pero también puede variar entre las etapas.

60 Por ejemplo, la división de donantes internos (en % en peso) entre el 1^{er}, el 2^o y el 3^{er} lavado puede ser 1/1/1 o 1,5/1/1,5 o 1/1/2 o similar.

65 La división del donante entre las etapas de lavado permite disminuir la cantidad total del compuesto donante en la síntesis sin afectar negativamente a la actividad o propiedades del catalizador.

Además, las propiedades del polímero parecen ser aún mejores cuando se utilizan las mismas cantidades de donante que en el lavado único y se dividen entre las etapas de lavado.

5 Así, con el procedimiento especial de lavado según la invención es posible preparar un componente catalizador con una cantidad óptima de donante, es decir, con una cantidad reducida de donante y seguir obteniendo un catalizador con las propiedades deseadas, especialmente que tengan una alta actividad y que den lugar a un polímero con las propiedades deseadas, como la disminución de XS.

10 Para la etapa de lavado con $TiCl_4$ para todas las variantes, el $TiCl_4$ puede añadirse primero a las partículas de catalizador que se van a lavar y luego añadirse el donante interno.

Sin embargo, se prefiere que primero el $TiCl_4$ y el donante interno se pongan en precontacto durante algún tiempo y a continuación se añadan a las partículas de catalizador que se van a lavar.

15 El tiempo de precontacto depende de la temperatura de precontacto.

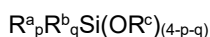
Si el precontacto se produce a temperaturas cercanas a la temperatura de la etapa de lavado, es decir, a una temperatura de 60 a 90 °C, entonces el tiempo de precontacto está preferentemente en el intervalo de 5 minutos hasta 2 horas, preferentemente de 5 minutos a 1,5 horas y más preferentemente de 5 minutos a 1,0 hora.

20 Si el precontacto se produce a una temperatura inferior a la de la etapa de lavado, es decir, a una temperatura de 20 a 50 °C, el tiempo de precontacto puede ser mayor, como hasta varios días, es decir, de 5 minutos a 5 días, preferentemente de 5 minutos a 4 días y más preferentemente de 5 minutos a 3 días.

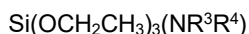
25 El catalizador de Ziegler-Natta finalmente obtenido se presenta deseablemente en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño de partícula promedio de 5 a 200 μm , preferentemente de 10 a 100. Las partículas son compactas con porosidad baja y tienen un área superficial inferior a 20 g/m^2 , más preferentemente inferior a 10 g/m^2 . Normalmente, la cantidad de Ti es del 1 al 6 % en peso, de Mg del 8 al 20 % en peso y de donante del 10 al 40 % en peso de la composición de catalizador.

30 El catalizador Ziegler-Natta se utiliza preferentemente en un proceso de polimerización en asociación con un cocatalizador de alquilaluminio y donante(s) externo(s).

35 Por lo tanto, como componente adicional en un proceso de polimerización, está presente un donante externo. Los donantes externos adecuados incluyen determinados silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y combinaciones de éstos. Se prefiere especialmente el uso de un silano. Se prefiere mucho el uso de silanos de fórmula general



40 en donde R^a , R^b y R^c indican un radical hidrocarburo, en particular, un grupo alquilo o cicloalquilo, y en donde p y q son números que varían de 0 a 3, siendo su suma $p + q$ igual a o menor que 3. R^a , R^b y R^c se pueden elegir independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos específicos de tales silanos son (*tert*-butil) $_2Si(OCH_3)_2$, (ciclohexil)(metil) $Si(OCH_3)_2$, (fenil) $_2Si(OCH_3)_2$ y (ciclopentil) $_2Si(OCH_3)_2$, o de fórmula general



45 en donde R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

50 R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Se prefiere en particular que R^3 y R^4 se seleccionen independientemente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, iso-propilo, isobutilo, iso-pentilo, *tert*-butilo, *tert*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente, tanto R^1 como R^2 son iguales, aún más preferentemente, tanto R^3 como R^4 son un grupo etilo.

60 Los donantes externos (ED) especialmente preferidos son el donante pentildimetoxisilano (donante D) o el donante ciclohexilmetildimetoxisilano (donante C)

65 Además del componente catalizador de Ziegler-Natta y el donante externo (DE) se puede usar un cocatalizador. El cocatalizador es preferentemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, un organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, del tipo alquil aluminio, haluro de aluminio o un compuesto de haluro de alquilaluminio. Por consiguiente, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio,

como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquilaluminio o dicloruro de alquilaluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

5 Preferentemente, la relación entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (DE) [Co/DE] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (MT) [Co/MT] deben elegirse cuidadosamente.

Por consiguiente,

10 (a) la relación molar entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (ED) [Co/ED] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferentemente, está en el intervalo de 5 a 35, más preferentemente, está en el intervalo de 5 a 25; y opcionalmente

(b) la relación molar del cocatalizador (Co) respecto al compuesto de titanio (TC) [Co/TC] debe estar en el intervalo de más de 80 a 500, preferentemente, está en el intervalo de 100 a 350, incluso más preferentemente en el intervalo de 120 a 300.

15 Así, el proceso según la invención proporciona una forma más eficaz de producir el componente catalizador.

Gracias al procedimiento de lavado más eficaz, es posible preparar el componente catalizador con la composición química deseada y con mayores rendimientos, lo que hace que el proceso sea además más rentable.

20 Además, los componentes catalizadores preparados según la presente invención, especialmente lavados según la presente invención producen catalizadores con una actividad mejorada y una menor sensibilidad al hidrógeno en un proceso de polimerización, especialmente en la preparación del polipropileno, más preferentemente en un proceso de polimerización destinado a obtener polímeros de bajo MFR.

25 Además, el polipropileno producido con un catalizador que comprende los componentes catalizadores preparados según la invención muestra también propiedades mejoradas, como un valor de XS bajo.

30 Por lo tanto, es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar componentes catalizadores en forma de partículas sólidas mediante un proceso como el descrito anteriormente y el uso de los mismos para la preparación de un sistema de catalizador que sea adecuado en los procesos de polimerización de olefinas.

35 Por lo tanto, otra realización de la presente invención es un catalizador de polimerización de olefinas que comprende partículas del componente catalizador obtenidas por el proceso descrito anteriormente y un cocatalizador, preferentemente un cocatalizador de alquil aluminio y un donante de electrones externo, y su uso en un proceso de polimerización.

40 El catalizador según la invención es adecuado para su uso en la polimerización de olefinas, como el etileno o el propileno, en particular para la polimerización del propileno, opcionalmente con otros comonómeros seleccionados entre los monómeros C₂-C₁₂, preferentemente monómeros C₂-C₆.

45 Los procesos de polimerización, donde los componentes catalizadores de la invención son útiles comprenden al menos una etapa de polimerización, donde la polimerización se realiza normalmente en solución, suspensión, en masa o fase gaseosa.

50 Por consiguiente, la al menos una etapa de polimerización se lleva a cabo preferentemente en un reactor de suspensión que puede ser cualquier reactor de tanque agitado continuo o simple o reactor de bucle que funcione en masa o suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60 % (p/p) de monómero. De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferentemente un reactor de bucle (LR) (en masa).

55 Normalmente, el proceso de polimerización comprende etapas de polimerización adicionales o reactores. En una realización particular, el proceso contiene al menos una zona de reactor en masa y al menos una zona de reactor en fase gaseosa, cada zona comprende al menos un reactor y todos los reactores están dispuestos en cascada. En una realización particularmente preferida, el proceso de polimerización para polimerizar olefinas, en particular el propileno, opcionalmente con comonómeros, como el etileno u otras alfa-olefinas, comprende al menos un reactor en masa y al menos un reactor en fase gaseosa dispuestos en ese orden. En algunos procesos preferidos el proceso comprende un reactor en masa y al menos dos, por ejemplo, dos o tres reactores de fase gaseosa. En este tipo de procesos se prefiere el uso de una temperatura de polimerización más alta (60 °C o superior, preferentemente 70 °C o superior, incluso 80 °C o superior) en algunos o en todos los reactores de la cascada de reactores, para lograr algunas propiedades específicas en los polímeros.

60 El proceso puede comprender además prerreactores y postreactores. Los prerreactores comprenden normalmente reactores de depolimerización.

65 Un proceso de múltiples etapas preferente es un proceso de "fase gaseosa en bucle", tal como el desarrollado por

Borealis (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

5 Un proceso de fase en suspensión-gaseosa adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

PARTE EXPERIMENTAL

MÉTODOS

10 **Índice de fluidez** MFR ISO 1133; 230 °C/2,16 kg de carga

Análisis ICP (Al, Mg, Ti)

15 Se realizó el análisis elemental de un catalizador tomando una muestra sólida de masa, M, enfriando sobre hielo seco. Se diluyeron las muestras hasta un volumen conocido, V, por disolución en ácido nítrico (HNO₃, 65 %, 5 % de V) y agua recién desionizada (DI) (5 % de V). La solución se diluyó adicionalmente con agua DI hasta el volumen final, V, y se dejó estabilizar durante dos horas.

20 Se realizó el análisis a temperatura ambiente usando un Espectrómetro de Emisión Óptica (ICP-OES) Thermo Elemental iCAP 6300 de plasma acoplado inductivamente que se calibró con un blanco (una solución de HNO₃ al 5 %) y patrones de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, Mg y Ti en soluciones de HNO₃ al 5 %.

25 Inmediatamente antes del análisis la calibración se "recalibra" usando el blanco y 100 ppm de Al, se realiza una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, Mg y Ti en una solución de HNO₃ al 5 % en agua DI) para confirmar la recalibración. La muestra QC también se desarrolla después de cada 5ª muestra y al final de un conjunto analítico programado.

30 Se controló el contenido de Mg usando 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 estaba entre 0-10 ppm (calibrada solo a 100 ppm) y mediante la línea de 396,152 nm para las concentraciones de Al superiores a 10 ppm.

35 Los valores informados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas a partir de la misma muestra y se relacionaron de nuevo con el catalizador original introduciendo la masa original de muestra y el volumen de dilución en el software.

Análisis de donantes mediante cromatografía de gases GC

40 Se realizó el análisis de donantes de un catalizador tomando una muestra sólida de masa, M, se añadió aproximadamente 2 ml de disolvente, diclorometano. A continuación, se añadió al vial aproximadamente 1 ml de agua desionizada. Finalmente, se añadió una masa conocida, N, de un patrón interno, nonano. A continuación, la mezcla se sonicó durante 15 minutos, para asegurar la disolución completa.

45 Tras la sonicación, se deja que la muestra se asiente en dos fases y se extrae una alícuota de la fase orgánica, a continuación, se filtra a través de un filtro de nailon de 0,45 µm en un vial adecuado para el instrumento de cromatografía de gases.

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

55 Los resultados se calculan de la siguiente manera.

$$\text{Componente (\% en peso)} = \frac{10 A_x * F * N}{A_y * F_{std} * M} * 100$$

donde:

60 Ax = área del componente

F = factor del componente
 N = masa del patrón interno (nonano), mg
 Ay = área del patrón interno (nonano)
 Fisd = factor del patrón interno (nonano)
 M = masa de la muestra, mg

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

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

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

$\% \text{ de XS} = (100 \times \text{ml} \times v0) / (m0 \times v1)$
 m0 = es la cantidad inicial de polímero (g)
 ml = peso del residuo (g)
 v0 = es el volumen inicial (ml)
 v1 = es el volumen de la muestra analizada (ml)

EJEMPLOS:

Productos químicos usados:

2-etil-hexanol - n.º CAS 104-76-7
 monoéter butílico de propilenglicol - n.º CAS 5131-66-8, proporcionado por Sigma-Aldrich
 citraconato de bis(2-etilhexilo) - n.º CAS 1354569-12-2
 Necadd 447 - proporcionado por M-I SWACO
 Viscoplex 1-254 - proporcionado por RohMax Additives GmbH
 cloruro de dietilo y aluminio - n.º CAS 96-10-6, proporcionado por Witco

a) Preparación del catalizador

Se añadieron 50 ml de 2-etilhexanol y 23,5 ml de monoéter butílico de propilenglicol (en una relación molar 2/1) a un reactor de 300 ml. A continuación, se añadieron lentamente 200 ml de una solución al 20 % en tolueno de BOMAG (butiletilmagnesio) proporcionada por Crompton GmbH a la mezcla de alcohol bien agitada. Durante la adición, la temperatura se mantuvo por debajo de 30 °C. Después de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60 °C y se continuó mezclando a esta temperatura durante 60 minutos. Finalmente, después de enfriar a temperatura ambiente, el alcóxido de Mg obtenido se transfirió a frascos para ser almacenado.

Se mezclaron 40,1 g de alcóxido de Mg preparado anteriormente con 5,9 ml de citraconato de bis(2-etilhexilo) durante 5 min. Tras mezclar, el complejo de Mg obtenido se utilizó inmediatamente en la preparación del componente catalizador.

Se introdujeron 6,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 50 ml equipado con un agitador mecánico a 25 °C. La velocidad de mezcla se ajustó a 300 rpm. Se añadieron 11,2 ml del complejo de Mg preparado anteriormente en 30 minutos, manteniendo la temperatura a 25 °C. Se añadieron 1,0 ml de Viscoplex 1-254 y 1,0 ml de una solución de tolueno con 2 mg de Necadd 447. A continuación, se añadieron 8,0 ml de heptano para formar una emulsión. Se continuó mezclando durante 30 minutos a 25 °C. A continuación, la temperatura del reactor se elevó a 90 °C en 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos más a 90 °C. Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 15 minutos a 80 °C.

El material sólido (suspensión de catalizador) se lavó 4 veces: Los lavados se realizaron a 80 °C con agitación durante 30 minutos a 300 rpm. Después de detener la agitación, se dejó reposar la mezcla de reacción durante 20-30 minutos y se siguió por sifonaje.

a-1) Ejemplo comparativo 1:

Lavado 1: El lavado se realizó con una mezcla de 10 ml de TiCl₄ y 1,3 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo)), de modo que primero se añadió TiCl₄ a la suspensión de catalizador, seguido del donante
Lavado 2: El lavado se realizó con 33 ml de tolueno.
Lavado 3: El lavado se realizó con 20 ml de heptano.
Lavado 4: El lavado se realizó con 20 ml de heptano.

Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 10 minutos disminuyendo la

temperatura a 70 °C con el posterior sifonaje, y seguido de burbujeo de N₂ durante 20 minutos para producir un polvo sensible al aire.

a-2) Ejemplo comparativo 2:

- 5 *Lavado 1:* El lavado se realizó con una mezcla de 10 ml de TiCl₄ y 1,3 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo)), de modo que primero se puso en precontacto el TiCl₄ con el donante durante 5 horas a 80 °C y a continuación se añadió a la suspensión de catalizador.
 10 *Lavado 2:* El lavado se realizó con 33 ml de tolueno.
Lavado 3: El lavado se realizó con 20 ml de heptano.
Lavado 4: El lavado se realizó con 20 ml de heptano.

Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 10 minutos disminuyendo la temperatura a 70 °C con el posterior sifonaje, y seguido de burbujeo de N₂ durante 20 minutos para producir un polvo sensible al aire.

a-3) Ejemplo de la invención 1:

- 20 *Lavado 1:* El lavado se realizó con una mezcla de 10 ml de TiCl₄ y 1,3 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo)), de modo que primero se puso en precontacto el TiCl₄ con el donante durante 30 minutos a temperatura ambiente y a continuación se añadió a la suspensión de catalizador.
Lavado 2: El lavado se realizó con 33 ml de tolueno.
 Lavado 3: El lavado se realizó con 20 ml de heptano.
 25 *Lavado 4:* El lavado se realizó con 20 ml de heptano.

Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 10 minutos disminuyendo la temperatura a 70 °C con el posterior sifonaje, y seguido de burbujeo de N₂ durante 20 minutos para producir un polvo sensible al aire.

30 a-4) Ejemplo de la invención 2:

- Lavado 1:* El lavado se realizó con una mezcla de 10 ml de TiCl₄ y 1,3 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo)), de modo que primero se puso en precontacto el TiCl₄ con el donante durante 2 días a temperatura ambiente y a continuación se añadió a la suspensión de catalizador.
 35 *Lavado 2:* El lavado se realizó con 33 ml de tolueno.
 Lavado 3: El lavado se realizó con 20 ml de heptano.
Lavado 4: El lavado se realizó con 20 ml de heptano.

40 Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 10 minutos disminuyendo la temperatura a 70 °C con el posterior sifonaje, y seguido de burbujeo de N₂ durante 20 minutos para producir un polvo sensible al aire.

La tabla 1 muestra la composición química de los componentes catalizadores preparados según a-1) a a-4)

45

Tabla 1:

Ejemplo	Ti [% en peso]	Mg [% en peso]	Donante [% en peso]
CE1	3,92	13,1	24,8
CE2	2,37	14,4	14,1
IE1	3,02	13,8	25,3
IE2	2,89	13,1	24,6

b) Preparación del catalizador

50 Se añadieron 50 ml de 2-etilhexanol y 23,5 ml de monoéter butílico de propilenglicol (en una relación molar 2/1) a un reactor de 300 ml. A continuación, se añadieron lentamente 200 ml de una solución al 20 % en tolueno de BOMAG (butiletilmagnesio) proporcionada por Crompton GmbH a la mezcla de alcohol bien agitada. Durante la adición, la temperatura se mantuvo por debajo de 30 °C. Después de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60 °C y se continuó mezclando a esta temperatura durante 60 minutos. Finalmente, después de enfriar a temperatura ambiente, el alcóxido de Mg obtenido se transfirió a frascos para ser almacenado.

55

Se mezclaron 26,5 g de alcóxido de Mg preparado anteriormente con 4,0 ml de citraconato de bis(2-etilhexilo) durante 5 min. Tras mezclar, el complejo de Mg obtenido se utilizó inmediatamente en la preparación del componente catalizador.

Se introdujeron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 50 ml equipado con un agitador mecánico a 25 °C. La velocidad de mezcla se ajustó a 170 rpm. Se añadió el complejo de Mg preparado anteriormente en 30 minutos, manteniendo la temperatura a 25 °C. Se añadieron 3,0 ml de Viscoplex 1-254 y 1,0 ml de una solución de tolueno con 2 mg de Necadd 447. A continuación, se añadieron 24,0 ml de heptano para formar una emulsión. Se continuó mezclando durante 30 minutos a 25 °C. A continuación, la temperatura del reactor se elevó a 90 °C en 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos más a 90 °C. Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 15 minutos a 80 °C.

El material sólido se lavó 5 veces: Los lavados se realizaron a 80 °C con agitación durante 30 minutos a 170 rpm. Después de detener la agitación, se dejó reposar la mezcla de reacción durante 20-30 minutos y se siguió por sifonaje.

b-1) Ejemplo comparativo 3

Lavado 1: El lavado se realizó con 100 ml de tolueno.

Lavado 2: El lavado se realizó con una mezcla de 30 ml de $TiCl_4$ y 4 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo))

Lavado 3: El lavado se realizó con 100 ml de tolueno.

Lavado 4: El lavado se realizó con 60 ml de heptano.

Lavado 5: El lavado se realizó con 60 ml de heptano.

Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 10 minutos disminuyendo la temperatura a 70 °C con el posterior sifonaje, y seguido de burbujeo de N_2 durante 20 minutos para producir un polvo sensible al aire.

b-2) Ejemplo de la invención 3

Lavado 1: El lavado se realizó con una mezcla de 100 ml de tolueno y 1 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo))

Lavado 2: El lavado se realizó con una mezcla de 30 ml de $TiCl_4$ y 1 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo))

Lavado 3: El lavado se realizó con una mezcla de 100 ml de tolueno y 1 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo))

Lavado 4: El lavado se realizó con 60 ml de heptano.

Lavado 5: El lavado se realizó con 60 ml de heptano.

Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 10 minutos disminuyendo la temperatura a 70 °C con el posterior sifonaje, y seguido de burbujeo de N_2 durante 20 minutos para producir un polvo sensible al aire.

b-3) Ejemplo de la invención 4

Lavado 1: El lavado se realizó con una mezcla de 100 ml de tolueno y 1 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo))

Lavado 2: El lavado se realizó con una mezcla de 30 ml de $TiCl_4$ y 1 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo))

Lavado 3: El lavado se realizó con una mezcla de 100 ml de tolueno y 2 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo))

Lavado 4: El lavado se realizó con 60 ml de heptano.

Lavado 5: El lavado se realizó con 60 ml de heptano.

Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 10 minutos disminuyendo la temperatura a 70 °C con el posterior sifonaje, y seguido de burbujeo de N_2 durante 20 minutos para producir un polvo sensible al aire.

b-4) Ejemplo de la invención 5

Lavado 1: El lavado se realizó con una mezcla de 100 ml de tolueno y 1,5 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo))

Lavado 2: El lavado se realizó con una mezcla de 30 ml de $TiCl_4$ y 1 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo))

Lavado 3: El lavado se realizó con una mezcla de 100 ml de tolueno y 1,5 ml de donante (citraconato de bis(2-etilhexilo))

Lavado 4: El lavado se realizó con 60 ml de heptano. *Lavado 5:* El lavado se realizó con 60 ml de heptano.

Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 10 minutos disminuyendo la temperatura a 70 °C con el posterior sifonaje, y seguido de burbujeo de N_2 durante 20 minutos para producir un polvo sensible al aire.

La tabla 2 muestra la composición química de los componentes catalizadores preparados según b-1) a b-4)

Tabla 2:

Ejemplo	Ti [% en peso]	Mg [% en peso]	Donante [% en peso]	Rendimiento [g]
CE3	2,87	13,7	25,8	1,9
IE3	2,39	13,4	27,0	2,5
IE4	3,23	13,1	28,2	2,1
IE5	2,55	14,3	29,5	3,0

Como puede verse en la Tabla 2, el componente catalizador lavado según la invención se obtiene en rendimientos más altos que el ejemplo comparativo CE3

5

Polimerización

Polimerización con catalizadores preparados según el procedimiento a-1) a a-4) y preparados según el procedimiento b-1) a b-4)

10

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

Aproximadamente 0,9 ml de trietilaluminio (TEA) (de Witco, utilizado tal como se recibió) como cocatalizador, se mezclaron aprox. 0,13 ml de dicitlopentilo dimetoxisilano (donante D) (de Wacker, secado con tamices moleculares) como donante externo y 30 ml de n-pentano y se dejaron reaccionar durante 5 minutos. La mitad de la mezcla se añadió al reactor de polimerización y la otra mitad se mezcló con aproximadamente 20 mg de un catalizador. Tras 5 minutos adicionales, se añadió al reactor la mezcla de catalizador/TEA/donante/n-pentano. La relación Al/Ti fue de 250 mol/mol y la relación Al/DCDS fue de 10 mol/mol. Se introdujeron en el reactor 200 mmol de hidrógeno y 1400 g de propileno y se elevó la temperatura en unos 15 minutos hasta la temperatura de polimerización (80 °C). El tiempo de polimerización tras alcanzar la temperatura de polimerización fue de 60 minutos, después de lo cual el polímero formado se sacó del reactor.

15

20

La actividad del catalizador, así como el MFR y el XS del polímero se muestran en las tablas 3 y 4.

25

Tabla 3: Ejemplos CE1, CE2, IE1 y IE2

Ejemplo	Actividad [kg de PP/g de Cat*h]	MFR	SX
CE1	28,55	11	1,4
CE2	21,29	16	1,9
IE1	44,73	11	1,4
IE2	45,82	11	1,6

Como puede verse en la Tabla 3, los catalizadores que comprenden los componentes catalizadores lavados según la invención (a-3 y a-4) tienen una actividad claramente superior.

30

Tabla 4: Ejemplos CE3, IE3, IE4 y IE5

Ejemplo	Actividad [kg de PP/g de Cat*h]	MFR	SX
CE3	41,3	11	1,4
IE3	41,7	9,9	1,3
IE4	42,5	8,5	1,1
IE5	45,4	11	1,3

Como puede verse en la Tabla 4 los polímeros producidos con los catalizadores obtenidos con el proceso de la invención (b-2, b-3 y b-4) muestran propiedades mejoradas, es decir, menor XS y MFR. También la actividad se incrementa con el proceso de la invención.

35

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar un componente catalizador de polimerización de olefinas en partículas en forma de partículas sólidas mediante el método de emulsión/solidificación, que comprende las etapas de:

- a) proporcionar una solución de un compuesto alcoxi metálico del grupo 2,
- b) añadir dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto de un metal de transición de los Grupos 4 a 6 y producir una emulsión, cuya fase dispersa contiene más del 50 % en moles del metal del grupo 2,
- c) agitar la emulsión para mantener las gotículas de dicha fase dispersa dentro de un intervalo de tamaño promedio de 5 a 200 μm ,
- d) solidificar dichas gotículas de la fase dispersa;
- e) lavar dichas partículas solidificadas,
- f) recuperar las partículas solidificadas del componente catalizador de polimerización de olefinas,

en donde se añade un donante interno de electrones en cualquier etapa anterior a la etapa c) y siendo un donante interno de electrones no ftálico y estando el proceso **caracterizado por que**

la etapa de lavado e) comprende al menos tres etapas de lavado en cualquier orden siendo

- (i) una etapa de lavado con TiCl_4 que contenga un donante interno no ftálico
- (ii) al menos una etapa de lavado con un disolvente de hidrocarburo aromático que contenga un donante interno no ftálico y
- (iii) de una a tres etapas más de lavado con un hidrocarburo alifático o aromático

de modo que la cantidad total de donante interno no ftálico añadida a la etapa de lavado e) está en el intervalo del 10 al 60 % en peso de la cantidad total de donante interno no ftálico utilizada en las etapas de preparación del catalizador a) a e) y de modo que para i) el TiCl_4 y el donante interno no ftálico se ponen en precontacto opcionalmente bien ii) a de 60 a 90 °C durante un tiempo de precontacto en el intervalo de 5 minutos a 2 horas o (i₂) a 20-50 °C durante un tiempo de precontacto en el intervalo de 5 minutos a 5 días,

en donde el donante interno utilizado en la etapa de lavado e) es el mismo que el donante interno utilizado en las etapas a) o b),

o caracterizado por que

la etapa de lavado e) comprende al menos tres etapas de lavado en cualquier orden siendo

- (i) una etapa de lavado con TiCl_4 que contenga un donante interno no ftálico
- (ii) al menos una etapa de lavado con disolvente de hidrocarburo aromático, opcionalmente con un donante interno no ftálico y
- (iii) de una a tres etapas más de lavado con un hidrocarburo alifático o aromático

de modo que la cantidad total de donante interno no ftálico añadida a la etapa de lavado e) está en el intervalo del 10 al 60 % en peso de la cantidad total de donante interno no ftálico utilizada en las etapas de preparación del catalizador a) a e) y de modo que para i) el TiCl_4 y el donante interno no ftálico se ponen en precontacto bien (i₁) a de 60 a 90 °C durante un tiempo de precontacto en el intervalo de 5 minutos a 2 horas o (i₂) a 20-50 °C durante un tiempo de precontacto en el intervalo de 5 minutos a 5 días

en donde el donante interno utilizado en la etapa de lavado e) es el mismo que el donante interno utilizado en las etapas a) o b).

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el suministro de una solución de un compuesto alcoxi metálico del grupo 2 puede hacerse ya sea al

a₁) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₂) ser una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax') el producto de reacción de un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y una mezcla alcohólica del alcohol monohídrico (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₃) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto alcoxi del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₄) proporcionar una solución del compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 de fórmula $\text{M}(\text{OR}_1)_n(\text{OR}_2)_m\text{X}_{2-n-m}$ o una mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $\text{M}(\text{OR}_1)_{n'}\text{X}_{2-n'}$ y $\text{M}(\text{OR}_2)_m\text{X}_{2-m}$, donde M es un metal del Grupo 2, X es un halógeno, R₁ y R₂ son grupos alquilo diferentes de átomos de carbono C₂ a C₁₆ y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, a condición de que tanto n como m \neq 0, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde en la etapa a) se proporciona una solución de a-2).

4. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el alcohol (A) es un monoéter de glicol C₂ a C₄, en donde el resto éter comprende de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono.
5. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el alcohol (B) es de fórmula ROH, siendo R un resto alquilo C₂-C₁₆ de cadena lineal o ramificada.
6. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en donde dicho metal del grupo 2 es el magnesio.
7. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en donde dicho metal de transición es un metal del grupo 4 al grupo 6, preferentemente Ti.
8. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en donde dicho donante de electrones interno no ftálico se selecciona entre los malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualesquier derivados y/o mezclas de los mismos.
9. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en donde en la etapa de lavado e) el hidrocarburo aromático es tolueno y el hidrocarburo alifático se selecciona entre heptano y pentano.
10. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en donde en la etapa de lavado e) se añade un donante interno no ftálico solo en la etapa de lavado con TiCl₄ (i), de modo que la cantidad de donante interno no ftálico añadida se encuentra preferentemente en el intervalo del 10 al 20 % en peso de la cantidad total de donante interno no ftálico utilizado en las etapas de preparación del catalizador a) a e).
11. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior 1 a 9, en donde en la etapa de lavado e) la adición del donante interno no ftálico se divide en 2 a 3 etapas de lavado, de modo que la cantidad añadida de donante puede ser del 35 al 60 % en peso de la cantidad total de donante utilizada en las etapas de preparación del catalizador a) a e), y
- (1) de modo que primero se realiza una etapa de lavado con tolueno, y la solución de lavado contiene una cierta cantidad de donante interno, que es seguida a continuación por la etapa de lavado TiCl₄/donante interno(i), que es seguida a continuación de una etapa adicional de lavado con tolueno sin donante interno, y una a dos etapas más de lavado con un hidrocarburo seleccionado entre heptano y pentano o
- (2) de modo que primero se realiza una etapa de lavado con tolueno, y la solución de lavado contiene una cierta cantidad de donante interno, en segundo lugar se realiza la etapa de lavado de TiCl₄/donante interno, que va seguida después de una etapa adicional de lavado con tolueno, donde la solución de lavado contiene también una cierta cantidad de donante interno, seguido de una o dos etapas más de lavado con un hidrocarburo seleccionado entre el heptano y el pentano.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la cantidad de donante interno añadida en (1) puede dividirse en una relación (% en peso/% en peso) de 0,5:2 a 2:0,5, y preferentemente de 1:1 y la cantidad de donante interno añadida en (2) puede ser igual para cada una de las tres etapas, pero también puede variar entre las etapas, tal como 1/1/1 o 1,5/1/1,5 o 1/1/2.
13. Partículas del componente catalizador obtenidas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Un catalizador de polimerización de olefinas que comprende partículas del componente catalizador que se puede obtener por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o partículas del componente catalizador de la reivindicación 13 y un cocatalizador, preferentemente un cocatalizador de alquil aluminio y opcionalmente un donante de electrones externo.
15. Un proceso de polimerización para producir polímeros de olefinas en donde el etileno o el propileno, opcionalmente con comonómeros, seleccionados de monómeros C₂ a C₁₂ se polimerizan en presencia del catalizador de la reivindicación 14.