



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 376**

51 Int. Cl.:  
**C08F 10/06** (2006.01)  
**C08F 4/654** (2006.01)  
**C08F 4/651** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01115001 .8**  
86 Fecha de presentación : **20.06.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1270610**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2003**

54 Título: **Preparación de componente catalizador para la polimerización de olefinas.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.02.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.02.2007**

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**  
**P.O. Box 330**  
**06010 Porvoo, FI**

72 Inventor/es: **Leinonen, Timo y**  
**Denifl, Peter**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 265 376 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 componente catalizador para la polimerización de olefinas.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un componente catalizador en partículas para la polimerización de olefinas, en particular uno que comprende magnesio, un compuesto de un metal de transición y un donante de electrones. La invención también se refiere al uso de tal componente catalizador para la polimerización de olefinas.

10 **Antecedentes de la invención**

Los procedimientos para la preparación de un componente catalizador de ese tipo - tal como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 00/08073 y 00/08074 - habitualmente incluyen una etapa en la que un componente de magnesio-donante de electrones metálico del Gp IVB se recupera por precipitación de la solución, típicamente poniendo en contacto la solución con una gran cantidad de un hidrocarburo alifático. Sin embargo, tal precipitación produce un producto de reacción tipo alquitrán de baja actividad catalítica, que tiene que lavarse varias veces para disminuir la cantidad de complejo de metal del Gp IVB inactivo. También se han usado hidrocarburos aromáticos, para la precipitación, pero producen un precipitado muy finamente fraccionado que se deposita difícilmente. Todavía peor, es difícil llevar a cabo dicha precipitación de forma controlada y reproducible, produciendo una morfología del producto insatisfactoria. Además, pueden producirse concentraciones variables y bajas de constituyentes del catalizador tales como cloruro butílico, como consecuencia de la eliminación por evaporación previa a la precipitación del disolvente alifático.

**Descripción de la invención**

25 Los presentes inventores han ideado una técnica para recuperar tal componente la solución, que evita la insatisfactoria precipitación que se practicaba previamente y produce una morfología mejorada del producto y una composición del producto consistente.

De acuerdo con la presente invención un procedimiento para producir un componente catalizador para la polimerización de olefinas en forma de partículas que tienen un intervalo de tamaños predeterminado, comprende: preparar una solución de un complejo de un metal del Gp IIA y un donante de electrones haciendo reaccionar un compuesto de dicho metal con dicho donante de electrones o un precursor del mismo en un medio de reacción de líquido orgánico; hacer reaccionar dicho complejo, en solución, con un compuesto de un metal de transición produciendo una fase oleosa más densa que contiene más del 50% molar de un metal del Gp IIA en dicho complejo y una fase oleosa no miscible con él; de manera preferente sorber dicho aceite más denso en un vehículo que tiene un tamaño medio de partícula de 10 a 200  $\mu\text{m}$  y un volumen de los espacios vacíos de 0,5 a 4 ml/g; calentar el vehículo que contiene dicho aceite sorbido, solidificando dicho aceite sorbido; y recuperar, lavar y secar el vehículo caliente obteniendo dicho componente catalizador.

40 El compuesto de un metal de transición es preferiblemente un compuesto de un metal del grupo IV. El metal del grupo IV es preferiblemente titanio, y su compuesto a reaccionar con el complejo de un Gp IIA es preferiblemente un haluro. En una realización adicional de la invención, un compuesto de un metal de transición que se usa en el procedimiento puede contener también ligandos orgánicos, que se usan típicamente en el campo que se conocen como catalizadores de sitio único. En una realización todavía adicional de la invención, un compuesto de un metal de transición también puede seleccionarse de los metales del grupo VIB de los metales del grupo VIB, Cu, Fe, Co, Ni y/o Pd. El complejo del metal del grupo IIA es preferiblemente un complejo de magnesio. La invención por lo tanto se describirá en relación a una realización preferida del procedimiento: en concreto un procedimiento para la preparación de un catalizador de tipo Ziegler-Natta.

50 Esta realización preferida de la invención es un procedimiento para producir catalizadores del tipo de Ziegler-Natta, en forma de partículas que tienen un rango de tamaños predeterminado, que comprende: preparar una solución de complejo de magnesio haciendo reaccionar un compuesto de alcoximagnesio y un donante de electrones o precursor del mismo en un medio de reacción de líquido aromático  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ ; hacer reaccionar dicho complejo de magnesio con un compuesto de al menos un metal del Gp IVB de valencia IV a una temperatura superior a  $10^\circ\text{C}$  e inferior a  $60^\circ\text{C}$ , produciendo una fase dispersa en aceite más densa, insoluble en  $\text{TiCl}_4$ /tolueno que tiene una relación molar entre el metal del Gp IVB y Mg de 0,1 a 10 y un aceite no miscible en ella que tiene una relación molar entre el metal del Gp IVB y Mg de 10 a 100, más preferiblemente 20 a 80, más preferiblemente 45 a 75; sorber dicho aceite más denso en un vehículo que tiene un tamaño medio de partícula de 10 a 200  $\mu\text{m}$  y un volumen de los espacios vacíos de 0,5 a 4 ml/g; calentar el vehículo que contiene dicho aceite sorbido, y recuperar, lavar y secar el vehículo obteniendo dicho componente catalizador.

65 Las dos fases oleosas producidas por reacción entre el complejo de Mg y el componente metal del Gp IVB por lo tanto pueden distinguirse la una de la otra por el hecho de que, si se pone en contacto el aceite más denso con una solución de tetracloruro de titanio en tolueno no se disolverá en ella. Una solución adecuada para establecer este criterio sería una que tuviera una relación molar entre Ti y tolueno de 0,1 a 0,3. También pueden distinguirse por el hecho de la gran preponderancia del Mg proporcionado (en forma de complejo) para la reacción con el compuesto de metal del Gp IVB está presente en la fase oleosa más densa, tal como revela la comparación de las relaciones molares respectivas entre el metal del Gp IVB y Mg.

## ES 2 265 376 T3

De hecho, por lo tanto, virtualmente todo el producto de la reacción del complejo de Mg con el metal del Gp IVB - que es el precursor del componente catalizador final - se convierte en la fase oleosa más densa, y progresa por las etapas de procesamiento posteriores hasta una forma particulada seca final. La fase más ligera, no miscible con ella, que todavía contiene una cantidad útil de metal del Gp IVB, puede volverse a procesar para recuperar ese metal.

La producción de un producto de reacción de dos fases, en lugar de una sola fase (como en la práctica anterior) se fomenta mediante la reacción entre dicho complejo, preferiblemente un complejo de magnesio, y dicho compuesto de metal de transición, preferiblemente un compuesto de metal del Gp IVB, a temperatura baja, específicamente de 10 a 60°C, preferiblemente superior a 30°C e inferior a 50°C.

El vehículo puede estar presente durante la reacción, añadirse a la mezcla de reacción bien de forma independiente, o en forma de suspensión en una de las soluciones de reactivos. De forma alternativa, puede añadirse después de que se haya completado la reacción. Cuando está presente durante la reacción, puede no ser observarse la separación de las fases, ya que el aceite más denso será sorbido por el vehículo mientras se forma.

Dado que el producto de la reacción entre el complejo de Mg y el metal del Gp IVB ocupa el volumen de los espacios vacíos interno del vehículo, la morfología del componente catalizador obtenido finalmente es la misma que la del vehículo mismo. Por lo tanto, la morfología del componente catalizador se determina fácilmente, mediante la selección apropiada del vehículo. Esta morfología se conserva durante el calentamiento para solidificar el aceite sorbido, y por supuesto durante las etapas finales de lavado y secado. Por el contrario, es difícil hasta el punto de ser imposible lograr tal morfología a través de la precipitación, por la incapacidad fundamental de controlar la nucleación y crecimiento, y el gran número de variables que afectan a estos eventos.

El donante de electrones es preferiblemente un éster del ácido carboxílico aromático, prefiriéndose particularmente ftalato de dioctilo. Puede formarse *in situ* mediante reacción de un precursor de cloruro del ácido carboxílico aromático con un alcohol y/o diol C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>. El medio de reacción líquido preferiblemente comprende tolueno.

El metal del Gp IVB es típicamente titanio, y ventajosamente se usa en forma del haluro. Preferiblemente se hace reaccionar con el complejo de magnesio a una temperatura de 20 a 30°C. El vehículo puede comprender un óxido inorgánico refractario, una sal o un polímero orgánico que tenga un punto de reblandecimiento superior a 150°C. Ejemplos de materiales favoritos incluyen sílice, cloruro de magnesio y resina de poliestireno reticulada.

El procedimiento ventajosamente se realiza con una relación molar entre el metal del Gp IVB y Mg del aceite más denso de 2 a 4 y, del aceite no miscible con él de 55 a 65. El vehículo puede añadirse al producto de la reacción entre dicho complejo de Mg y dicho compuesto de metal del Gp IVB, aunque en un procedimiento igual de favorito, se añade al compuesto de metal del Gp IVB antes de la reacción del mismo con el complejo de Mg. Típicamente la relación molar entre el Mg del aceite más denso y el Mg del aceite no miscible con él es  $\leq 0,1$ .

El vehículo que contiene el aceite sorbido se calienta a una temperatura de 70-150°C para solidificar ese aceite, preferiblemente a 90-110°C. La preparación del complejo de magnesio se realiza adecuadamente a una temperatura de 20 a 80°C, prefiriéndose temperaturas de 50 a 70°C.

El componente catalizador obtenido está, al igual que el vehículo, en forma de partículas que tienen un intervalo de tamaño medio de 10 a 200  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, al menos 50% en volumen de las partículas tienen un intervalo de tamaño de 20 a 50  $\mu\text{m}$ .

Antes de la reacción con el compuesto del Gp IVB, puede añadirse un agente tensioactivo a la solución del complejo de magnesio para fomentar la separación de las fases del producto, siendo triestearato de sorbitán un material adecuado. Además, el complejo de magnesio y el compuesto de un metal del Gp IV con valencia IV pueden hacerse reaccionar en presencia de un donante de electrones adicional.

La invención además comprende un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende un componente catalizador preparado tal como se indica anteriormente, asociado a un cocatalizador de alquilaluminio; y el uso de tal catalizador para la polimerización de  $\alpha$ -olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>.

Los reactivos pueden añadirse al medio de reacción aromático en cualquier orden. Sin embargo se prefiere que, en una primera etapa, el compuesto de alcoximagnesio se haga reaccionar con un precursor de haluro del ácido carboxílico del donante de electrones formando un intermedio que después reacciona con el diol; y en una segunda etapa el producto obtenido se hace reaccionar además con el metal del Gp IVB. El compuesto de magnesio preferiblemente contiene de 1 a 20 átomos de carbono por grupo alcoxi y el ácido carboxílico debería contener al menos 8 átomos de carbono.

La reacción del compuesto de magnesio, el haluro del ácido carboxílico y el alcohol polihídrico progresa satisfactoriamente a temperaturas en el intervalo de 20 a 80°C, preferiblemente 50 a 70°C. El producto de esa reacción, el "complejo de Mg", sin embargo, se hace reaccionar con el compuesto de metal del Gp IVB a una temperatura inferior, al contrario que en la práctica anterior, para provocar la formación de un producto de dos fases.

## ES 2 265 376 T3

El uso del medio aromático para la preparación del complejo de Mg contribuye a una morfología del producto consistente y una mayor densidad aparente. La densidad aparente y la morfología del catalizador están correlacionadas con la densidad aparente y la morfología del producto - por el denominado "efecto de replicación".

5 Además, la técnica que se adopta en el nuevo régimen de la invención es inherentemente más precisa que la empleada anteriormente, y así contribuye adicionalmente a la consistencia del producto, así como a reducir drásticamente el volumen del disolvente a manejar y mejora así la economía del procedimiento.

10 El medio de reacción de líquido aromático que se usa como disolvente en la reacción preferiblemente se selecciona de hidrocarburos tales como bencenos sustituidos o no sustituidos, preferiblemente de bencenos alquilados, más preferiblemente de tolueno y los xilenos, y lo más preferiblemente es tolueno.

15 El producto en partículas que se recupera se lava al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces, lo más preferiblemente al menos tres veces con un hidrocarburo, que preferiblemente se selecciona de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, preferiblemente con tolueno, en particular con tolueno caliente (por ejemplo 90°C). Ventajosamente se realiza un lavado adicional con heptano, lo más preferiblemente con heptano caliente (por ejemplo 90°C), y todavía un lavado adicional con pentano. Una etapa de lavado típicamente incluye varias subetapas. Una secuencia de lavado favorita es, por ejemplo, un lavado con tolueno a 90°C, dos lavados con heptano a 90°C y uno o dos lavados con pentano a temperatura ambiente.

20 El lavado puede optimizarse proporcionando un catalizador con propiedades novedosas y deseables. Finalmente, el un componente catalizador lavado se seca, tal como por evaporación o flujo rápido de nitrógeno.

25 La relación molar entre dicho medio aromático y magnesio es preferiblemente inferior a 10, por ejemplo de 4 a 10, preferiblemente de 5 a 9 y lo más preferiblemente de 6 a 8.

30 Es preferible que los productos intermedios, así como el producto final del procedimiento sean compuestos diferentes, con una composición esencialmente estequiométrica. A menudo son complejos. Un complejo es, de acuerdo con Römpps Chemie-Lexicon, 7ª Edición, Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart, 1973, página 1831, "un nombre derivado de *compuestos de orden superior*, que se origina por la combinación de *moléculas*, - al contrario que los compuestos de primer orden, en cuya creación participan átomos".

35 El grupo del compuesto de alcoximagnesio, preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, complejos de un dihaluro de magnesio y un alcohol, y complejos de un dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio. Puede ser un producto de reacción de un alcohol y un compuesto de magnesio que se selecciona del grupo que consiste en dialquilmagnesios, alcóxidos de alquilmagnesios, haluros de alquilmagnesios y dihaluros de magnesio. Puede seleccionarse además del grupo que consiste en dialquioximagnesios, diariloximagnesios, haluros de alquioximagnesios, haluros de ariloximagnesios, alcóxidos de alquilmagnesios, alcóxidos de arilmagnesios y arilóxidos de alquilmagnesios.

40 El dialcóxido de magnesio puede ser el producto de reacción de un dihaluro de magnesio tal como un dicloruro de magnesio o un dialquilmagnesio de la fórmula  $R_2Mg$ , en la que cada una de las dos R es un alquilo  $C_1-C_{20}$  similar o diferente, preferiblemente un alquilo  $C_1-C_{10}$  similar o diferente. Alquilmagnesios típicos son etilbutilmagnesio, dibutilmagnesio, dipropilmagnesio, propilbutilmagnesio, dipentilmagnesio, butilpentilmagnesio, butiloctilmagnesio y dioctilmagnesio. Lo más preferiblemente, una R de la fórmula  $R_2Mg$  es un grupo butilo y la otra R es un grupo octilo, es decir, el compuesto de dialquilmagnesio es butiloctilmagnesio.

45 Los compuestos de alquil-alcóximagnesio típicos  $RMgOR$ , cuando se usan, son butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octilmagnesio y octóxido de octilmagnesio.

50 Dialquilmagnesio, alcóxido de alquilmagnesio o dihaluro de magnesio, pueden reaccionar con un alcohol polihídrico  $R'(OH)_m$  o una mezcla del mismo con un alcohol monohídrico  $R'OH$ . El uso de un alcohol polihídrico  $R'(OH)_m$  mejora la morfología del componente catalizador comparado con el uso de un alcohol monohídrico solo.

55 Alcoholes polihídricos  $C_2$  a  $C_{16}$  típicos pueden ser de cadena lineal o ramificados e incluyen etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, y trioles tales como glicerol, trimetilol propano y pentaeritritol. El alcohol polihídrico puede seleccionarse basándose en la actividad y morfología que proporciona al componente catalizador. Por ejemplo puede obtenerse un tamaño de las partículas mayor y una distribución más amplia del tamaño de las partículas usando etilenglicol.

60 El medio de reacción aromático también puede contener un alcohol monohídrico, que puede ser de cadena lineal o ramificada. Alcoholes monohídricos  $C_1-C_{20}$  típicos, son metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol sec-amílico, alcohol terc-amílico, dietilcarbinol, alcohol akt-amílico, alcohol sec-isoamílico, carbinol terc-butílico. Alcoholes monohídricos  $C_6-C_{10}$  típicos son hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4-dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, carbinol diisobutílico, 1-decanol y 2,7-dimetil-2-octanol. Alcoholes monohídricos  $>C_{10}$  típicos son n-1-undecanol, n-1-dodecanol, n-1-tridecanol, n-1-tetradecanol, n-1-penta-

## ES 2 265 376 T3

decanol, 1-hexadecanol, n-1-heptadecanol y n-octadecanol. Los alcoholes monohídricos pueden ser insaturados, en tanto en cuanto no actúen como desactivadores del catalizador.

Alcoholes monohídricos preferibles son los de la fórmula  $R'OH$ , en la que  $R'$  es un grupo alquilo  $C_2-C_{16}$ , lo más preferiblemente un grupo alquilo  $C_4-C_{12}$ , en particular 2-etil-1-hexanol.

Preferiblemente, esencialmente todo el éster del ácido carboxílico aromático es un producto de reacción de un haluro de ácido carboxílico, preferiblemente un dihaluro de ácido dicarboxílico, más preferiblemente un dihaluro de diácido  $\alpha,\beta$ -carboxílico insaturado, lo más preferiblemente dicloruro del ácido ftálico, con el alcohol polihídrico.

El compuesto de un compuesto de metal del Gp IVB de valencia IV que contiene un halógeno es preferiblemente un tetrahaluro de titanio. Equivalente al tetrahaluro de titanio es la combinación de un haluro de alcoxítanio y un agente de halogenación para el mismo, que son capaces de formar un tetrahaluro de titanio *in situ*. El haluro más preferido es el cloruro, para zirconio y hafnio así como para titanio.

Las condiciones de la reacción que se usan en el procedimiento que se reivindica pueden variarse dependiendo de los reactivos y agentes que se usen.

Tal como es sabido, la adición de al menos un hidrocarburo halogenado durante el procedimiento puede producir una actividad catalítica más mejorada. Los hidrocarburo halogenados reactivos preferiblemente tienen la fórmula  $R''X''_n$ , en la que  $R''$  es un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  de valencia n, en particular una parafina  $C_1-C_{10}$ ,  $X''$  es un halógeno y n es un número entero de 1 a 4.

Tales hidrocarburos clorados incluyen monoclorometano, diclorometano, triclorometano (cloroformo), tetraclorometano, monocloroetano, (1,1)-dicloroetano, (1,2)-dicloroetano, (1,1,1)-tricloroetano, (1,1,2)-tricloroetano, (1,1,1,2)-tetracloroetano, (1,1,2,2)-tetracloroetano, pentacloroetano, hexacloroetano, (1)-cloropropano, (2)-cloropropano, (1,2)-dicloropropano, (1,3)-dicloropropano, (1,2,3)-tricloropropano, (1)-clorobutano, (2)-clorobutano, cloruro isobutílico, cloruro terc-butílico, (1,4)-diclorobutano, (1)-cloropentano, (1,5)-dicloropentano. Los hidrocarburos clorados también pueden ser insaturados, con la condición de que la insaturación no actúe como inactivadora del catalizador en el componente catalizador final.

En la fórmula anterior,  $R''$  es preferiblemente un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$  mono o bivalente, de forma independiente,  $X''$  es preferiblemente cloro y, de forma independiente, n es preferiblemente 1 ó 2. Compuestos preferidos incluyen cloruro butílico (BuCl), dicloroalcanos tales como (1,4)-diclorobutano, y cloruro terc-butílico. Algunas realizaciones preferidas de la invención se describen, a modo de ilustración, en los Ejemplos siguientes.

### Ejemplo 1

Se preparó una solución de complejo de magnesio añadiendo durante un periodo de 40 minutos, agitando, 110 ml de una solución al 20% en tolueno de BOMAG-A (nombre comercial) a 38,9 ml de 2-etilhexanol que se había enfriado a 5°C en un reactor de cristal de 300 ml. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 15°C. La temperatura se elevó después a 60°C y se mantuvo a ese nivel durante 30 minutos agitando, momento en el cual se había completado la reacción. Después se añadieron 6,4 ml de cloruro de ftaloilo durante un periodo de 11 minutos. El contenido del reactor se agitó a 60°C durante 20 minutos, se añadieron 12,9 ml de 1-clorobutano, y se continuó agitando durante otros 15 minutos a 60°C. La solución de complejo de Mg amarilla estable se enfrió a temperatura ambiente.

Se hicieron reaccionar 19,5 ml de  $TiCl_4$ , 10 ml de n-pentano y 32,0 g de la solución de complejo de Mg preparada anteriormente agitando a 25°C en un reactor de cristal de 300 ml. Después de 5 minutos, se completó la reacción y se había formado una emulsión rojo oscuro. A esta emulsión se añadieron 2,0 g de sílice con tamaño de partícula de 40  $\mu m$  (sílice SYLOPOL 55SJ, Grace) en 2,0 ml de  $TiCl_4$ , y la temperatura de la mezcla se elevó a 90°C durante 30 minutos y se mantuvo a esa temperatura, agitando, durante otros 30 minutos. Después de reposar y sacar los sólidos con sifón, se sometieron a lavado con:

1. 100 ml de tolueno + 5 ml de  $TiCl_4$  a 90°C durante 30 minutos;
2. 60 ml de heptano, a 90°C durante 10 minutos;
3. 60 ml de heptano, a 90°C durante 10 minutos;
4. 60 ml de pentano, a temperatura ambiente durante 5 minutos; y
5. 60 ml de pentano, a temperatura ambiente durante 5 minutos.

Después los sólidos se secaron a 60°C purgando con nitrógeno, proporcionando un polvo sensible al aire amarillo. La distribución del tamaño de las partículas del polvo se muestra en la Figura 1.

## ES 2 265 376 T3

### Ejemplo 2

Se preparó una solución de complejo de magnesio añadiendo durante un periodo de 60 minutos, agitando, 90 ml de una solución al 20% en tolueno de BOMAG-A (nombre comercial) a 31,8 ml de 2-etilhexanol que se había enfriado a 5°C en un reactor de cristal de 300 ml. Durante la adición, el contenido del reactor se mantuvo por debajo de 15°C. La temperatura se elevó después a 60°C y se mantuvo a ese nivel durante 30 minutos agitando, momento en el cual se había completado la reacción. Después se añadieron 4,0 ml de cloruro de 1,2-ftaloilo durante un periodo de 4 minutos. El contenido del reactor se agitó a 60°C durante 90 minutos. Se dejó que la solución de complejo de Mg amarilla estable bajara a temperatura ambiente.

A una suspensión bien agitada de 2,0 g de sílice con un tamaño de las partículas de 20  $\mu\text{m}$  (Crosfield, ES747 JR) en 19,5 ml de  $\text{TiCl}_4$  en un reactor de cristal de 300 ml a 25°C, se añadieron 32 g del complejo de Mg preparado anteriormente, durante un periodo de 1 minuto. La temperatura se aumentó a 90°C durante 30 minutos, y se mantuvo a esa temperatura durante otros 30 minutos, continuando la agitación.

Después se recuperaron los sólidos, se lavaron y secaron tal como en el Ejemplo 1, proporcionando un polvo sensible al aire amarillo. La distribución del tamaño de las partículas del polvo se muestra en la Figura 2.

### Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 2, pero añadiendo el complejo de Mg a la suspensión de  $\text{TiCl}_4$  que se estaba formando a 50°C, después de eso, la temperatura se aumentó a 110°C. La distribución del tamaño de las partículas del producto se muestra en la Figura 3.

La composición de los productos de los Ejemplos 1 a 3 se resume en la tabla siguiente:

TABLA 1

Ejemplo	% de Ti	% de Mg	% de DOP*
1	2,7	7,3	8,04
2	4,1	6,4	15,0
3	5,2	10,4	15,2

\* Ftalato de dioctilo (donante de electrones interno)

### Ejemplos 4, 5 y 6

Los productos de los Ejemplos 1 a 3 se evaluaron como componentes catalizadores en la polimerización de propileno de la forma siguiente.

Se mezclaron 0,9 ml de trietilaluminio (TEA) (cocatalizador), 0,12 ml de cicloheximetildimetoxisilano (CMMS) como donante externo y 30 ml de n-pentano y se dejaron reaccionar durante 5 minutos. La mitad de la mezcla se añadió después a un reactor de polimerización y la otra mitad se mezcló con 20 mg de los componentes que se prepararon en los Ejemplos 1 a 3. Después de otros 5 minutos, se añadió al reactor la mezcla de componente TEA/donante/n-pentano. La relación molar entre Al y Ti del catalizador para la polimerización resultante era de 250 mol/mol y la relación molar entre Al y CMMS era de 10 mol/mol.

La polimerización granel estándar de propileno se realizó en un tanque de reacción de 5 l.

Se introdujeron 70 mmol de hidrógeno y 1400 g de propileno en el reactor y la temperatura se elevó en 15 minutos a la temperatura de polimerización de 70°C. El tiempo de polimerización a 70°C fue de 60 minutos, después de lo cual, el polímero formado se sacó del reactor. El Ejemplo 4 empleó el catalizador que contenía el componente del Ejemplo 1, el Ejemplo 5 el del Ejemplo 2, el Ejemplo 6 el del Ejemplo 3.

Los resultados de las evaluaciones de las polimerizaciones se resumen en la Tabla siguiente, que también presenta los análisis.

# ES 2 265 376 T3

TABLA 2

Ejemplo	Actividad Kg de PP/g de Cat	MFR <sup>1</sup> g/10 m en	XS <sup>2</sup> %	BD <sup>3</sup> g/ml	% de partículas <0,1 mm
4	26,7	5,1	2,2	0,41	0,3
5	26,5	4,4	2,0	0,45	0,2
6	23,2	5,0	2,0	0,42	0,4

<sup>1</sup> ISO 1133, 2,16 kg de carga a 230°C

<sup>2</sup> fracción de producto soluble en xileno a 25°C

<sup>3</sup> densidad aparente del polímero (ASTM D 1895)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 265 376 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un componente catalizador para la polimerización de olefinas en forma de partículas que tiene un intervalo de tamaño predeterminado, que comprende:
  - 5 preparar una solución de un complejo de un metal del Gp IIA y un donante de electrones haciendo reaccionar un compuesto de dicho metal con dicho donante de electrones o un precursor del mismo en un medio de reacción de líquido orgánico;
  - 10 hacer reaccionar dicho complejo, en solución, con al menos un compuesto de un metal de transición produciendo una fase oleosa más densa que contiene más del 50% molar de un metal del Gp IIA y una fase oleosa no miscible con ella;
  - 15 sorber dicho aceite más denso en un vehículo que tiene un tamaño medio de partícula de 10 a 200  $\mu\text{m}$  y un volumen de los espacios vacíos de 0,5 a 4 ml/g;
  - 20 solidificar dicho aceite contenido por dicho vehículo; y recuperar, lavar y secar el vehículo obteniendo dicho componente catalizador.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho metal de transición es un metal del Gp IVB.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho metal del Gp IIA es magnesio.
4. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho medio de líquido orgánico comprende un hidrocarburo aromático  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ .
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho aceite más denso es un aceite insoluble en  $\text{TiCl}_4$ /tolueno que tiene una relación molar entre el metal del Gp IVB y Mg superior a 0,1 e inferior a 10 y dicho aceite no miscible con él tiene una relación molar entre el metal del Gp IVB y Mg de 10 a 100.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la relación molar entre el metal del Gp IVB y Mg de dicho aceite no miscible es 20 a 80.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la relación molar entre el metal del Gp IVB y Mg de dicho aceite no miscible es 45 a 75.
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho complejo y dicho compuesto de metal de transición se hacen reaccionar a una temperatura de 10 a 60°C.
9. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la solidificación de dichas partículas se efectúa mediante calor.
10. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho donante de electrones es un éster del ácido carboxílico aromático.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicho donante de electrones es ftalato de dioctilo.
12. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho donante de electrones se forma *in situ* mediante reacción de un precursor de cloruro del ácido carboxílico aromático con un alcohol y/o diol  $\text{C}_2\text{-C}_{16}$ .
13. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho medio de reacción líquido comprende tolueno.
14. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho metal del Gp IVB es titanio.
15. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho compuesto de un metal del Gp IVB es un haluro.
16. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho complejo de magnesio y compuesto de metal del Gp IVB se hacen reaccionar a una temperatura superior a 20 e inferior a 50°C.
17. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho vehículo comprende un óxido inorgánico refractario, una sal o un polímero orgánico que tiene un punto de reblandecimiento superior a 150°C.

## ES 2 265 376 T3

18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicho vehículo comprende sílice, cloruro de magnesio o resina de poliestireno reticulada.

5 19. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 18, en el que la relación molar entre el metal del Gp IVB y Mg de dicho aceite más denso es 2 a 4 y la del aceite no miscible con él es de 55 a 65.

20. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 19, en el que el vehículo se añade al producto de la reacción entre dicho complejo de Mg y dicho compuesto de metal del Gp IVB.

10 21. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 19, en el que el vehículo se añade a dicho compuesto de metal del Gp IVB antes de la reacción del mismo con dicho complejo de Mg.

15 22. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 21, en el que la relación molar entre el Mg de dicho aceite más denso y el Mg de dicho aceite no miscible con él es  $\leq 0,1$ .

23. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el vehículo que contiene el aceite sorbido se calienta a una temperatura de 70-150°C para solidificar ese aceite.

20 24. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la temperatura a la que se calienta el vehículo es 90-110°C.

25 25. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 24, en el que la preparación del complejo de magnesio se realiza a una temperatura de 20 a 80°C.

26. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25, en el que la preparación del complejo de magnesio es realiza a una temperatura de 50 a 70°C.

30 27. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho componente catalizador obtenido está en forma de partículas que tienen un intervalo de tamaño medio de 10 a 200  $\mu\text{m}$ .

28. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27, en el que al menos el 50% en volumen de las partículas tiene un intervalo de tamaño de 20 a 50  $\mu\text{m}$ .

35 29. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 28 en el que, antes de la reacción con el compuesto del Gp IVB, se añade un agente tensioactivo a la solución del complejo de magnesio.

30. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29, en el que dicho agente tensioactivo es un triestearato de sorbitán.

40 31. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29 o la reivindicación 30, en el que el complejo de magnesio y el compuesto de un metal del Gp IV de valencia IV se hacen reaccionar en presencia de un donante de electrones adicional.

45 32. Un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende un componente catalizador preparado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31 y un cocatalizador de alquilaluminio.

33. Uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 32 para la polimerización de  $\alpha$ -olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>.

50

55

60

65

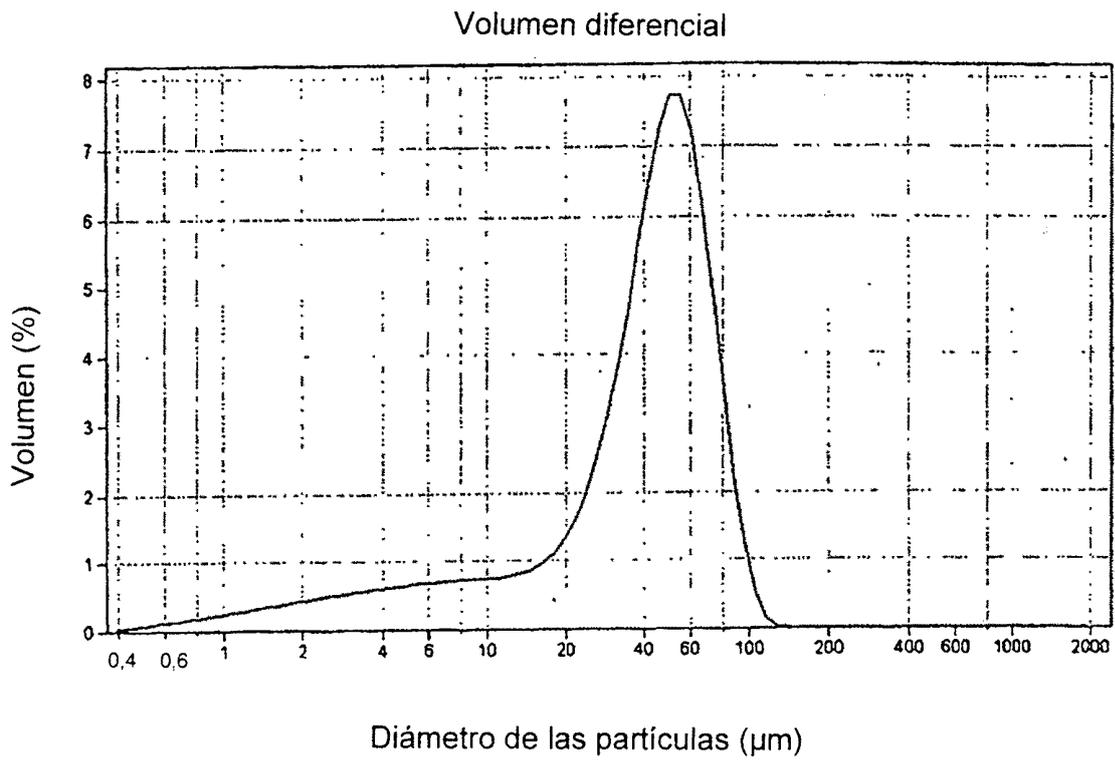


FIGURA 1

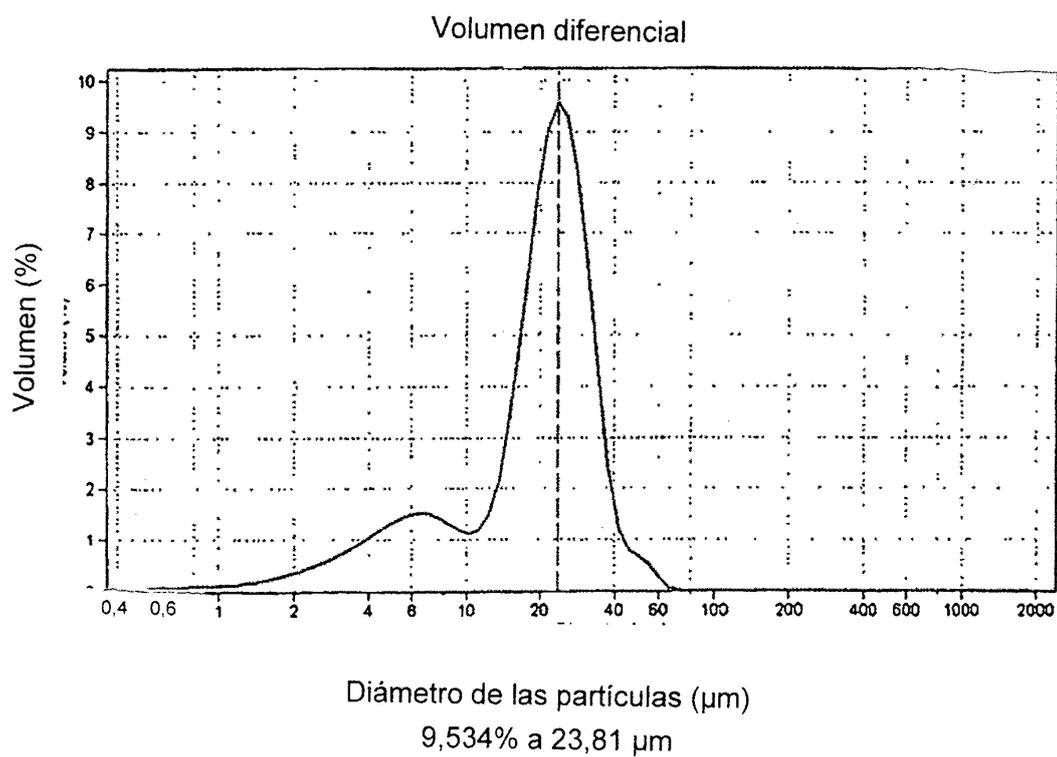


FIGURA 2

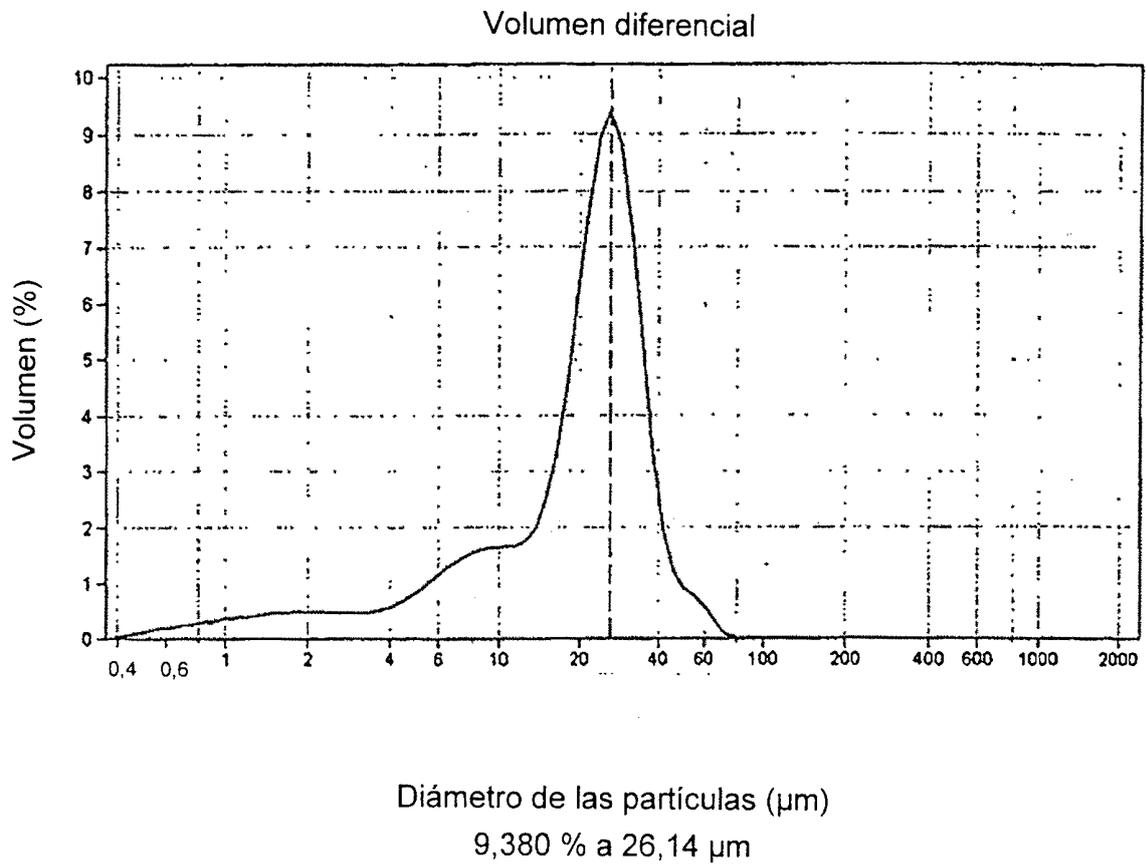


FIGURA 3