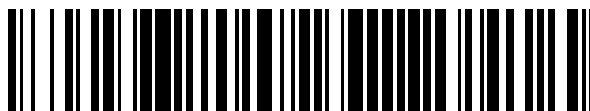


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 577**

51 Int. Cl.:

**C08F 110/06** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 110/14** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

**B01J 35/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2005 E 05028744 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 1803743**

54 Título: **Partículas de catalizador**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.11.2016**

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)  
P.O. BOX 330  
06101 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:

**LEINONEN, TIM y  
DENIFL, PETER**

74 Agente/Representante:

**MILTENYI, Peter**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 588 577 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

### Partículas de catalizador

5 La presente invención se refiere a sistemas de catalizador de polimerización novedosos y únicos que comprenden partículas de catalizador, a un método para preparar los mismos, al uso de las partículas de catalizador de polimerización para reacciones de polimerización y a métodos de control de la morfología de la partícula de catalizador de polimerización.

### Técnica anterior

10 Los sistemas de catalizador comprenden catalizadores, que incluyen uno o más componentes de catalizador y opcionalmente cocatalizadores, donadores externos y eliminadores de veneno o cualquier otro aditivo de catalizador. Los catalizadores que son disoluciones de uno o más componentes de catalizador se conocen en el campo como catalizadores homogéneos. Normalmente, los catalizadores y sistemas de catalizador homogéneos se usan como líquidos en el procedimiento de polimerización. Tales sistemas tienen en general una actividad catalítica satisfactoria, pero su problema ha sido que el polímero así producido tiene una morfología deficiente. Como consecuencia, el funcionamiento de los reactores de gas y suspensión usando un sistema de catalizador homogéneo produjo problemas en la práctica, puesto que por ejemplo puede producirse incrustación biológica del reactor.

20 Se han intentado diversos enfoques con el fin de superar este inconveniente. Por ejemplo, se han sometido catalizadores homogéneos a prepolimerización con el fin de introducir los catalizadores o sistemas de catalizador en forma de partículas de polímero prepolimerizadas que comprenden sitios catalíticamente activos en reacciones de polimerización. Se han realizado otros intentos con el fin de soportar el catalizador homogéneo sobre materiales portadores, tales como métodos de impregnación con disolución sobre materiales de soporte porosos orgánicos e inorgánicos, tales como sílice,  $MgCl_2$  o materiales poliméricos porosos. Tales clases de sistemas de catalizador soportados heterogéneos se usan ampliamente por ejemplo en el campo de las polimerizaciones de olefinas.

25 La solicitud de patente internacional WO 2004/089542, por ejemplo, da a conocer el uso de perlas funcionalizadas porosas de poliestireno con el fin de inmovilizar un catalizador de polimerización a base de hierro.

30 Sin embargo, los catalizadores soportados también presentan inconvenientes. A menudo es difícil obtener una distribución uniforme de los componentes de catalizador dentro del material portador poroso. Además, es posible que los componentes de catalizador se lixivien del soporte, de modo que se produce un comportamiento de polimerización insatisfactorio global del catalizador. Los materiales portadores también pueden presentar además efectos adversos sobre la actividad del catalizador, el comportamiento de polimerización y las propiedades del producto polimérico.

35 El documento WO 2004/111098 A da a conocer un procedimiento para producir catalizador de Ziegler-Natta con alto rendimiento. El documento JP-A-05-163023 da a conocer partículas magnéticas huecas. El documento WO 2006/069733 A1 muestra un catalizador de polimerización y un procedimiento para su producción.

Por consiguiente, existe la necesidad en la técnica de proporcionar modos alternativos y mejorados de emplear catalizadores y sistemas de catalizador heterogéneos para reacciones de polimerización que no adolecen de los inconvenientes tal como se identificó anteriormente.

### Objeto de la presente invención

40 Por consiguiente, la presente invención intenta proporcionar medios novedosos de emplear catalizadores y sistemas de catalizador heterogéneos para reacciones de polimerización. La presente invención tiene como objetivo proporcionar catalizadores de polimerización novedosos así como métodos de preparación de los mismos.

### Breve resumen de la invención

45 Por consiguiente, la presente invención resuelve los objetos explicados de manera resumida anteriormente proporcionando partículas de catalizador de polimerización novedosas tal como se define en la reivindicación 1. Realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes 2 a 10, mientras que la reivindicación 11 define un sistema de catalizador que comprende las partículas de catalizador de la presente invención. La presente invención proporciona además un método de preparación de dichas partículas de catalizador tal como se define en la reivindicación 12. Realizaciones preferidas del método se definen en las reivindicaciones 13 a 20. La presente invención también proporciona el uso de las partículas de catalizador novedosas para reacciones de polimerización tal como se define en la reivindicación 21. Finalmente, la presente invención proporciona un método para controlar la morfología de las partículas de catalizador tal como se explica resumidamente en la reivindicación 22. Realizaciones preferidas de la misma se definen en la reivindicación 23.

Realizaciones adicionales de la presente invención se exponen en la siguiente memoria descriptiva.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra distribuciones de tamaño de partícula para dos ejemplos de partículas de catalizador según la presente invención, en comparación con un ejemplo de referencia. La figura 2 muestra una fotografía de partículas de polipropileno con las partículas de catalizador según la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

5 Tal como se define en la reivindicación 1, la presente invención proporciona un sistema de catalizador que comprende un catalizador en forma de partículas sólidas. Las partículas de catalizador pueden comprender uno o más componentes de catalizador. Estas partículas normalmente son de forma esférica, aunque la presente invención no se limita a una forma esférica. Las partículas sólidas según la presente invención también pueden estar presentes en formas redondas pero no esféricas, tales como partículas alargadas, o pueden ser de tamaño irregular.  
10 Sin embargo, según la presente invención se prefieren partículas que tienen una forma esférica.

Las partículas sólidas según la presente invención muestran además un tamaño de partícula predeterminado, dependiendo en particular del uso final pretendido (tipo de procedimiento de polimerización y producto de polímero deseado que va a obtenerse). Normalmente, las partículas sólidas según la presente invención muestran morfología uniforme y en particular una distribución de tamaño de partícula estrecha. Sin embargo, mediante la presente invención también se prevén distribuciones de tamaño de partícula amplias así como distribuciones de tamaño de partícula multimodales. Sin embargo, normalmente y de manera preferida, las partículas sólidas según la presente invención muestran partículas uniformes y una distribución de tamaño de partícula estrecha.  
15

Las partículas de catalizador sólidas según la presente invención normalmente tienen un intervalo de tamaño promedio de desde 1 hasta 500  $\mu\text{m}$ , por ejemplo de 5 a 500  $\mu\text{m}$ . Realizaciones preferidas de la presente invención son partículas sólidas que tienen un intervalo de tamaño promedio de desde 5 hasta 200  $\mu\text{m}$  o desde 10 hasta 150  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, también pueden obtenerse intervalos de tamaño promedio según la presente invención, tal como de desde 5 hasta 100  $\mu\text{m}$ . Realizaciones alternativas son intervalos de tamaño de partícula promedio más grandes, por ejemplo de desde 20 hasta 250  $\mu\text{m}$ . Estos intervalos de tamaño promedio de las partículas sólidas según la presente invención pueden obtenerse tal como se explica adicionalmente más adelante en relación con el método de preparación de las partículas sólidas.  
20  
25

Con respecto a los tamaños de partícula y a la distribución de tamaño de partícula, la presente invención también prevé además que pueden aislarse fracciones deseadas de tamaño de partícula, por ejemplo mediante procedimientos de tamizado, y que pueden prepararse mezclas de partículas sólidas de diferente intervalo de tamaño promedio o de diferentes distribuciones de tamaño de partícula con el fin de obtener composiciones de partículas sólidas que tienen una distribución de tamaño de partícula, intervalo de tamaño promedio adaptados, etc.  
30

Las partículas de catalizador sólidas según la presente invención se caracterizan además porque muestran un área superficial desde bastante baja hasta muy baja determinada con el método BET conocido comúnmente con gas  $\text{N}_2$  como agente de adsorción de análisis. Normalmente, las partículas de catalizador sólidas tienen un área superficial de 20  $\text{m}^2/\text{g}$  o menos, preferiblemente de 10  $\text{m}^2/\text{g}$  o menos. En algunas realizaciones, las partículas de catalizador sólidas según la presente invención muestran un área superficial por debajo del valor umbral del equipo de prueba convencional para la determinación del área superficial usando el método BET igual que anteriormente, es decir las partículas de catalizador sólidas según la presente invención pueden tener un área superficial de 5  $\text{m}^2/\text{g}$  o menos.  
35

Tal como se define en la reivindicación 1, las partículas de catalizador sólidas según la presente invención se caracterizan además porque los sitios catalíticamente activos se distribuyen por toda la matriz de catalizador de las partículas. Según la presente invención, puede emplearse cualquier tipo de catalizador, en particular catalizadores de polimerización, preferiblemente catalizadores de polimerización adecuados para la polimerización de olefinas. Ejemplos típicos de los mismos, que habitualmente comprenden como componentes de catalizador compuestos de metal de transición, que son realizaciones ilustrativas de la presente invención, son catalizadores de sitio único, tales como catalizadores de sitio único de metaloceno o distintos de metaloceno, así como catalizadores de Ziegler-Natta, incluyendo en particular sistemas a base de titanio y magnesio. Ejemplos adecuados se comentan adicionalmente en lo que sigue y también se dan a conocer en las solicitudes internacionales WO 03/051934, WO 03/000754 y WO 03/000757. Estos documentos se incorporan al presente documento como referencia con respecto a los catalizadores y sistemas de catalizador adecuados que van a emplearse según la presente invención.  
40  
45

A continuación se muestran componentes de catalizador particularmente adecuados:

50 Componentes de catalizador

El término "componente de catalizador" tal como se usa en el presente documento puede incluir, además del compuesto de metal de transición (véase más adelante), también cualquier cocatalizador(es), compuestos de metal de transición adicionales y/o activadores y/o eliminadores de veneno y/o cualquier producto(s) de reacción de un/varios compuesto(s) de transición y un(os) cocatalizador(es). Por tanto, el catalizador puede formarse *in situ* a partir de los componentes de catalizador, por ejemplo en disolución de una manera conocida en la técnica.  
55

También debe entenderse que el catalizador preparado según la invención puede usarse como tal en un procedimiento de polimerización o puede activarse adicionalmente con cocatalizadores o activadores adicionales

para formar el sistema de catalizador activo, que puede comprender además por ejemplo donadores externos, etc. Además, dicho catalizador de la invención puede formar parte de un sistema de catalizador adicional. Estas alternativas están dentro del conocimiento de un experto.

#### Catalizadores de sitio único

- 5 El catalizador comprende, tal como se explicó de manera resumida anteriormente un compuesto de metal de transición. Compuestos adecuados son en particular compuestos organometálicos. El término “un compuesto organometálico de un metal de transición” según la presente invención incluye cualquier compuesto de metaloceno o distinto de metaloceno de un metal de transición que porta al menos un ligando orgánico (coordinación) y que presenta la actividad catalítica solo o junto con un cocatalizador. Los compuestos de metal de transición se conocen bien en la técnica y la presente invención cubre por ejemplo compuestos de metales de los grupos 3 a 10, por ejemplo de los grupos 3 a 7, o 3 a 6, tal como los grupos 4 a 6 de la tabla periódica, (IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1989), así como lantánidos o actínidos.

Por consiguiente, dicho compuesto de metal de organotransición puede tener la siguiente fórmula I:



- 15 en la que M es un metal de transición tal como se definió anteriormente y cada X es independientemente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando sigma, cada L es independientemente un ligando orgánico que se coordina con M, R es un grupo de puente que une dos ligandos L, m es 1, 2 ó 3, n es 0, 1 ó 2, preferiblemente 0 ó 1, q es 1, 2 ó 3, y m+q es igual a la valencia del metal.

- 20 En una definición más preferida, cada L es independientemente (a) un ciclopentadieno sustituido o no sustituido o un derivado mono, bi o multicondensado de un ciclopentadieno que porta opcionalmente sustituyentes adicionales y/o uno o más heteroátomos de anillo de un grupo 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC); o (b) un ligando acíclico  $\eta^1$  a  $\eta^4$  o  $\eta^6$  compuesto de átomos de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica, y en el que el ligando de cadena abierta puede condensarse con uno o dos, preferiblemente dos, anillos aromáticos o no aromáticos y/o portar sustituyentes adicionales; o (c) un ligando sigma cíclico,  $\eta^1$  a  $\eta^4$  o  $\eta^6$ , mono, bi o multidentado compuesto de sistemas de anillos no sustituidos o sustituidos moni, bi o multicíclicos seleccionados de sistemas de anillos aromáticos o no aromáticos o parcialmente saturados, y que contienen átomos de carbono en anillo y opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados de los grupos 15 y 16 de la tabla periódica.

Mediante “ligando sigma” se quiere decir un grupo unido al metal en uno o más sitios a través de un enlace sigma.

- 30 Según una realización preferida, dicho compuesto de metal de organotransición (I) es un grupo de compuestos conocidos como metalocenos. Dichos metalocenos portan al menos un ligando orgánico, generalmente 1, 2 ó 3, por ejemplo 1 ó 2, con unión  $\eta$  al metal, por ejemplo un ligando  $\eta^{2-6}$ , tal como un ligando  $\eta^5$ . Preferiblemente, un metaloceno es un metal de transición de los grupos 4 a 6, de manera adecuada titanoceno, zirconoceno o hafnoceno, que contiene al menos un ligando  $\eta^5$ , que es por ejemplo un ciclopentadienilo opcionalmente sustituido, un indenilo opcionalmente sustituido, un tetrahidroindenilo opcionalmente sustituido o un fluorenilo opcionalmente sustituido.

El compuesto de metaloceno puede tener una fórmula II:



en la que:

- 40 cada Cp es independientemente un ligando de homo o heterociclopentadienilo sustituido o no sustituido y/o condensado, por ejemplo ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido; seleccionándose el uno o más sustituyente(s) opcional(es) preferiblemente de halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo alquilo C1-C20, alquenilo C2-C20, alquinilo C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20 o arilalquilo C7-C20), cicloalquilo C3-C12 que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en el resto cíclico, heteroarilo C6-C20, haloalquilo C1-C20, -SiR<sup>3</sup>, -OSiR<sup>n</sup>, -SR<sup>n</sup>, -PR<sup>2</sup> o -NR<sup>2</sup>, cada R<sup>n</sup> es independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C1-C20, alquenilo C2-C20, alquinilo C2-C20, cicloalquinilo C3-C12 o arilo C6-C20; o por ejemplo en el caso de -NR<sup>2</sup>, los dos sustituyentes R<sup>n</sup> pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que se unen;

- 50 R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo un puente de 1-4 C-átomos y 0-4 heteroátomos, en el que el/los heteroátomo(s) puede(n) ser por ejemplo átomo(s) de Si, Ge y/u O, por lo que los átomos de puente pueden portar independientemente sustituyentes, tales como sustituyentes de alquilo C1-C20, tri(alquil C1-C20)sililo, tri(alquil C1-C20)siloxilo o arilo C6-C20); o un puente de 1-3, por ejemplo uno o dos, heteroátomos, tales como átomo(s) de silicio, germanio y/u oxígeno, por ejemplo -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>, en el que cada R<sup>1</sup> es independientemente alquilo C1-C20, arilo C6-C20 o residuo de tri(alquil C1-C20)sililo, tal como trimetilsililo;

M es un metal de transición de los grupos 4 a 6, tal como el grupo 4, por ejemplo Ti, Zr o Hf, cada X es

independientemente un ligando sigma, tal como H, halógeno, alquilo C1-C20, alcoxilo C1-C20, alqueno C2-C20, alquino C2-C20, cicloalquilo C3-C12, arilo C6-C20, ariloxilo C6-C20, arilalquilo C7-C20, arilalqueno C7-C20, -SR<sup>n</sup>, -PR<sup>n</sup>, -SiR<sup>n</sup>, -OSiR<sup>n</sup> o -NR<sup>n</sup>; cada R<sup>n</sup> es independientemente hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C1-C20, alqueno C2-C20, alquino C2-C20, cicloalquilo C3-C12 o arilo C6-C20; o por ejemplo en el caso de -NR<sup>n</sup>, los dos sustituyentes R<sup>n</sup> pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que se unen;

y cada uno de los restos cíclicos mencionados anteriormente solo o como parte de un resto como sustituyente para Cp, X, R<sup>n</sup> o R<sup>1</sup> puede estar sustituido adicionalmente por ejemplo con alquilo C1-C20 que puede contener átomos de Si y/u O;

10 n es 0, 1 ó 2, por ejemplo 0 ó 1,

m es 1, 2 ó 3, por ejemplo 1 ó 2,

q es 1, 2 ó 3, por ejemplo 2 ó 3, en el que m+q es igual a la valencia de M.

Dichos metalocenos II y su preparación se conocen bien en la técnica.

15 Cp es preferiblemente ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido tal como se definió anteriormente y puede portar además un anillo condensado de 3 a 7 átomos, por ejemplo 4, 5 ó 6, anillo que puede ser aromático o estar parcialmente saturado.

20 En un subgrupo adecuado de los compuestos de fórmula II, cada Cp porta independientemente uno o más sustituyentes seleccionados de alquilo C1-C20, arilo C6-C20, arilalquilo C7-C20 (en el que el anillo de arilo solo o como una parte de un resto adicional puede estar sustituido adicionalmente tal como se indicó anteriormente), -OSiR<sup>n</sup>, en el que R<sup>n</sup> es tal como se indicó anteriormente, preferiblemente alquilo C1-C20; X es H, halógeno, alquilo C1-C20, alcoxilo C1-C20, arilo C6-C20, arilalqueno C7-C20 o -NR<sup>n</sup> tal como se definió anteriormente, por ejemplo -N(alquilo C1-C20)<sub>2</sub>; R es un metileno, etileno o un puente de sililo, por lo que el sililo puede estar sustituido tal como se definió anteriormente, por ejemplo un puente de dimetilsilil=, metilfenilsilil= o trimetilsililmetsilil=; n es 0 ó 1; m es 2 y q es dos.

25 Preferiblemente, R<sup>n</sup> es distinto de hidrógeno.

30 Un subgrupo específico incluye los metalocenos bien conocidos de Zr, Hf y Ti con uno o dos, por ejemplo dos, ligandos η, que pueden estar en puente o no en puente con ligandos de ciclopentadienilo opcionalmente sustituidos con por ejemplo siloxilo, alquilo y/o arilo tal como se definió anteriormente, o con dos ligandos de indenilo en puente o no en puente opcionalmente sustituidos en cualquiera de los restos cíclicos con por ejemplo siloxilo, alquilo y/o arilo tal como se definió anteriormente, por ejemplo en las posiciones 2, 3, 4 y/o 7. Como ejemplos específicos pueden mencionarse por ejemplo dihalogenuros de bis(alquilciclopentadienil)Zr (o Ti o Hf), tales como bis(n-butilciclopentadienil)ZrCb y bis(n-butilciclopentadienil)HfCl<sub>2</sub>, véase por ejemplo el documento EP-A-129 368. Se dan a conocer ejemplos de compuestos en los que el átomo de metal porta un ligando -NR<sup>n</sup>, entre otros, en los documentos WO-A-9856831 y WO-A-0034341. El contenido de los documentos anteriores se incorpora al presente documento como referencia. Se describen metalocenos adicionales por ejemplo en el documento EP-A-260 130. Ejemplos adicionales de metalocenos que pueden usarse también pueden encontrarse por ejemplo a partir de los documentos WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, WO-A-00/34341, EP-A-423 101 y EP-A-537 130 así como en V.C. Gibson *et al.*, en *Angew. Chem. Int. Ed.*, engl., Vol 38, 1999, págs. 428-447, cuyas divulgaciones se incorporan al presente documento como referencia.

40 Alternativamente, en un subgrupo adicional de compuestos de metaloceno, el metal porta un grupo Cp tal como se definió anteriormente y adicionalmente un ligando η<sup>1</sup> o η<sup>2</sup>, en el que dichos ligandos pueden estar o no en puente entre sí. Este subgrupo incluye los denominados "compuestos de escorpionato" (con geometría limitada) en los que el metal está complejo mediante un ligando η<sup>5</sup> en puente con un ligando η<sup>1</sup> o η<sup>2</sup>, preferiblemente un ligando η<sup>1</sup> (por ejemplo unido en sigma), por ejemplo un complejo metálico de un grupo Cp tal como se definió anteriormente, por ejemplo un grupo ciclopentadienilo, que porta, a través de un elemento de puente, un grupo acíclico o cíclico que contiene al menos un heteroátomo, por ejemplo -NR<sup>n</sup> tal como se definió anteriormente. Tales compuestos se describen por ejemplo en el documento WO-A-9613529, cuyo contenido se incorpora al presente documento como referencia.

50 Cualquier residuo de alquilo, alqueno o alquino al que se ha hecho referencia anteriormente solo o como parte de un resto puede ser lineal o ramificado, y contener preferiblemente hasta 9, por ejemplo hasta 6, átomos de carbono. Arilo es preferiblemente fenilo o naftaleno. Halógeno significa F, Cl, Br o I, preferiblemente Cl. Otro subgrupo de los compuestos metálicos de organotransición de fórmula I que pueden usarse en la presente invención se conoce como distintos de metaloceno en los que el metal de transición (preferiblemente un metal de transición de los grupos 4 a 6, de manera adecuada Ti, Zr o Hf) tiene un ligando de coordinación distinto de ligando de ciclopentadienilo.

55 El término "distinto de metaloceno" en el presente documento significa compuestos que no portan ligandos de ciclopentadienilo o derivados condensados de los mismos, sino uno o más ligandos distintos de ciclopentadienilo η o

$\sigma$ , mono, bi o multidentado. Tales ligandos pueden elegirse por ejemplo de (a) ligandos acíclicos  $\eta^1$  a  $\eta^4$  o  $\eta^6$  compuesto de átomos de los grupos 13 a 16 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo un ligando de pentadienilo acíclico en el que la cadena consiste en átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos de los grupos 13 a 16 (IUPAC), y en el que el ligando de cadena abierta puede condensarse con uno o dos, preferiblemente dos anillos aromáticos o no aromáticos y/o portar sustituyentes adicionales (véanse por ejemplo los documentos WO 01 70395, WO 97 10248 y WO 99 41290), o (b) ligandos cíclicos  $\sigma$ ,  $\eta^1$  a  $\eta^4$  o  $\eta^6$ , mono, bi o multidentados compuestos de sistemas de anillo sustituidos o no sustituidos mono, bi o multicíclicos, por ejemplo sistemas de anillos aromáticos o no aromáticos o parcialmente saturados, que contienen átomos de anillo de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados de los grupos 15 y 16 de la tabla periódica (IUPAC) (véase por ejemplo el documento WO 99 10353). Los sistemas de anillos bi o multidentados incluyen sistemas de anillos en puente en los que cada anillo se une a través de un grupo puente, por ejemplo a través de un átomo de los grupos 15 ó 16 de la tabla periódica, por ejemplo N, O o S, al átomo de metal de transición (véase por ejemplo el documento WO 02 060963). Como ejemplos de tales compuestos, están entre otros los complejos de metales de transición con ligandos a base de nitrógeno aromáticos o alifáticos cíclicos o acíclicos, por ejemplo tales como los descritos en las solicitudes anteriores de los solicitantes WO-A-9910353 o en la revisión de V.C. Gibson *et al.*, en *Angew. Chem. Int. Ed.*, engl., Vol 38, 1999, págs. 428-447 o con ligandos a base de oxígeno, tales como complejos metálicos del grupo 4 que portan ligandos de alcóxido alifáticos o aromáticos, cíclicos o acíclicos, bidentados, por ejemplo ligandos bisfenólicos en puente opcionalmente sustituidos (véase entre otros la revisión anterior de Gibson *et al.*). Ejemplos específicos adicionales de ligandos distintos de  $\eta^5$  son amidas, amida-difosfano, amidinato, aminopiridinato, benzamidinato, azacicloalqueno, tal como triazabicicloalqueno, alilo, beta-dicetinato y arilóxido. Las divulgaciones de los documentos anteriores se incorporan al presente documento como referencia. Debe observarse que la diversidad no afecta a la aplicabilidad del procedimiento de la invención, cuyas medidas de conformación de partícula esenciales no se ven afectadas por el contenido particular de las partículas que van a conformarse.

La preparación de metalocenos y compuestos distintos de metalocenos, y los ligandos orgánicos de los mismos, que pueden usarse en la invención está bien documentada en la técnica anterior, y se hace referencia por ejemplo a los documentos citados anteriormente. También están comercialmente disponibles algunos de dichos compuestos. Por tanto, dichos compuestos de metal de transición pueden prepararse según o de manera análoga a los métodos descritos en la bibliografía, por ejemplo preparando primero el resto de ligando orgánico y metalizando dicho ligando orgánico (ligando  $\eta$ ) con un metal de transición. Alternativamente, un ion metálico de un metaloceno existente puede intercambiarse con otro ion metálico a través de transmetalación.

Si se usan varios compuestos de metal de transición diferentes (sistemas de catalizador doble o múltiple mixtos), estos pueden ser cualquier combinación de los compuestos de organometal anteriores o de los compuestos de organometal anteriores con otros compuestos de catalizador (incluyendo sistemas de Ziegler-Natta y óxido de cromo) por ejemplo una combinación de al menos dos o más metalocenos, de un metaloceno y un compuesto distinto de metaloceno, así como de un metaloceno y/o un compuesto distinto de metaloceno con un sistema de catalizador de Ziegler-Natta (que comprende normalmente (véase a continuación) un compuesto de metal de transición y un compuesto de un metal del grupo 2 de la tabla periódica, tal como un compuesto de Mg).

Tal como se estableció anteriormente, el catalizador preparado según la presente invención puede comprender además uno o más cocatalizadores bien conocidos en la técnica, preferiblemente un activador que contiene aluminio o boro. Ejemplos de tales activadores son compuestos de organoaluminio, tales como un compuesto de trialkilaluminio y/o un compuesto de aluminóxano, o cocatalizadores iónicos de no coordinación, tales como activadores de boro.

Como cocatalizadores para metalocenos y compuestos distintos de metalocenos, si se desea, se prefieren los aluminóxanos, en particular los alkilaluminóxanos C1-C10, lo más particularmente metilaluminóxano (MAO). Tales aluminóxanos pueden usarse como el único cocatalizador o junto con otros cocatalizador(es). Por tanto, aparte o además de aluminóxanos, pueden usarse otros catalizadores que forman un complejo catiónico. A este respecto, pueden mencionarse particularmente compuestos de boro conocidos en la técnica. Dichos activadores están disponibles comercialmente o pueden prepararse según la bibliografía de la técnica anterior.

Se describen cocatalizadores de aluminóxano adicionales entre otros en el documento WO-A-9428034 que se incorpora al presente documento como referencia. Estos son oligómeros lineales o cíclicos que tienen hasta 40, preferiblemente de 3 a 20, unidades de repetición de  $-(Al(R^m)O)-$  (en las que  $R^m$  es hidrógeno, alquilo C1-C10 (preferiblemente metilo) o arilo C6-C18 o mezclas de los mismos).

El uso y las cantidades de tales activadores están dentro de las capacidades de un experto en el campo. Como ejemplo, con los activadores de boro, puede usarse una razón de 5:1 a 1:5, preferiblemente de 2:1 a 1:2, tal como 1:1, del metal de transición con respecto al activador de boro. En el caso de los aluminóxanos, tal como metilaluminóxano (MAO), la cantidad de Al, proporcionada por el aluminóxano, puede elegirse para proporcionar una razón molar de Al:metal de transición por ejemplo en el intervalo de 1:1 a 1000:1, de manera adecuada de 5:1 a 8000:1, preferiblemente de 10:1 a 7000:1, por ejemplo de 100:1 a 4000:1, tal como se usa normalmente para sistemas de catalizador homogéneos, o dependiendo de los compuestos de formación de catalizador usados, también pueden usarse de 10:1 a 500:1, tal como de 100:1 a 300:1 tal como se usa normalmente para sistemas de catalizador heterogéneos.

La cantidad de cocatalizador que va a emplearse en el catalizador de la invención es por tanto variable, y depende de las condiciones y del compuesto de metal de transición particular elegido de una manera conocida por un experto en la técnica.

Sistemas de catalizador adicionales, incluyendo sistemas de Ziegler-Natta (ZN)

- 5 En una realización adicional de la presente invención, pueden emplearse catalizadores de Ziegler-Natta como catalizadores. Estos catalizadores incluyen un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 10 (preferiblemente Ti) de la tabla periódica o un compuesto de un actínido o lantánido, un compuesto de un metal de los grupos 1-3, preferiblemente magnesio y un compuesto donador de electrones. Se dan a conocer composiciones y condiciones de reacción adecuadas para formar catalizadores de ZN y sistemas de catalizador adicionales en particular en los documentos WO 03/000754 y WO 03/000757, incorporados al presente documento como referencia.

- 15 Los compuestos de metal de transición adecuados son en particular compuestos de metal de transición de metales de transición de los grupos 4 a 6, en particular del grupo 4. Los ejemplos adecuados incluyen Ti, Cu, Fe, Co, Ni, Pt, y/o Pd, pero también Cr, Zr, Ta y Th, en particular se prefiere Ti. De los compuestos de los grupos 1 a 3 se prefieren compuestos de elementos del grupo 2, en particular compuestos de Mg, tales como haluros de Mg, alcóxidos de Mg, etc., tal como conoce el experto.

- 20 El compuesto donador de electrones es preferiblemente un mono o diéster de un ácido o diácido carboxílico aromático, pudiendo formar este último un complejo de estructura similar a un quelato. Dicho éster o diéster de ácido carboxílico aromático puede formarse *in situ* mediante la reacción de un dicloruro de diácido o cloruro de ácido carboxílico aromático con un diol y/o alcohol  $C_2-C_{16}$ , y de manera preferible es ftalato de dioctilo.

- 25 Tal como se mencionó anteriormente, los sistemas de catalizador pueden incluir además de las partículas de catalizador sólidas cocatalizadores y/o donador(es) externo(s) adicionales, dependiendo del procedimiento de polimerización usado, de una manera conocida en la técnica. Como cocatalizador, por ejemplo pueden mencionarse activadores convencionales a base de compuestos del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo organoaluminio, tal como compuestos de aluminio, como compuestos de alquilo de aluminio, haluro de aluminio o haluro de alquilo de aluminio (por ejemplo, compuestos de trietilaluminio). De manera adicional, especialmente en el caso de la (co)polimerización de polipropileno u olefinas superiores, pueden usarse uno o más donadores externos que normalmente pueden seleccionarse por ejemplo de silanos o cualquier otro donador externo bien conocido en el campo.

- 30 También es posible incluir otro(s) componente(s) de catalizador aparte de dichos componentes de ZN en el catalizador de la invención.

- 35 Las partículas de catalizador sólidas según la presente invención se caracterizan además según la redacción de la reivindicación 1 porque comprenden los sitios catalíticamente activos distribuidos por toda la matriz de catalizador de las partículas. Según la presente invención, esta definición significa que los sitios catalíticamente activos se distribuyen uniformemente por toda la matriz de las partículas, preferiblemente que los sitios catalíticamente activos constituyen una parte sustancial de la fase de matriz de las partículas sólidas según la presente invención. Según las realizaciones de la presente invención, esta definición significa que los componentes catalíticamente activos, es decir el componente de catalizador constituye la parte principal de la fase de matriz de la partícula. Pueden incluirse otros componentes, excepto los aditivos de catalizador mencionados anteriormente, tales como cocatalizadores, activadores etc., en la fase de matriz, preferiblemente, sin embargo, estos otros componentes sólo están presentes en cantidades insignificantes, tales como disolventes residuales o componentes residuales derivados del procedimiento de preparación (ejemplificado a continuación). Estos componentes adicionales no deben afectar en particular a la actividad catalítica ni a la morfología de la partícula y habitualmente tales componentes adicionales están presentes sólo en cantidades muy insignificantes claramente por debajo del 7% en peso, preferiblemente por debajo del 5% en peso, más preferiblemente por debajo del 3% en peso o incluso por debajo del 1% en peso.

- 40 Tal como se explica resumidamente además en la reivindicación 1, las partículas sólidas según la presente invención se caracterizan además porque comprenden inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos. Tales inclusiones, es decir una fase dispersa dentro de la fase de matriz del componente de catalizador (véase anteriormente), habitualmente constituyen sólo una pequeña parte del volumen total de las partículas sólidas, es decir normalmente por debajo del 50%, más preferiblemente inferior al 40% y, en particular del 30% o inferior al 20% o inferior y en realizaciones incluso del 10% o inferior. También se ilustra en los ejemplos que un intervalo adecuado es un intervalo de desde el 8 hasta el 30%, más preferiblemente del 10 al 25%.

- 45 Las inclusiones pueden ser de cualquier forma deseada, incluyendo formas esféricas así como alargadas y formas irregulares. Las inclusiones según la presente invención pueden tener una forma de tipo placa o pueden ser largas y estrechas, por ejemplo en forma de una fibra. La presente invención también prevé formas irregulares de todas las clases. Inclusiones típicas, sin embargo, son o bien esféricas o casi esféricas o muestran formas de tipo placa. Ha de observarse que las inclusiones están dentro de las partículas, pero esencialmente sin extenderse hacia la superficie de las partículas.

Las inclusiones según la presente invención, que no comprenden sitios catalíticamente activos, pueden estar presentes en forma de cavidades huecas, en forma de cavidades huecas llenas de líquido, en forma de cavidades huecas parcialmente llenas de líquido, en forma de material sólido o en forma de cavidades huecas parcialmente llenas de material sólido. En particular, en el caso de usar materiales sólidos, la forma de las inclusiones puede determinarse basándose en la forma del material sólido, o de las partículas de material sólido empleadas. La forma de cavidades huecas, cavidades huecas llenas de líquido y cavidades huecas parcialmente llenas de líquido normalmente se determina mediante las condiciones de procedimiento durante la preparación de las partículas sólidas, tal como se explica resumidamente además en detalle a continuación.

Ejemplos típicos de materiales sólidos adecuados para formar inclusiones según la presente invención son materiales inorgánicos así como orgánicos, en particular materiales poliméricos orgánicos, siendo ejemplos adecuados nanomateriales, tales como sílice, montmorillonita, negro de carbono, grafito, zeolitas,  $TiO_2$  así como otras partículas inorgánicas, incluyendo nanopérlas de vidrio o cualquier combinación de los mismos. Partículas orgánicas adecuadas, en particular partículas orgánicas poliméricas, son nanopérlas compuestas por polímeros tales como poliestireno, u otros materiales poliméricos. En cualquier caso, los materiales particulados empleados para proporcionar inclusiones en las partículas sólidas según la presente invención tienen que ser inertes hacia los sitios catalíticamente activos, durante la preparación de las partículas sólidas así como durante el uso posterior en las reacciones de polimerización. Los materiales sólidos usados para proporcionar inclusiones según la presente invención tienen preferiblemente ellos mismos un área superficial pequeña y son más preferiblemente no porosos.

En particular pueden introducirse cavidades huecas, cavidades llenas de líquido y cavidades huecas parcialmente llenas de líquido, según la presente invención, en las partículas sólidas según la presente invención usando líquidos inertes, que preferiblemente son inmiscibles con los líquidos y disolventes usados durante la preparación de las partículas de catalizador sólidas según la invención. Estos líquidos pueden presentar además una viscosidad diferente, en comparación con los líquidos empleados durante la preparación de partículas de catalizador como disolventes y/o medio de reacción. Ejemplos adecuados de los mismos son aceites de silicio, hidrocarburos perfluorados, tales como hidrocarburos que tienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono, preferiblemente de 7 a 14 átomos de carbono, siendo un ejemplo particularmente preferido perfluorooctano. También pueden emplearse otros líquidos inertes e inmiscibles, incluyendo hidrocarburos parcialmente fluorados, éteres perfluorados (incluyendo poliéteres) y éteres parcialmente fluorados, siempre que estos líquidos sean inertes hacia el componente de catalizador y proporcionen inclusiones según la presente invención.

Preferiblemente, tales líquidos se emplean en combinación con un tensioactivo adecuado, que estabiliza las inclusiones durante la preparación de las partículas sólidas. Por ejemplo, pueden usarse tensioactivos, por ejemplo tensioactivos a base de hidrocarburos (incluyendo hidrocarburos poliméricos con un peso molecular por ejemplo de hasta 10.000, interrumpidos opcionalmente con un/varios heteroátomo(s)), preferiblemente hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos semi, o altamente fluorados que tienen opcionalmente un grupo funcional, o, preferiblemente hidrocarburos semi, altamente o perfluorados que tienen un grupo terminal funcionalizado. Los tensioactivos también pueden formarse haciendo reaccionar un tensioactivo precursor que porta al menos un grupo funcional con un compuesto que forma parte del disolvente o disolución de catalizador y que es reactivo con dicho grupo funcional. Los ejemplos de los precursores de tensioactivo incluyen por ejemplo tensioactivos conocidos que portan al menos un grupo funcional seleccionado por ejemplo de  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-COONH_2$ , óxidos de alquenos, grupos oxo y/o cualquier derivado reactivo de estos grupos, por ejemplo hidrocarburos semi, altamente o perfluorados que portan uno o más de dichos grupos funcionales.

Las inclusiones según la presente invención normalmente tienen un tamaño en el intervalo de 100 nm (diámetro mayor), aunque el tamaño no se limita a este valor específico. La presente invención también contempla inclusiones que tienen tamaños de desde 20 hasta 500 nm, prefiriéndose tamaños de desde 20 hasta 400, y en particular desde 20 hasta 200 nm. En particular se prefieren tamaños de desde 30 hasta 100 nm. El tamaño de las inclusiones puede variar naturalmente el tamaño de las partículas de catalizador. Las partículas más grandes pueden tener cavidades más grandes que las partículas más pequeñas, sin embargo, las inclusiones de partículas más grandes también pueden ser más pequeñas que las de las partículas más pequeñas. El tamaño de las inclusiones puede controlarse mediante el tamaño del material sólido empleado para proporcionar las inclusiones, tal como se explicó de manera resumida anteriormente, en relación con el control de la forma de las inclusiones. El tamaño de las cavidades huecas, cavidades huecas llenas de líquido y cavidades huecas parcialmente llenas de líquido puede controlarse, en particular, durante la preparación de las partículas sólidas.

Los catalizadores según la presente invención son en particular catalizadores de polimerización para polimerizar olefinas, incluyendo etileno, propileno otras olefinas alfa, compuestos de vinilo tales como estireno y derivados de estireno así como mezclas de los mismos. El catalizador según la presente invención puede emplearse en cualquier tipo de polimerizaciones, incluyendo polimerizaciones líquidas, en suspensión y en masa, así como polimerizaciones en fase gaseosa y cualquier combinación de las mismas. En particular, el catalizador de la presente invención puede emplearse en múltiples procedimientos de polimerización, incluyendo al menos dos etapas de polimerización, seleccionadas de las polimerizaciones enumeradas anteriormente, o una combinación de las mismas, que comprende por ejemplo etapas de polimerización en suspensión o en masa o gaseosa. Combinaciones adicionales son por ejemplo polimerizaciones en suspensión-suspensión, en masa-masa y en fase gaseosa-fase gaseosa. Uno de los procedimientos de polimerización de múltiples fases preferido comprende al menos una polimerización en



masa y al menos una en fase gaseosa. Además, el procedimiento de polimerización real puede contener adicionalmente cualquier procedimiento anterior o posterior, como etapa de prepolimerización.

5 Las partículas de catalizador de la presente invención proporcionan además el denominado efecto de replicación. Los polímeros producidos con los catalizadores de la presente invención, como las partículas de catalizador, muestran una forma esférica con un área superficial reducida. Al igual que las partículas de catalizador, las partículas de polímero muestran una distribución de tamaño de partícula, en la que la distribución se correlaciona con la distribución de las partículas de catalizador, es decir una distribución de tamaño de partícula estrecha de las partículas de catalizador proporcionan distribuciones de tamaño de partícula de polímero estrechas, etc. Además, la morfología de las partículas de polímero también se correlaciona con la morfología de partícula de las partículas de catalizador. Las áreas de las partículas de catalizador que constituyen la fase de matriz que comprende los sitios catalíticamente activos encuentran su correlación en las partículas de producto en las áreas de polímero, mientras que las inclusiones de las partículas de catalizador dan lugar a cavidades huecas dentro de las partículas de producto. La morfología de las partículas de catalizador determina por consiguiente la morfología de producto, de modo que ya pueden ajustarse/controlarse morfologías de producto deseadas durante la preparación de las partículas de catalizador.

10 Tal como puede deducirse de las reivindicaciones, las partículas de catalizador según la presente invención pueden formarse mediante procedimientos que emplean los componentes individuales para el catalizador y el agente para proporcionar las inclusiones. Dichos componentes pueden seleccionarse de los componentes de catalizador tal como se explicó de manera resumida anteriormente, y las realizaciones preferidas tal como puede deducirse a partir de la divulgación anterior. La invención también se aplica en relación al método de preparación de partículas de catalizador de la presente invención.

20 Preferiblemente, las partículas de catalizador de la presente invención se obtienen preparando una disolución de uno o más componentes de catalizador, dispersando dicha disolución en un disolvente, de modo que la disolución de catalizador forma una fase dispersa en la fase de disolvente continua, y solidificando la fase de catalizador para obtener las partículas de catalizador de la presente invención. Las inclusiones según la presente invención pueden introducirse mezclando de manera apropiada dicho agente para formar las inclusiones con la disolución de catalizador, durante la preparación de las mismas o tras la formación de la fase de catalizador.

25 Los procedimientos adecuados para el mezclado incluyen el uso de medios mecánicos así como el uso de ultrasonidos para el mezclado, tal como conoce el experto. Los parámetros de procedimiento, tales como el tiempo de mezclado, el tipo de mezclado, la potencia empleada para el mezclado, tal como la velocidad de la mezcladora o la longitud de onda de ultrasonido empleada, la viscosidad de la fase de disolvente, los aditivos empleados, tales como tensioactivos, etc. se usan para ajustar el tamaño de las partículas de catalizador así como el tamaño, la forma, la cantidad y la distribución de las inclusiones dentro de las partículas de catalizador.

30 A continuación se explican resumidamente métodos particularmente adecuados para preparar las partículas de catalizador de la presente invención.

35 La fase o disolución de catalizador puede prepararse de cualquier manera adecuada, por ejemplo haciendo reaccionar los diversos compuestos precursores de catalizador en un disolvente adecuado. En una realización, esta reacción se lleva a cabo en un disolvente aromático, preferiblemente tolueno, de manera que la fase de catalizador se forma *in situ* y se separa de la fase de disolvente. Entonces pueden separarse estas dos fases y puede añadirse un agente para formar las inclusiones a la fase de catalizador. Tras someter esta mezcla de fase de catalizador y agente para proporcionar las inclusiones a un procedimiento de dispersión adecuado, por ejemplo mediante mezclado mecánico o aplicación de ultrasonidos, con el fin de preparar una dispersión del agente que proporciona la inclusión en la fase de catalizador, puede añadirse de nuevo esta mezcla (que puede ser una dispersión del agente que proporciona la inclusión sólida en la fase de catalizador que forma una microsuspensión o una microemulsión de gotitas de un agente que proporciona la inclusión líquida en la fase de catalizador) a la fase de disolvente o un nuevo disolvente, inmiscible con la mezcla de fase de catalizador que comprende el agente que proporciona la inclusión, con el fin de preparar una mezcla (una emulsión adecuada) de la fase de catalizador dispersa en la fase de disolvente continua. La fase de catalizador, que comprende el agente que proporciona la inclusión, habitualmente está presente en esta mezcla en forma de pequeñas gotitas, que corresponden en forma y tamaño aproximadamente a las partículas de catalizador que van a prepararse. Dichas partículas de catalizador, que comprenden las inclusiones, pueden formarse entonces y recuperarse de la manera habitual, incluyendo etapas de calentamiento (para solidificar las partículas de catalizador) y etapas de separación (para recuperar las partículas de catalizador). En relación con esto, se hace referencia a la divulgación en las solicitudes internacionales WO 40 03/000754, WO 03/000757 y WO 03/051934, que dan a conocer condiciones de reacción adecuadas. Estas divulgaciones se incorporan al presente documento como referencia. Las partículas de catalizador obtenidas pueden someterse además a etapas de procesamiento posteriores adicionales, tales como lavado, estabilización, recubrimiento, prepolimerización, antes del uso final en los procedimientos de polimerización.

50 Una alternativa al método de preparación de las partículas de catalizador de la presente invención explicado de manera resumida anteriormente, en particular adecuado para un método que emplea agentes que proporcionan la inclusión sólida, es un método en el que el agente que proporciona la inclusión ya se ha introducido al comienzo del

procedimiento, es decir durante la etapa de formación de la disolución de catalizador/fase de catalizador (véase el ejemplo 3). Una secuencia de etapas de este tipo facilita la preparación de las partículas de catalizador puesto que la fase de catalizador, tras la formación, no tiene que separarse de la fase de disolvente para la mezcla con el agente que proporciona la inclusión.

- 5 Condiciones de método adecuadas para la preparación de la fase de catalizador, la mezcla con la fase de disolvente, los aditivos adecuados para las mismas, etc., se dan a conocer en las tres solicitudes internacionales mencionadas anteriormente WO 03/000754, WO 03/000757 y WO 03/051934, incorporadas al presente documento como referencia.

- 10 Tal como se deduce de lo anterior y de los ejemplos siguientes, la presente invención permite la preparación de partículas de catalizador novedosas que comprenden inclusiones. El tamaño, la forma, la cantidad y la distribución de las mismas dentro de las partículas de catalizador pueden controlarse mediante los agentes empleados para proporcionar inclusiones y mediante las condiciones de procedimiento, en particular las condiciones de mezclado explicadas de manera resumida anteriormente.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

## 15 Ejemplos

### Emulsión en sistema de emulsión para la preparación de partículas de catalizador con inclusiones

Preparación del complejo de Mg soluble

- 20 Se preparó una disolución de complejo de magnesio añadiendo, con agitación, 55,8 kg de una disolución al 20% en tolueno de BOMAG A, nombre comercial para  $(\text{Mg}(\text{Bu})_{1,5}(\text{Oct})_{0,5})$ , a 19,4 kg de 2-etilhexanol en un reactor de acero de 150 l. Durante la adición se mantuvo el contenido del reactor por debajo de 20°C. Entonces se elevó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 60°C y se mantuvo a ese nivel durante 30 minutos con agitación, momento en el que se completó la reacción. Entonces se añadieron 5,5 kg de dicloruro de 1,2-ftaloilo y se continuó agitando la mezcla de reacción a 60°C durante otros 30 minutos. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se obtuvo una disolución amarilla.

- 25 Ejemplo 1: Preparación del catalizador

Se pusieron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. Se ajustó la velocidad de mezclado a 170 rpm, y se añadieron lentamente 32,0 g de complejo de Mg a lo largo de un periodo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg se mantuvo la temperatura del reactor por debajo de 30°C.

- 30 Entonces se añadieron una disolución de 3,0 mg de polideceno en 1,0 ml de tolueno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254 (nombre comercial para concentrado de metacrilato en un aceite de base) a la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Tras 5 minutos de agitación a temperatura ambiente, se añadieron 10,0 ml de n-heptano, y se continuó agitando durante 15 minutos adicionales.

- 35 Se detuvo el mezclado, y tras unos cuantos minutos se obtuvo un sistema de dos fases líquido/líquido. Se transfirió cuidadosamente la fase superior de este sistema de dos fases (fase de  $\text{TiCl}_4$ /tolueno) a un segundo reactor, y se añadieron 2,0 ml de perfluorooctano a la fase inferior restante con agitación vigorosa (500 rpm). Entonces se añadió una mezcla de 0,17 g de 1,2-propenóxido de 3-perfluorooctilo y 38,3 mg de bis(2-etilhexóxido) de magnesio en 0,2 ml de tolueno a la mezcla de reacción. Se continuó mezclando a 500 rpm durante 5 minutos, seguido por sonicación de la mezcla en un baño de lavado por ultrasonidos durante 2 minutos adicionales. Entonces se disminuyó la velocidad de mezclado hasta 170 rpm, y se añadió la fase de  $\text{TiCl}_4$ /tolueno del reactor de almacenamiento a la mezcla de reacción tan rápido como fuese posible, y se continuó mezclando a temperatura ambiente durante 5 minutos a 170 rpm. Entonces se elevó lentamente la temperatura de la mezcla de reacción hasta 90°C a lo largo de un periodo de 20 minutos y se mantuvo a ese nivel durante 30 minutos con agitación.

- 45 Tras sedimentar y tratar con sifón, se sometieron los sólidos a lavado con 100 ml de tolueno a 90°C durante 30 minutos, 60 ml de heptano durante 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Finalmente, se secaron los sólidos a 60°C mediante purga con nitrógeno, para producir un polvo amarillo, sensible al aire.

Ejemplo 2: Preparación del catalizador

- 50 Se pusieron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. Se ajustó la velocidad de mezclado a 170 rpm, y se añadieron lentamente 32,0 g de complejo de Mg a lo largo de un periodo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg se mantuvo la temperatura del reactor por debajo de 30°C.

Entonces se añadieron una disolución de 3,0 mg de polideceno en 1,0 ml de tolueno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254 a la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Tras 5 minutos de agitación a temperatura ambiente, se añadieron 10,0 ml de n-heptano, y se continuó agitando durante 15 minutos adicionales.

Se detuvo el mezclado, y tras unos cuantos minutos se obtuvo un sistema de dos fases líquido/líquido. Se transfirió cuidadosamente la fase superior de este sistema de dos fases (fase de  $TiCl_4$ /tolueno) a un segundo reactor, y se añadieron 2,0 ml de perfluorooctano a la fase inferior restante con agitación vigorosa (500 rpm). Entonces se añadió una mezcla de 0,17 g de 1,2-propenóxido de 3-perfluorooctilo y 38,3 mg de bis(2-etilhexóxido) de magnesio en 0,2 ml tolueno a la mezcla de reacción. Se continuó mezclando a 500 rpm durante 5 minutos, seguido por sonificación de la mezcla en un baño de lavado por ultrasonidos durante 2 minutos adicionales. Entonces se disminuyó la velocidad de mezclado hasta 150 rpm, y se añadió la fase de  $TiCl_4$ /tolueno del reactor de almacenamiento a la mezcla de reacción tan rápido como fuese posible.

Se añadió una disolución de 3,0 mg de polideceno en 1,0 ml de tolueno, y se continuó mezclando a temperatura ambiente durante 5 minutos a 150 rpm.

Entonces se elevó lentamente la temperatura de la mezcla de reacción hasta 90°C a lo largo de un periodo de 20 minutos y se mantuvo a ese nivel durante 30 minutos con agitación.

Tras sedimentar y tratar con sifón, se sometieron los sólidos a lavado con 100 ml de tolueno a 90°C durante 30 minutos, 60 ml de heptano durante 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Finalmente, se secaron los sólidos a 60°C mediante purga con nitrógeno, para producir un polvo amarillo, sensible al aire.

#### Ejemplo 3: Preparación del catalizador (con nanopartículas)

Se pusieron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. Se añadieron al mismo 150 mg de EXM 697-2 (hidroxicarbonato de magnesio y aluminio de Sud-Chemie AG). Entonces, se añadieron 10,0 ml de n-heptano. Se ajustó la velocidad de mezclado a 170 rpm, y se añadieron lentamente 32,0 g de complejo de Mg a lo largo de un periodo de 2 minutos. Durante la adición del complejo de Mg, se mantuvo la temperatura del reactor por debajo de 30°C.

Entonces se añadieron una disolución de 3,0 mg de polideceno en 1,0 ml de tolueno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254 a la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Tras 10 minutos de agitación, se elevó lentamente la temperatura de la mezcla de reacción hasta 90°C a lo largo de un periodo de 20 minutos y se mantuvo a ese nivel durante 30 minutos con agitación.

Tras sedimentar y tratar con sifón, se sometieron los sólidos a lavado con 100 ml de tolueno a 90°C durante 30 minutos, dos veces con 60 ml de heptano durante 10 minutos a 90°C y dos veces con 60 ml de pentano durante 2 minutos a 25°C. Finalmente, se secaron los sólidos a 60°C mediante purga con nitrógeno. A partir del catalizador se analizaron el 13,8% de magnesio, el 3,0% de titanio y el 20,2% de ftalato de di(2-etilhexilo) (DOP).

#### Ejemplo comparativo: Preparación del catalizador

Se pusieron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. Se ajustó la velocidad de mezclado a 170 rpm, y se añadieron lentamente 32,0 g de complejo de Mg a lo largo de un periodo de 10 minutos. Durante la adición del complejo de Mg se mantuvo la temperatura del reactor por debajo de 30°C.

Entonces se añadieron una disolución de 3,0 mg de polideceno en 1,0 ml de tolueno y 2,0 ml de Viscoplex 1-254 a la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Tras 5 minutos de agitación a temperatura ambiente se añadieron 10,0 ml de n-heptano, y se continuó agitando durante 30 minutos adicionales.

Entonces se elevó lentamente la temperatura de la mezcla de reacción hasta 90°C a lo largo de un periodo de 20 minutos y se mantuvo a ese nivel durante 30 minutos con agitación.

Tras sedimentar y tratar con sifón, se sometieron los sólidos a lavado con 100 ml de tolueno a 90°C durante 30 minutos, 60 ml de heptano durante 20 minutos a 90°C y 60 ml de pentano durante 10 minutos a 25°C. Finalmente, se secaron los sólidos a 60°C mediante purga con nitrógeno, para producir un polvo amarillo, sensible al aire.

#### Polimerización en masa de propileno

Se llevó a cabo la polimerización en masa de propileno en un reactor de tanque de 5 l con agitación. Se mezclaron aproximadamente 0,9 ml de trietilaluminio (TEA) como cocatalizador, aprox. 0,12 ml de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMMS) como donador externo y 30 ml de n-pentano y se dejó que reaccionaran durante 5 minutos. Entonces se añadió la mitad de la mezcla al reactor de polimerización y se mezcló la otra mitad con aproximadamente 20 mg de un catalizador. Tras 5 minutos adicionales, se añadió la mezcla de catalizador/TEA/donador/n-pentano al reactor. La razón molar de Al/Ti era de 250 mol/mol y la razón molar de Al/CMMS era de 10 mol/mol. Se introdujeron 70 mmol de hidrógeno y 1400 g de propileno en el reactor y se elevó la temperatura en el plazo de aprox. 15 minutos hasta la temperatura de polimerización (70 u 80°C, véase también la tabla 2). El tiempo de polimerización tras alcanzar la temperatura de polimerización fue de 60 minutos, tras lo cual se extrajo el polímero formado del reactor.

Las cavidades encontradas por el corte cruzado de las partículas de polímero obtenidas con catalizadores según la presente invención eran muy largas y los orificios estrechos.

# ES 2 588 577 T3

Los ejemplos se resumen en las siguientes tablas.

Métodos de medición:

Distribución de tamaño de partícula PSD: medida con un instrumento Coulter LS200 a temperatura ambiente con n-heptano como medio

5 Densidad aparente BD: se mide mediante la norma ASTM D 1895

MFR<sub>2</sub>: norma ISO 1133, 230°C, con 2,16 kg de carga

Solubles en xileno XS:

10 Se disuelven 2,0 g de polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Tras 30±2 minutos se deja que la disolución se enfríe durante 15 minutos a temperatura ambiental y luego se deja sedimentar durante 30 minutos a 25±0,5°C. Se filtra la disolución con papel de filtro al interior de dos matraces de 100 ml.

Se evapora la disolución del primer recipiente de 100 ml en flujo de nitrógeno y se seca el residuo a vacío a 90°C hasta que se alcanza un peso constante.

$$\% \text{ de XS} = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times V_1)$$

$m_0$  = cantidad de polímero inicial (g)

15  $m_1$  = peso de residuo (g)

$v_0$  = volumen inicial (ml)

$v_1$  volumen de muestra analizada (ml)

Tabla 1

Catalizador	PFO [ml]	Polideceno [ml]		Mezclado [rpm]	Polimerización	Polímero		
		1. Emulsión	2. Emulsión	2. Emulsión	Actividad [kg de PP/g]	PS [µm]	PSD	BD [g/ml]
Ej. 1	2,0	1,0	-	170	39,8	106	ancho	0,41
Ej. 2	2,0	1,0	1,0	150	41,0	42	estrecho	0,45
Ej. 3	-	-	-	-	27,4	-	ancho	0,40
Comparativo	-	-	-	-	30,1	-	estrecho	0,51

\*) EXM697-2 (nanopartículas de hidroxicarbonato de magnesio y aluminio)

Tabla 2

	Composición elemental del catalizador			Polímero	
	Ti [% en peso]	Mg [% en peso]	DOP [% en peso]	MFR [g/10 min]	XS [% en peso]
Ej. 1	3,20	13,8	28,9	5,4	1,3
Ej. 2	3,50	13,0	27,7	3,8	1,4
Ej. 3	3,04	13,8	20,2	5,9	2,1
Comp.	2,96	13,72	25,3	4,7	2,0

20 Tabla 3

	Tamizado del polímero [% en peso]							
	Inferior	0,056 mm	0,1 mm	0,18 mm	0,5 mm	1 mm	2 mm	4 mm
Ej. 1	0	0,1	0,2	4,4	9,7	17,1	36,5	32,2
Ej. 2	0	0	0,1	4,1	22,6	62,6	10,3	0,1
Ej. 3	0	0	0	1,5	7,4	51,3	37,3	2,3
Comp.	0	0,1	0,3	27,6	63,1	8,6	0,4	0,1

Tabla 4

Catalizador	Actividad [kg PP/g]	PS [um]	PSD	BD [g/ml]
Ejemplo 1*	39,8	106	Ancho	0,41
Ejemplo 2*	41,0	42	Estrecho	0,45
Ejemplo 3**	27,4	-	Ancho	0,40
Referencia	30,1	21	Estrecho	0,51

\*) Emulsión de perfluorooctano en emulsión

\*\*) EXM697-2 (nanopartículas de hidroxicarbonato de magnesio y aluminio)

Tabla 5

Catalizador	Catalizador				Polímero					
	Ti [% en peso]	Mg [% en peso]	DOP [% en peso]	Actividad [kg de PP/g]	MFR <sup>1</sup> [g/10 min]	XS <sup>2</sup> [% en peso]	BD [g/ml]	BD(0,5) [g/ml]	BD(1) [g/ml]	BD(0,5-1) [g/ml]
Ej. 1*	3,20	13,8	28,9	39,8	5,4	1,3	0,41	0,40	0,38	0,39
Ej. 2*	3,50	13,0	27,7	41,0	3,8	1,4	0,45	0,46	0,43	0,44
Ej. 3**	3,04	13,8	20,2	27,4	5,9	2,1	0,40	0,39	0,37	0,39
Comp.	2,96	13,72	25,3	30,1	4,7	2,0	0,51	0,51	0,49	0,51

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

<sup>2</sup>) Fracción soluble en xileno del producto a 25°C

\*) Emulsión de perfluorooctano en emulsión

\*\*) Nanopartículas en emulsión (EXM697-2; nanopartículas de hidroxicarbonato de magnesio y aluminio)

BD(0,5): Densidad aparente del polvo de polímero con tamaño de partícula entre 0,5 y 1,0 mm

BD(1): Densidad aparente del polvo de polímero con tamaño de partícula entre 1,0 y 2,0 mm

BD(0,5-1): Densidad aparente del polvo de polímero con tamaño de partícula entre 0,5 y 2 mm

La fracción en volumen de las partículas de polímero puede calcularse usando la siguiente correlación

Fracción en volumen de cavidades/partícula de polímero:  $V_{\text{cavidad}}/V_{\text{partícula}} \sim (BD_{\text{referencia}} - BD)/BD_{\text{referencia}}$

- 5 en la que BD designa la densidad aparente de una muestra de partículas de polímero producidas según la presente invención y  $BD_{\text{referencia}}$  designa la densidad aparente de un producto de referencia producido en condiciones similares con partículas de catalizador que no comprenden las inclusiones como partículas de catalizador de la presente invención.

- 10 Los ejemplos mostrados anteriormente muestran claramente el efecto deseado de la presente invención, es decir el efecto de réplica con respecto a la distribución de tamaño de partícula así como con respecto a la morfología de partícula.

## REIVINDICACIONES

1. Catalizador de polimerización que comprende un catalizador de polimerización en forma de partículas sólidas, teniendo dichas partículas una forma esférica y un área superficial de menos de 20 m<sup>2</sup>/g, en el que las partículas comprenden una matriz de catalizador, donde los sitios catalíticamente activos se distribuyen por toda la matriz de catalizador, y en el que dichas partículas comprenden además inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos.
2. Catalizador según la reivindicación 1, en el que el área superficial de las partículas es menos de 10 m<sup>2</sup>/g.
3. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que las inclusiones que no comprenden los sitios catalíticamente activos están constituidas por uno cualquiera de los siguientes o cualquier combinación de los mismos:
  - a) cavidades huecas;
  - b) cavidades huecas llenas de líquido;
  - c) cavidades huecas parcialmente llenas de líquido;
  - d) material sólido;
  - e) cavidades parcialmente llenas de material sólido.
4. Catalizador según la reivindicación 3, en el que el material sólido se selecciona de materiales inorgánicos y materiales poliméricos orgánicos.
5. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador se forma poniendo en contacto (a) al menos un compuesto de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica (IUPAC) con (b) al menos un compuesto seleccionado de un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica (IUPAC), o un compuesto de un actínido o un lantánido para formar un producto de reacción.
6. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador es un catalizador para polimerización de olefina.
7. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador es un catalizador de tipo Ziegler-Natta.
8. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las partículas de catalizador comprenden desde el 8 hasta el 30% de dichas inclusiones, basándose en el volumen total de las partículas de catalizador.
9. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas de:
  - poner en contacto al menos un compuesto de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica con al menos un compuesto seleccionado de un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de un actínido o lantánido para formar un producto de reacción en presencia de un disolvente, lo que conduce a la formación de un sistema de dos fases líquido/líquido que comprende una fase de catalizador y una fase de disolvente,
  - separar las dos fases y añadir un agente para generar dichas inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos para la fase de catalizador,
  - formar una mezcla finamente dispersa de dicho agente y dicha fase de catalizador,
  - añadir la fase de disolvente a la mezcla finamente dispersa,
  - formar una emulsión de la mezcla finamente dispersa en la fase de disolvente, en la que la fase de disolvente representa la fase continua y la mezcla finamente dispersa forma la fase dispersa, y
  - solidificar la fase dispersa.
10. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas de:
  - poner en contacto, en presencia de un agente para generar dichas inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos para la fase de catalizador, al menos un compuesto de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica con al menos un compuesto seleccionado de un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de un actínido o lantánido para

- formar un producto de reacción en presencia de un disolvente, lo que conduce a la formación de un sistema de dos fases líquido/líquido que comprende una fase de catalizador y una fase de disolvente,
- 5
- formar una emulsión que comprende una fase de catalizador que comprende dicho agente y una fase de disolvente, en el que la fase de disolvente representa la fase continua y la fase de catalizador forma la fase dispersa, y
  - solidificar la fase dispersa.
11. Sistema de catalizador que comprende un catalizador, cocatalizador(es) y/o donador(es) externo(s) y/o cualquier activador(es) opcional(es), en el que el catalizador es un catalizador de polimerización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 10 12. Método de preparación de un catalizador de polimerización, que comprende las etapas de:
- poner en contacto, en presencia de un agente para generar inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos para la fase de catalizador, al menos un compuesto de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica con al menos un compuesto seleccionado de un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla periódica o un compuesto de un actínido o lantánido para formar un
  - 15 producto de reacción en presencia de un disolvente, lo que conduce a la formación de un sistema de dos fases líquido/líquido que comprende una fase de catalizador y una fase de disolvente,
  - formar una emulsión que comprende una fase de catalizador en forma de gotitas que comprende dicho agente y una fase de disolvente, en el que la fase de disolvente representa la fase continua y la fase de catalizador forma la fase dispersa, y
  - 20 - solidificar la fase dispersa.
13. Método de preparación de un catalizador de polimerización, que comprende las siguientes etapas:
- poner en contacto al menos un compuesto de los grupos 1 a 3 de la tabla periódica con al menos un compuesto seleccionado de un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 10 de la tabla
  - 25 periódica o un compuesto de un actínido o lantánido para formar un producto de reacción en presencia de un disolvente, lo que conduce a la formación de un sistema de dos fases líquido/líquido que comprende una fase de catalizador y una fase de disolvente,
  - separar las dos fases y añadir un agente para generar inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos para la fase de catalizador,
  - formar una mezcla finamente dispersa de dicho agente y dicha fase de catalizador,
  - 30 - añadir la fase de disolvente a la mezcla finamente dispersa,
  - formar una emulsión de la mezcla finamente dispersa en la fase de disolvente, en el que la fase de disolvente representa la fase continua y la mezcla finamente dispersa forma la fase dispersa, y
  - solidificar la fase dispersa.
- 35 14. Método según la reivindicación 12 ó 13, en el que dicho agente para generar inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos para la fase de catalizador es un líquido inerte.
15. Método según la reivindicación 14, en el que dicho agente comprende un hidrocarburo perfluorado y opcionalmente un tensioactivo.
- 40 16. Método según la reivindicación 12 ó 13, en el que dicho agente para generar inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos para la fase de catalizador es un material sólido inerte que tiene un tamaño de partícula más pequeño que el tamaño de dichas gotitas.
17. Método según la reivindicación 16, en el que dicho agente sólido comprende un silicato, carbonato, negro de carbono, grafito, zeolitas, TiO<sub>2</sub>, nanopérlas de vidrio, o cualquier combinación de los mismos.
- 45 18. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el mezclado de dicho agente con dicha fase de catalizador da como resultado la formación de una microemulsión, si dicho agente es líquido, y una microsuspensión, si dicho agente es un material sólido.
19. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, que comprende además la etapa de recuperar dichas partículas de catalizador solidificadas.
20. Método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19, en el que el catalizador es un catalizador de tipo Ziegler-Natta.

21. Uso de partículas de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 u obtenido según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 20, para la polimerización de olefinas.
- 5 22. Método de control de la cantidad y/o la forma y/o el tamaño de las inclusiones que no comprenden los sitios catalíticamente activos de partículas de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o partículas de catalizador obtenidas según el método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 20, por medio de una cualquiera de las siguientes medidas o cualquier combinación dada de las mismas:
- a) cantidad de agente para formar dichas inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos;
  - b) tamaño de las partículas de dicho agente;
  - c) forma de las partículas de dicho agente;
  - 10 d) composición de dicho agente;
  - e) tipo de dicho agente.
23. Método según la reivindicación 22, en el que dichas medidas para controlar la cantidad y/o el tamaño y/o la forma de dichas inclusiones que no comprenden sitios catalíticamente activos se seleccionan de uno cualquiera de los siguientes o cualquier combinación de los mismos:
- 15 i) tamaño y/o forma del material sólido;
- ii) cantidad de tensioactivo empleado;
  - iii) tipo de tensioactivo empleado;
  - iv) condiciones de mezclado.



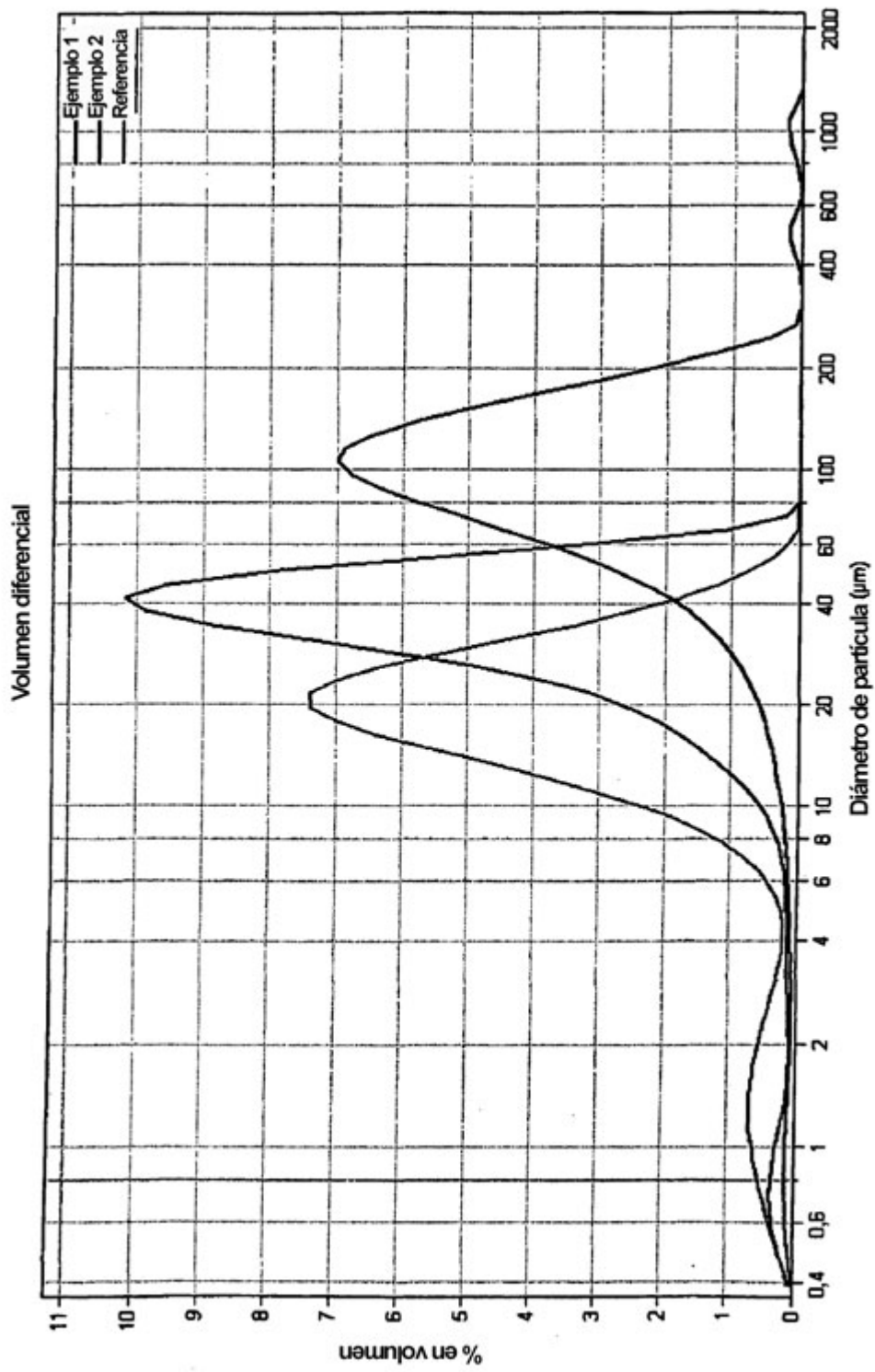


Figura 1

Figura 2

