



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 356 545**

② Número de solicitud: 200930800

⑤ Int. Cl.:
C08F 4/50 (2006.01)
C08F 4/658 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **06.10.2009**

⑩ Prioridad: **19.11.2008 JP 2008-295413**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **11.04.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
11.04.2011

⑦ Solicitante/s:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
27-1 Shinkawa 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP

⑦ Inventor/es: **Hirahata, Wataru y**
Nakahara, Shinya

⑦ Agente: **Ungría López, Javier**

④ Título: **Proceso para producir un precursor de un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas.**

⑦ Resumen:

Proceso para producir un precursor de un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas.

Un proceso de producción de un precursor de un componente de catalizador de polimerización de olefinas que comprende las etapas de (I) añadir un compuesto de organomagnesio a una solución que contiene un disolvente, un compuesto de silicio que contiene un enlace Si-O, y un compuesto de titanio definido, con agitación, y continuando la agitación hasta que una concentración de magnesio en una fase líquida de la mezcla de reacción desciende a 9 ppm en peso o menor; y (II) separación sólido-líquido de la mezcla de reacción; un proceso de producción de un componente de catalizador para polimerización de olefinas usando el precursor anterior; un proceso de producción de un catalizador para polimerización de olefinas usando el componente de catalizador anterior; y un proceso de producción de un polímero olefínico usando el catalizador anterior.

ES 2 356 545 A1

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir un precursor de un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para producir un precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas; un proceso para producir un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas, el uso de un precursor de un componente de un catalizador sólido producido de acuerdo con el proceso de producción anterior; un proceso para producir un catalizador sólido para la polimerización de olefinas, el uso un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas producido de acuerdo con el proceso de producción anterior; y un proceso para producir un polímero olefínico, usando un catalizador sólido de polimerización de olefinas producido de acuerdo con el proceso de producción anterior; estos procesos son adecuados para un proceso de polimerización en fase gas o un proceso de polimerización en suspensión.

15

Antecedentes de la invención

Una gran cantidad de polímeros de olefina que se adhieren a un reactor de polimerización es una fuente de problemas para hacer funcionar un proceso de producción de polímeros de olefina. Por lo tanto, es deseable que la cantidad de polímeros de olefina que se adhieren al mismo sea tan pequeña como sea posible. Desde dicho punto de vista, es preferible que los polvos de polímero olefínico obtenidos por polimerización de olefinas tengan las siguientes propiedades de partícula; densidad volumétrica alta, pequeño contenido de polvos finos, distribución estrecha del tamaño de partícula y fluidez excelente.

25

La Patente de Estados Unidos N° 4.672.050 (que corresponde al documento JP 61-218606A) describe un catalizador de polimerización de α -olefina, que tiene una alta actividad de polimerización, apenas disminuye la estereoregularidad durante la polimerización y sólo produce una pequeña cantidad de sub-producto de polímero amorfo, y dicho catalizador se forma por un proceso que comprende las etapas de (i) poner en contacto un precursor de un componente de un catalizador sólido con un compuesto de éster, un compuesto de éter y tetracloruro de titanio, obteniendo de esta manera un componente de un catalizador sólido que contiene un compuesto de titanio trivalente y (ii) poner en contacto el componente de catalizador obtenido con un compuesto de organoaluminio y un compuesto donador de electrones (tercer componente).

La Patente de Estados Unidos N° 6.187.883 (correspondiente al documento JP 10-212312A) describe un catalizador de polimerización de α -olefina, que tiene una alta actividad de polimerización y que sólo produce una cantidad muy pequeña de sub-producto de polímero amorfo, y dicho catalizador se forma mediante un proceso que comprende las etapas de (i) reducir un compuesto de titanio mediante un compuesto de organomagnesio en presencia de un compuesto de silicio y un compuesto de éster, obteniendo de esta manera un precursor de un componente de un catalizador sólido, (ii) poner en contacto el precursor obtenido con un compuesto de halogenación, un donador de electrones y un haluro de ácido orgánico, obteniendo de esta manera un componente de un catalizador sólido que contiene un compuesto de titanio trivalente y (iii) poner en contacto el componente de catalizador obtenido con un compuesto de organoaluminio y un compuesto donador de electrones (tercer componente).

La Patente de Estados Unidos N° 6.903.041 (correspondiente al documento JP 11-322833A) describe un catalizador de polimerización de olefinas que tiene unas propiedades de partícula excelentes y tiene una actividad de polimerización suficientemente alta, y produce sólo una pequeña cantidad de componentes de polímero de bajo peso molecular, y dicho catalizador se forma por un proceso que comprende las etapas de (i) poner en contacto un precursor de un componente de un catalizador sólido, un compuesto del Grupo 14 de los elementos que contiene halógeno y un donador de electrones entre sí, después (ii) poner en contacto adicionalmente con tetracloruro de titanio, obteniendo de esta manera un componente de un catalizador sólido y (iii) combinar el componente catalítico obtenido con un compuesto de organoaluminio.

55 Sumario de la invención

Sin embargo, el polímero olefínico en polvo obtenido usando los catalizadores de polimerización de olefinas respectivos anteriores son insatisfactorios respecto a su contenido de polvo fino.

En vista de las circunstancias anteriores, la presente invención tiene como objeto proporcionar (i) un proceso para producir un precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas, (ii) un proceso para producir un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas, (iii) un proceso para producir un catalizador sólido para la polimerización de olefinas y (iv) un proceso para producir un polímero olefínico; siendo adecuados estos procesos para producir polímeros de olefina que contienen sólo una pequeña cantidad de polvos finos.

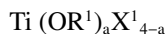
65

ES 2 356 545 A1

La presente invención es un proceso para producir un precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que comprende las etapas de:

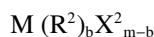
(I) añadir un compuesto de organomagnesio a una solución que contiene un disolvente, un compuesto de silicio que contiene un enlace Si-O, un compuesto de titanio representado por la siguiente fórmula, con agitación y continuando la agitación hasta que una concentración de magnesio en una fase líquida de la mezcla de reacción disminuye a 9 ppm en peso o menor; y

(II) separación sólido-líquido de la mezcla de reacción;



en la que R¹ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; X¹ es un átomo de halógeno; y a es un número que satisface $1 < a \leq 4$.

También, la presente invención es un proceso para producir un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que comprende la etapa de poner en contacto un precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas producido de acuerdo con el proceso de producción anterior con un compuesto metálico de halogenación representado por la siguiente fórmula, un donador de electrones interno, y un haluro de ácido orgánico opcional:



en la que M es un elemento del Grupo 3, 13 ó 14; R² es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxi o un grupo ariloxi; X² es un átomo de halógeno; m es una valencia atómica de M; y b es un número que satisface $0 < b \leq m$.

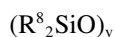
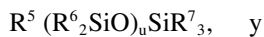
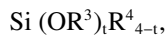
El “compuesto metálico de halogenación” anterior es un compuesto metálico que tiene capacidad de halogenación, que es una clase de agente de halogenación.

Adicionalmente, la presente invención es un proceso para producir un catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que comprende la etapa de poner en contacto un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas producido de acuerdo con el proceso de producción anterior con un compuesto de organoaluminio y un donador de electrones externo opcional.

Aún adicionalmente, la presente invención es un proceso para producir un polímero olefínico, que comprende la etapa de polimerizar una olefina en presencia de un catalizador sólido de polimerización de olefinas producido de acuerdo con el proceso de producción.

Descripción detallada de la invención

Los ejemplos del compuesto de silicio que contiene un enlace Si-O son compuestos representados por las siguientes fórmulas:



en las que R³ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; R⁴ a R⁸ son independientemente entre sí un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; t es un número entero que satisface $0 < t \leq 4$; u es un número entero de 1 a 1.000; y v es un número entero de 2 a 1.000.

Entre ellos, se prefieren compuestos de silicio que tienen una t que satisface $1 \leq t \leq 4$ en la fórmula anterior, más preferiblemente son tetraalcoxisilanos ($t = 4$), y aún más preferiblemente es tetraetoxisilano.

Los ejemplos del compuesto de silicio que contiene un enlace Si-O son tetrametoxisilano, dimetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, trietoxietilsilano, dietoxidietilsilano, etoxitrietilsilano, tetraisopropoxisilano, diisopropoxidisopropilsilano, tetrapropoxisilano, dipropoxidipropilsilano, tetrabutoxisilano, dibutoxidibutilsilano, dicitoclopentoxidietilsilano, dietoxidifenilsilano, ciclohexiloxitrimetilsilano, fenoxitrimetilsilano, tetrafenoxisilano, trietoxifenilsilano, hexametildisiloxano, hexaetil-disiloxano, hexapropildisiloxano, octaetiltrisiloxano, dimetilpolisiloxano, difenilpolisiloxano, metilhidropolisiloxano y fenilhidropolisiloxano.

ES 2 356 545 A1

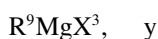
Los ejemplos de R¹ en la fórmula anterior que representan el compuesto de titanio son grupos alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo amilo, un grupo isoamilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo decilo, y un grupo dodecilo; los grupos arilos tales como un grupo fenilo, un grupo cresilo, un grupo xililo, y un grupo naftilo; grupos cicloalquilo tales como un grupo ciclohexilo y un grupo ciclopentilo; y un grupo aralquilo tal como un grupo bencilo;

R¹ es preferiblemente grupos alquilo que tienen de 2 a 18 átomos de carbono o grupos arilo que tienen de 6 a 18 átomos de carbono y particularmente preferiblemente grupos alquilo lineales que tienen de 2 a 18 átomos de carbono.

Los ejemplos de X¹ en la fórmula anterior que representan el compuesto de titanio son un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo. Entre ellos, un átomo de cloro es particularmente preferible.

Los ejemplos del compuesto de titanio representado por la fórmula anterior son tetrametoxititanio, tetraetoxititanio, tetra-n-propoxititanio, tetraisopropoxititanio, tetra-n-butoxititanio, tetraisobutoxititanio, tricloruro de n-butoxititanio, dicloruro de di-n-butoxititanio, cloruro de tri-n-butoxititanio y combinaciones de dos o más de los mismos. Entre ellos, se prefieren compuestos de titanio que tengan "a" de 1, 2 ó 3 en la fórmula anterior y se prefiere particularmente el tetra-n-butoxititanio.

El compuesto de organomagnesio anterior es cualquier compuesto que contenga un enlace magnesio-carbono en su interior. Los ejemplos del compuesto de organomagnesio son compuestos representados por las siguientes fórmulas:



en las que R⁹ a R¹¹ son un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y X³ es un átomo de halógeno.

Los ejemplos de R⁹ a R¹¹ son grupos alquilo, grupos arilo, grupos aralquilo y grupos alqueno, aquellos grupos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, respectivamente, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo isobutilo, un grupo n-pentilo, un grupo isoamilo, un grupo ciclopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo n-octilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo fenilo y un grupo bencilo.

Los ejemplos de X³ en la fórmula anterior son un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo. Entre ellos, se prefiere particularmente un átomo de cloro.

Los ejemplos del compuesto de Grignard representados por la primera de las fórmulas anteriores son cloruro de metilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de n-propilmagnesio, cloruro de isopropilmagnesio, cloruro de n-butilmagnesio, cloruro de isobutilbutilmagnesio, cloruro de terc-butilmagnesio, cloruro de n-pentilmagnesio, cloruro de isoamilmagnesio, cloruro de ciclopentilmagnesio, cloruro de n-hexilmagnesio, cloruro de ciclohexilmagnesio, cloruro de n-octilmagnesio, cloruro de 2-etilhexilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio y cloruro de bencilmagnesio. Entre ellos, se prefiere el cloro de etilmagnesio, cloruro de n-propilmagnesio, cloruro de isopropilmagnesio, cloruro de n-butilmagnesio o cloruro de isobutilbutilmagnesio y se prefiere particularmente el cloruro de n-butilmagnesio para obtener catalizadores de polimerización con un buen soporte de forma.

Estos compuestos de Grignard se usan preferiblemente en forma de solución en éter de los mismos. Los ejemplos de éter son éteres de dialquilo tales como éter dietílico, éter di-n-propílico, éter diisopropílico, éter di-n-butílico, éter diisobutílico, etil n-butil éter y éter diisoamílico y éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano. Entre ellos, se prefieren los dialquiléteres y particularmente se prefieren el éter di-n-butílico o éter diisobutílico.

La etapa (I) puede usar compuestos éster. Los ejemplos de la misma son ésteres de ácido monocarboxílico y ésteres de ácido policarboxílico.

Los ejemplos más específicos de los mismos son ésteres de ácido carboxílico alifático saturados, ésteres de ácido carboxílico alifático insaturados, ésteres de ácido carboxílico alicíclico y ésteres de ácido carboxílico aromático. Otros ejemplos específicos de los mismos son acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de fenilo, propionato de metilo, propionato de etilo, butirato de etilo, valerato de etilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de butilo, toluato de metilo, toluato de etilo, anisato de etilo, succinato de dietilo, succinato de di-n-butilo, succinato de diisobutilo, malonato de dietilo, malonato de di-n-butilo, malonato de diisobutilo, maleato de dimetilo, maleato de di-n-butilo, maleato de diisobutilo, itaconato de dietilo, itaconato de di-n-butilo, itaconato de diisobutilo, ftalato de monoetilo, ftalato de dimetilo, metiletilftalato, metalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dipentilo, ftalato de di-n-hexilo, ftalato de di-n-pentilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de di(2-etilhexilo), ftalato de diisodecilo, ftalato de dicitlohexilo y ftalato de difenilo. Entre ellos, se prefieren los ásteres de ácido carboxílico alifático insaturado tales como ásteres de ácido metacrílico y ásteres de ácido maleico o ásteres de ácido carboxílico aromático tales como ásteres de ácido benzoico y ásteres de ácido ftálico y se prefieren particularmente ásteres de dialquilo de ácido ftálico.

ES 2 356 545 A1

Los ejemplos del disolvente en la etapa (I) son hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano y decano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, metilciclohexano y decalina; dialquil éteres tales como éter dietílico, éter di-n-propílico, éter diisopropílico, éter di-n-butílico, éter diisobutílico, etil n-butil éter y éter diisoamílico; y un éter cíclico tal como tetrahidrofurano.

El compuesto de silicio en la etapa (I) se usa en una cantidad de normalmente 1 a 500 mol, preferiblemente de 1 a 300 mol y particularmente preferiblemente de 3 a 100 mol, en términos de una cantidad de átomos de silicio contenidos en el compuesto de silicio usado en la etapa (I), por un mol de átomos de titanio contenido en el compuesto de titanio usado en la etapa (I).

El compuesto de organomagnesio en la etapa (I) se usa en una cantidad tal que la cantidad total de los átomos de titanio anteriores y átomos de silicio es normalmente de 0,1 a 10 mol, preferiblemente de 0,2 a 5,0 mol y particularmente preferiblemente de 0,5 a 2,0 mol por mol de átomos de magnesio contenidos en el compuesto de organomagnesio usado en la etapa (I).

También, puede determinarse la cantidad usada de cada uno de los compuestos de titanio, el compuesto de silicio y el compuesto de organomagnesio en la etapa (I) de manera que una cantidad de átomos de magnesio contenido en el precursor de un componente de un catalizador sólido obtenido es de 1 a 51 mol, preferiblemente de 2 a 31 mol y particularmente preferiblemente de 4 a 26 por un mol de átomos de titanio contenido en el precursor del componente del catalizador sólido.

El compuesto de éster en la etapa (I) se usa en una cantidad de normalmente 0,05 a 100 mol, preferiblemente de 0,1 a 60 mol y particularmente preferiblemente de 0,2 a 30 mol por un mol de átomos de titanio contenido en el compuesto de titanio usado en la etapa (I).

En la etapa (I), el compuesto de organomagnesio se añade normalmente a de -50 a 100°C, preferiblemente de -30 a 70°C y particularmente preferiblemente de -25 a 50°C a la solución que contiene un disolvente, un compuesto de sílice que contiene un enlace Si-O y un compuesto de titanio. Su tiempo de adición no está particularmente limitado y normalmente es de 30 minutos a 6 horas. Para producir un catalizador con buen soporte de forma, el compuesto de organomagnesio se añade preferiblemente al mismo continuamente.

Después de añadir el compuesto de organomagnesio a la solución anterior, la agitación en la etapa (I) se continúa para promover la reacción. El tiempo de agitación depende posteriormente de la temperatura de la solución y es de 15 a 200 horas y preferiblemente de 18 a 200 horas cuando la temperatura de la solución es de 10°C a menor de 30°C y es de 3 a 200 horas y preferiblemente de 4 a 200 horas cuando la temperatura de la solución es de 30 a 70°C. La realización más preferible es una agitación durante 4 a 200 horas a una temperatura de la solución de 30 a 70°C.

Los ejemplos de un método para medir la concentración de magnesio en la etapa (I) es una espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente a alta frecuencia (ICP-AES) y un método de absorción atómica conocido en la técnica. La ICP-AES normalmente comprende las etapas de (i) descomponer los compuesto orgánicos contenidos en una muestra de medida mediante un pretratamiento tal como irradiación con microondas, una digestión ácida y una calcinación en seco, obteniendo de esta manera una muestra pretratada, (ii) disolver la muestra pretratada en un ácido tal como ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, obteniendo de esta manera una solución como una muestra líquida y (iii) medir la muestra líquida usando una curva de calibrado. La curva de calibrado se prepara basándose en las concentraciones de magnesio e intensidades de emisión de tres o más clases de muestras patrón que tienen concentraciones de magnesio conocidas.

La concentración de magnesio anterior corresponde a una cantidad del compuesto de organomagnesio no reaccionado contenido en la mezcla de reacción. Cuanto mayor sea la concentración de magnesio, mayor será la cantidad de polvos finos contenidos en el precursor de un componente de un catalizador sólido obtenido. Por consiguiente, para obtener el precursor de un componente de un catalizador sólido que sólo contiene una pequeña cantidad de polvos finos, la agitación se continúa hasta que la concentración de magnesio disminuye a 9 ppm en peso o menor y preferiblemente a 7 ppm en peso o menor, que es un punto final sustancial de la reacción.

Los ejemplos de un método para la separación sólido-líquido en la etapa (II) son un método de filtración y un método de decantación.

La separación sólido-líquido en la etapa (II) se realiza preferiblemente y eficazmente de acuerdo con un método que comprende la etapa de (i) detener la agitación cuando la concentración de magnesio disminuye a 9 ppm en peso o menor y (ii) permitir que la mezcla de reacción repose, precipitando de esta manera un precursor de un componente de un catalizador sólido formado.

La etapa anterior (ii) se realiza normalmente de -10 a 100°C, preferiblemente de 20 a 70°C y más preferiblemente de 20 a 50°C desde un punto de vista económico.

La etapa anterior (ii) no tiene un tiempo particularmente limitado, que generalmente depende del volumen del reactor o de la mezcla de reacción y de la velocidad de precipitación de un precursor de un componente de un catalizador sólido. Sin embargo, es necesario permitir que la mezcla de reacción repose hasta que el precursor de un

ES 2 356 545 A1

componente de un catalizador sólido precipita completamente. El tiempo es normalmente de 10 minutos a 10 días y preferiblemente de 10 minutos a 24 horas, desde un punto de vista económico.

El precursor de un componente de un catalizador sólido obtenido en la etapa (II) puede lavarse con un disolvente a purificar. Los ejemplos del disolvente son hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano y decano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, y xileno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano y ciclopentano e hidrocarburos halogenados tales como 1,2-dicloroetano y monoclorobenceno. Entre ellos, se prefieren los hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos aromáticos, más preferiblemente los hidrocarburos aromáticos y se prefieren adicionalmente tolueno o xileno.

Los ejemplos del elemento del Grupo 4 para M en la fórmula anterior son titanio, zirconio y hafnio. Entre ellos, se prefiere titanio. Los ejemplos del elemento del Grupo 3 para M en la misma son boro, aluminio, galio, indio y talio. Entre ellos, se prefiere boro o aluminio y se prefiere más aluminio. Los ejemplos del elemento del Grupo 14 para M en la misma son silicio, germanio, estaño y plomo. Entre ellos, se prefiere silicio, germanio o estaño y se prefiere más silicio. M es particularmente preferiblemente titanio o silicio.

Los ejemplos de R² en la fórmula anterior son grupos alquilo lineales o ramificados tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isoamilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo y un grupo n-dodecilo; los grupos cicloalquilo tales como un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo; grupos arilo tales como un grupo fenilo, un grupo cresilo, un grupo xililo, y un grupo naftilo; grupos alcoxi lineales o ramificados tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo isobutoxi, un grupo n-pentiloxi, un grupo isoamiloxi, un grupo n-hexiloxi, un grupo n-heptiloxi, un grupo n-octiloxi, un grupo n-deciloxi y un grupo n-dodeciloxi; grupos cicloalcoxi tales como un grupo ciclopentiloxi y un grupo ciclohexiloxi; y grupos ariloxi tales como un grupo fenoxi, un grupo siloxi y un grupo naftoxi. Entre ellos, se prefieren grupos alquilo o grupos alcoxi que tienen de 2 a 18 átomos de carbono; o grupos arilo o grupos ariloxi que tienen de 6 a 18 átomos de carbono.

En la fórmula anterior m es una valencia de M. Cuando M es un elemento del Grupo 4, M es 4, cuando M es un elemento del Grupo 13 m es 3 y cuando M es un elemento del Grupo 14 m es 4. En la fórmula anterior b es un número que satisface $0 < b \leq m$. Cuando M es un elemento del Grupo 4 o 14, b es un número que satisface $0 < b \leq 4$ y cuando M es un elemento del Grupo 13 b es un número que satisface $0 < b \leq 3$. Cuando M es un elemento del Grupo 4 ó 14, b es preferiblemente 3 ó 4 y más preferiblemente 4. Cuando M es un elemento del Grupo 13, b es preferiblemente 3.

Los ejemplos del compuesto metálico de halogenación representado por la fórmula anterior son compuestos de titanio descritos en la Patente de Estados Unidos N° 6.187.883 mencionada anteriormente y compuestos de cloración de elementos del Grupo 13 ó 14 descritos en la Patente de Estados Unidos N° 6.903.041 mencionada anteriormente.

Los compuestos de titanio para halogenación del compuesto metálico de halogenación representados por la fórmula anterior son preferiblemente tetrahaluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio o trihaluros de alcoxítitanio tales como tricloruro de metoxítitanio, tricloruro de etoxítitanio, tricloruro de n-butoxítitanio, tricloruro de isobutoxítitanio, tricloruro de fenoxítitanio y tribromuro de etoxítitanio; más preferiblemente tetrahaluros de titanio y particularmente preferiblemente tetracloruro de titanio.

Los compuestos de cloración anteriores de los elementos del Grupo 13 ó 14 del compuesto metálico de halogenación representados por la fórmula anterior son preferiblemente dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, tricloroaluminio, tetraclorosilano, feniltriclorosilano, metiltriclorosilano, etiltriclorosilano, n-propiltriclorosilano o p-toliltriclorosilano; más preferiblemente los compuesto de cloración de los elementos del Grupo 14 y particularmente preferiblemente tetraclorosilano o feniltriclorosilano.

El compuesto metálico de halogenación se usa en una cantidad normalmente de 0,1 a 1.000 mmol, preferiblemente de 0,3 a 500 mmol y particularmente preferiblemente de 0,5 a 300 mmol, por un gramo del precursor de un componente de un catalizador sólido. El compuesto metálico de halogenación se usa de una vez o en dos o más porciones.

Los ejemplos del donador de electrones interno anterior son donadores de electrones que contienen oxígeno tales como alcoholes, fenoles, cetonas, aldehídos, ácido carboxílicos, ésteres de ácidos orgánicos o inorgánicos, éteres, amidas de ácido y anhídridos de ácido; y donadores de electrones que contienen nitrógeno tales como amoniaco, aminas, nitrilos e isocianatos. Entre ellos se prefieren los ésteres o éteres de ácidos orgánicos.

Los ejemplos específicos y preferibles de los ésteres anteriores de los ácidos orgánicos son compuestos éster ejemplificados anteriormente. Entre ellos, se prefieren particularmente ftalatos de dialquilo. Los ejemplos de los éteres anteriores son aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos N° 6.903.041 mencionada anteriormente. Entre ellos, se prefieren los éteres de dialquilo y particularmente se prefiere éter de dibutilo o éter de disoamilo.

El donador de electrones interno son preferiblemente ésteres de ácidos orgánicos, particularmente preferiblemente ésteres de dialquilo de ácidos dicarboxílicos aromáticos y más preferiblemente ftalatos de dialquilo.

ES 2 356 545 A1

El donador de electrones interno se usa en una cantidad de normalmente 0,1 a 1.000 mmol, preferiblemente de 0,3 a 500 mmol y particularmente preferiblemente de 0,5 a 300 mmol por un gramo del precursor de un componente de un catalizador sólido. El donador de electrones interno se usa de una vez o en dos o más porciones.

5 Los ejemplos del haluro de ácido orgánico anterior usados opcionalmente son haluros de ácido monocarboxílico y haluros de ácido policarboxílico. Los ejemplos más específicos del mismo son haluros de ácido carboxílico alifático, haluros de ácido carboxílico alicíclico, y haluros de ácido carboxílico aromático. Otros ejemplos específicos adicionales del mismo son cloruro de acetilo, cloruro de propanoilo, cloruro de butanoilo, cloruro de valeroilo, cloruro de acrililoilo, cloruro de metacrililoilo, cloruro de benzoilo, cloruro de toluoilo, cloruro de anisoilo, cloruro de succinoilo, 10 cloruro de malonilo, cloruro de malenilo, cloruro de itaconoilo y cloruro de ftaloilo. Entre ellos, se prefieren cloruros de ácido carboxílico aromáticos tales como cloruro de benzoilo, cloruro de toluoilo y cloruro de ftaloilo y se prefiere particularmente el cloruro de ftaloilo.

15 El haluro de ácido orgánico se usa en una cantidad de normalmente 0,1 a 50 mol, adicionalmente preferiblemente de 0,3 a 20 mol y particularmente preferiblemente de 0,5 a 10 mol por un mol de átomos de titanio contenidos en el precursor de un componente de un catalizador sólido. Cuando la cantidad supera los 50 mol, las partículas del componente de catalizador sólido obtenidas pueden romperse.

20 El precursor de un componente de un catalizador sólido, el compuesto metálico de halogenación, el donador de electrones interno y el haluro de ácido orgánico no están particularmente limitados en un método de puesta en contacto de unos con otros. Los ejemplos del método son aquellos conocidos en la técnica tales como un método en suspensión y un método de compresión mecánica (por ejemplo un método de compresión en un molino de bolas). El método de compresión mecánica se realiza preferiblemente en presencia de un agente de dilución, para controlar una cantidad de 25 polvos finos contenidos en el componente de catalizador sólido obtenido y también para controlar la amplitud de la distribución del tamaño de partícula del componente de catalizador sólido obtenido.

Los ejemplos del agente de dilución son hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano y octano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano y 30 ciclopentano; e hidrocarburos halogenados tales como 1,2-dicloroetano y monoclorobenceno. Entre ellos, se prefieren particularmente los hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos halogenados.

El método de suspensión anterior tiene una concentración en suspensión normalmente de 0,05 a 0,7 g de sólido/ml de disolvente y particularmente preferiblemente de 0,1 a 0,5 g de sólido/ml de disolvente. La puesta en contacto anterior se realiza normalmente a de 30 a 150°C, preferiblemente a de 45 a 135°C y particularmente preferiblemente 35 a de 60 a 120°C. El tiempo de contacto no está particularmente limitado y es preferiblemente de 30 minutos a aproximadamente 6 horas, normalmente.

Los ejemplos del compuesto de organoaluminio usado en la presente invención son aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos N° 6.90.041 mencionada anteriormente. Entre ellos, se prefieren trialkilaluminios, mezclas de 40 trialkilaluminios con haluros de dialquilaluminio o alquilalumoxanos y adicionalmente se prefieren trietilaluminio, triisobutilaluminio, una mezcla de trietilaluminio con cloruro de dietilaluminio o tetraetildialumoxano.

Los ejemplos del donador de electrones externo opcionalmente usado en la presente invención son aquellos descritos en la Patente de Estados Unidos N° 6.187.883 mencionada anteriormente. Entre ellos, se prefieren compuestos que 45 contienen oxígeno o compuestos que contienen nitrógeno. Los ejemplos de los compuestos que contienen oxígeno son alcoxisilicios, éteres, ésteres y cetonas. Entre ellos, se prefieren los alcoxisilicios o éteres.

Los alcoxisilicios anteriores son preferiblemente compuestos representados por la siguiente fórmula:



55 en la que R^{26} es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno, o un grupo que contiene un heteroátomo; R^{27} es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; h es un número que satisface a $0 \leq h < 4$; y cuando existen múltiples R^{26} o R^{27} , son iguales o diferentes entre sí, respectivamente.

Los éteres anteriores, como el donador de electrones externo, son más preferiblemente éteres cíclicos. Los éteres cíclicos son compuestos heterocíclicos que tienen uno o más enlaces éter (-C-O-C-) en sus anillos y más preferiblemente 60 éteres cíclicos que tienen uno o más enlaces diéter (-C-O-C-O-C-) en sus anillos.

El donador de electrones externo es particularmente preferiblemente ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexiletil- 65 dimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, terc-butiletildimetoxisilano, terc-butil-n-propildimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitlobutildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, 1,3-dioxolano o 1,3-dioxano.

El componente de catalizador sólido, el compuesto de organoaluminio y el donador de electrones externo usado opcionalmente no están particularmente limitados en un método de puesta en contacto de aquellos componentes entre

sí, siempre y cuando se forme un catalizador sólido para la polimerización de olefinas. Su contacto se realiza en presencia de un disolvente o en ausencia del mismo. Los ejemplos del método de contacto de estos componentes son (i) un método que comprende las etapas de poner en contacto todos aquellos componentes formando de esta manera un producto de contacto (es decir, un catalizador de polimerización) y después suministrando el producto de contacto a un reactor de polimerización, (ii) un método que comprende la etapa de suministrar aquellos componentes por separado a un reactor de polimerización, poniendo en contacto aquellos componentes entre sí en el reactor de polimerización para formar un catalizador de polimerización y (iii) un método que comprende las etapas de poner en contacto dos cualquiera de estos componentes entre sí, formando de esta manera un producto de contacto y después suministrando el producto de contacto y el componente restante por separado a un reactor de polimerización, poniéndolos en contacto de esta manera entre sí en el reactor de polimerización para formar un catalizador de polimerización.

Los ejemplos de la olefina usada en el proceso de producción de poliolefina de la presente invención son etileno y α -olefinas que tienen tres o más átomos de carbono. Los ejemplos de estas α -olefinas son mono-olefinas lineales tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 1-deceno; mono-olefinas ramificadas tales como 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno y 4-metil-1-penteno; y mono-olefinas cíclicas tales como vinilciclohexano; y combinaciones de dos o más de estas olefinas. Entre ellas, se prefieren homopolímeros de etileno, homopolímeros de propileno o copolímeros de combinaciones de dos o más clases de olefinas, y aquellas combinaciones que contienen etileno o propileno como un monómero principal. Las combinaciones anteriores de dos o más clases de olefinas pueden contener combinaciones de dos o más clases de α -olefinas excepto propileno y pueden contener dos o más monómeros que llevan un enlace insaturado tal como dienos conjugados y dienos no conjugados.

Los polímeros de olefina producidos de acuerdo con el proceso de producción de poliolefina de la presente invención son preferiblemente homopolímeros de propileno, homopolímeros de 1-buteno, homopolímeros de 1-penteno, homopolímeros de 1-hexeno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-1-buteno, copolímeros de etileno-1-hexeno, copolímeros de propileno-1-buteno, copolímeros de propileno-1-hexeno, copolímeros de etileno-propileno-1-buteno, copolímeros de etileno-propileno-1-hexeno o copolímeros de bloque producidos por polimerización multietapa de estas olefinas.

Para producir polímeros de olefina que tengan buenas propiedades de polvo, el catalizador de polimerización de la presente invención puede producirse más preferiblemente de acuerdo con el método mencionado a continuación que con el método mencionado anteriormente, comprendiendo el primero de estos métodos las etapas de:

(1) polimerizar una pequeña cantidad de una olefina en presencia del componente de catalizador sólido mencionado anteriormente y un compuesto de organoaluminio, formando de esta manera un componente de un catalizador sólido modificado, cuya superficie se cubre con el polímero olefínico resultante; y

(2) poner en contacto el componente de catalizador sólido modificado con el compuesto de organoaluminio mencionado anteriormente y un donador de electrones externo formando de esta manera un catalizador de polimerización.

Respecto a la etapa anterior (1):

- su polimerización se denomina "pre-polimerización" en contraste con la "polimerización principal" realizada en el proceso de producción de un polímero olefínico de la presente invención. Dicha pre-polimerización se describe en la Patente de Estados Unidos N° 6.187.883 o la Patente de Estados Unidos N° 6.903.041 mencionadas anteriormente;

- la olefina usada es la misma que o diferente de las olefinas usadas en la polimerización principal;

- puede usarse un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno para regular el peso molecular del polímero olefínico resultante;

- puede usarse el donador de electrones externo mencionado anteriormente; y

- el componente de catalizador sólido modificado anterior generalmente se denomina "componente del catalizador sólido pre-polimerizado".

En la presente invención, la expresión "componente de catalizador sólido" se refiere no sólo al componente de catalizador sólido no modificado mencionado anteriormente, sino también al componente de catalizador sólido modificado mencionado anteriormente (es decir, el componente de catalizador sólido pre-polimerizado) o la combinación de los mismos.

La pre-polimerización anterior es preferiblemente una polimerización en suspensión en un disolvente de hidrocarburo inerte tal como propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, benceno y tolueno.

El compuesto de organoaluminio en la etapa anterior (1) (es decir, pre-polimerización) se usa en una cantidad de generalmente 0,5 a 700 mol, preferiblemente 0,8 a 500 mol y particularmente preferiblemente 1 a 200 mol por un mol de átomos de titanio contenidos en el componente de catalizador sólido usado en la etapa (1).

ES 2 356 545 A1

La olefina en la etapa anterior (1) se pre-polimeriza en una cantidad de generalmente 0,01 a 1.000 g, preferiblemente de 0,05 a 500 g y particularmente preferiblemente de 0,1 a 200 g por un gramo de componente de catalizador sólido usado en la etapa (1).

5 La polimerización en suspensión en la etapa anterior (1) tiene una concentración en suspensión del componente de catalizador sólido de preferiblemente 1 a 500 g de componente de catalizador sólido/litro de disolvente y particularmente preferiblemente de 3 a 300 g de componente de catalizador sólido/litro de disolvente.

10 La etapa (1) anterior se realiza preferiblemente a -20 a 100°C y particularmente preferiblemente de 0 a 80°C y bajo una presión parcial de una olefina en una fase gas de preferiblemente 0,01 a 2 MPa y particularmente preferiblemente de 0,1 a 1 MPa con la condición de que una olefina en un estado líquido a una temperatura de pre-polimerización y a una presión de pre-polimerización no se limite a la misma. Un tiempo de pre-polimerización no se limita particularmente y es preferiblemente de 2 minutos a 15 horas.

15 El componente de catalizador sólido, el compuesto de organoaluminio y la olefina en la etapa anterior (1) se suministran a un reactor de pre-polimerización de acuerdo con el método ejemplificado a continuación (i) o (ii):

(i) un método que comprende la etapa de suministrar el componente de catalizador sólido y el compuesto de organoaluminio y después suministrar la olefina; o

20 (ii) un método que comprende las etapas de suministrar el componente de catalizador sólido y la olefina y después suministrar el compuesto de organoaluminio.

25 La olefina en la etapa anterior (1) se suministra a un reactor de pre-polimerización de acuerdo con el método ejemplificado a continuación (i) o (ii):

(i) un método para suministrar secuencialmente la olefina al reactor de pre-polimerización para mantener una presión interna del reactor de pre-polimerización a un nivel predeterminado; o

30 (ii) un método para suministrar una cantidad total predeterminada de la olefina al mismo tiempo al reactor de pre-polimerización.

35 El donador de electrones externo en la etapa anterior (1) se usa opcionalmente en una cantidad de generalmente 0,01 a 400 mol, preferiblemente 0,02 a 200 mol y particularmente preferiblemente 0,03 a 100 mol por un mol de átomos de titanio contenido en el componente de catalizador sólido usado en la etapa (1) y se usa opcionalmente en una cantidad de generalmente 0,003 a 5 mol, preferiblemente 0,005 a 3 mol y particularmente preferiblemente 0,01 a 2 mol por un mol del compuesto de organoaluminio usado en la etapa (1).

40 El donador de electrones externo en la etapa (1) se suministra a un reactor de pre-polimerización de acuerdo con el método ejemplificado a continuación (i) o (ii):

(i) un método para suministrar independientemente el donador de electrones externo a un reactor de pre-polimerización; o

(ii) un método para suministrar un producto de contacto del donador de electrones externo con el compuesto de organoaluminio a un reactor de pre-polimerización;

50 El compuesto de organoaluminio en la polimerización principal se usa en una cantidad de normalmente 1 a 10.000 y particularmente preferiblemente de 5 a 6.000 mol, por un mol de átomos de titanio contenidos en el componente de catalizador sólido usado en la polimerización principal.

55 El donador de electrones externo en la polimerización principal se usa en una cantidad de normalmente 0,1 a 2.000 mol, preferiblemente de 0,3 a 1.000 mol y particularmente preferiblemente de 0,5 a 800 mol, por un mol de los átomos de titanio contenidos en el componente de catalizador sólido usado en la polimerización principal o se usa en una cantidad de normalmente 0,001 a 5 mol, preferiblemente de 0,005 a 3 mol, y particularmente preferiblemente de 0,01 a 1 mol, por un mol del compuesto de organoaluminio usado en la polimerización principal.

60 La polimerización principal se realiza (1) normalmente de -30 a 300°C, y preferiblemente de 20 a 180°C, (2) a presión, que no está particularmente limitada, normalmente de presión atmosférica a 10 MPa, y preferiblemente de 200 kPa a 5 MPa, desde un punto de vista industrial y económico, (3) de acuerdo con un método discontinuo o un método continuo y (4) de acuerdo con (i) un método de polimerización en suspensión o solución con disolventes de hidrocarburo inertes tales como propano, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano y octano, (ii) un método de polimerización a granel usando una olefina como un disolvente, olefina que es líquida a una temperatura de polimerización o (iii) un método de polimerización en fase gas.

ES 2 356 545 A1

Para controlar un peso molecular de los polímeros de olefina obtenidos en la polimerización principal, puede usarse un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno y alquil cinc (por ejemplo, dimetil cinc y dietil cinc).

De acuerdo con la presente invención, puede obtenerse

- (i) polímeros olefínicos que contienen sólo una pequeña cantidad de polvos finos,
- (ii) un precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas
- (iii) un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas y
- (iv) un catalizador sólido para la polimerización de olefinas.

15 Ejemplo

La presente invención se ejemplifica con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos que no limitan la presente invención.

20 Ejemplo 1

(1) Preparación del precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas

25 Etapa (I): Un matraz separable con un volumen interno de 500 ml equipado con un agitador se purgó con nitrógeno gas. Se pusieron en el matraz 188 ml de hexano (disolvente), 8,9 ml (25 mmol) de tetra-n-butoxititanio (compuesto de titanio) y 88,2 ml (395 mmol) de tetraetoxisilano (compuesto de silicio que contiene el enlace Si-O). Mientras se agitaba la mezcla resultante y se mantenía una temperatura interna del matraz a 100°C, 204 ml de una solución de éter di-n-butílico (concentración: 2,1 mol/litro) de cloruro de n-butilmagnesio (compuesto de organomagnesio) se
30 añadieron gota a gota a la mezcla durante 4 horas a una velocidad de goteo constante. Una vez completada la adición gota a gota, la mezcla de reacción obtenida se ajustó a 20°C y se continuó agitando durante 24 horas. Se encontró que una muestra en fase líquida de la mezcla de reacción tenía una concentración de magnesio de 7 ppm en peso. Después, se detuvo la agitación y se permitió que la mezcla de reacción reposara durante 18 horas a temperatura ambiente (20°C) lo que formó un sobrenadante líquido como una capa superior de la mezcla de reacción. Se encontró que la mezcla de
35 reacción no contenía precipitados blancos.

Etapa (II): El sobrenadante líquido se retiró por decantación y el sólido obtenido se lavó con 280 ml de tolueno tres veces. Y después se secó a presión reducida a 40°C, obteniendo de esta manera 62 g de un precursor de un componente de un catalizador sólido negro. El precursor de un componente de un catalizador sólido se observó con un
40 microscopio electrónico de exploración (SEM: VE-8800 fabricado por KEYENCE CORPORATION), y se encontró que no contenía polvos finos.

(2) Preparación del componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas

45 Se añadieron 160 ml de tolueno al precursor de un componente de un catalizador sólido anterior, obteniendo de esta manera una suspensión en tolueno del precursor de un componente de un catalizador sólido. Se encontró que su concentración era de 0,22 g de precursor/ml de disolvente.

50 Un matraz de 100 ml equipado con un agitador, un embudo de goteo y un termómetro se purgó con nitrógeno gas. La suspensión anterior se añadió en una cantidad tal que 7,00 g del precursor de un componente de un catalizador sólido se añadieron al mismo. Después, se añadieron 3,2 ml de tolueno al mismo para ajustar la concentración de la suspensión a 0,20 g de precursor/ml de disolvente. Se añadió al mismo 5,1 ml (31,9 mmol) de feniltriclorosilano (compuesto metálico de halogenación) y 5,4 ml (74 mmol) de ftalato de di(2-etilhexilo) (donador de electrones interno)
55 y la mezcla resultante se agitó a 105°C durante 2 horas. La mezcla se separó sólido-líquido y el sólido obtenido se lavó a 100°C con 35 ml de tolueno tres veces, obteniendo de esta manera un sólido lavado. El sólido lavado se combinó con 10 ml de tolueno y 3,5 ml (32 mmol) de tetracloruro de titanio (compuesto metálico de halogenación) se añadieron al mismo, y la mezcla resultante se agitó a 105°C durante 2 horas. La mezcla se separó sólido-líquido. El sólido obtenido se lavó a 100°C con 35 ml de tolueno seis veces y se lavó adicionalmente a temperatura ambiente con 35 ml de hexano
60 dos veces. El sólido lavado se secó a presión reducida obteniendo de esta manera 7,31 g de un componente de un catalizador sólido que tiene propiedades de partícula excelentes.

Se encontró que el componente de catalizador sólido contenía 0,77% en peso de átomos de titanio, 27% en peso de ftalato de di(2-etilhexilo) y se encontró que tenía un diámetro de partícula medio de 35,1 μm , siendo el total del
65 componente de catalizador sólido del 100% en peso. El componente de catalizador sólido se observó con un SEM y se encontró que no contenía polvos finos.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

ES 2 356 545 A1

La concentración de magnesio anterior (7 ppm en peso) se midió de acuerdo con una espectroscopia de emisión de plasma acoplado inductivamente de alta frecuencia (espectroscopia de emisión ICP), que comprende las etapas de:

- 5 (i) muestrear 1 ml de una fase líquida de una mezcla de reacción;
- (ii) añadir 6 ml de etanol a la misma, obteniendo de esta manera un líquido diluido;
- (iii) pesar una parte del líquido diluyente con una placa de platino;
- 10 (iv) añadir varios mililitros de ácido sulfúrico concentrado a la misma;
- (v) calentar con un calentador, obteniendo de esta manera un material carbonizado;
- (vi) calentar el material carbonizado en un horno eléctrico, obteniendo de esta manera un material calcinado;
- 15 (vii) añadir varios mililitros de ácido sulfúrico concentrado al mismo;
- (viii) evaporar hasta sequedad, obteniendo de esta manera un sólido;
- 20 (ix) añadir varios mililitros de ácido clorhídrico concentrado y agua pura al sólido y calentar la mezcla resultante, obteniendo de esta manera una solución;
- (x) añadir agua a la solución, obteniendo de esta manera una solución de muestra para medición;
- 25 (xi) medir un espectro de excitación de átomos ICP (ICP-AES) con un aparato VISTA-PRO fabricado por Varian, Inc.; y
- (xii) calcular una concentración de magnesio usando una curva de calibrado preparada por separado.

30 El diámetro de partícula medio anterior del componente de catalizador sólido se midió usando un aparato SALD-2100 fabricado por Shimadzu Corporation.

35 La cantidad anterior de átomos de titanio (0,77% en peso) contenida en el componente de catalizador sólido se midió de acuerdo con un método que comprende las etapas de:

- (i) descomponer aproximadamente 20 mg del componente de catalizador sólido con aproximadamente 30 ml de ácido sulfúrico diluido 2 normal (2 N);
- 40 (ii) añadir 3 ml (cantidad en exceso) de agua con peróxido de hidrógeno que tiene una concentración del 3% en peso en la misma, preparando de esta manera una muestra líquida;
- (iii) medir una absorción característica de la muestra líquida a 410 nm con un espectrofotómetro de doble rayo U-2001, fabricado por Hitachi, Ltd.; y
- 45 (iv) obtener una cantidad de átomos de titanio usando una curva de calibrado preparada por separado.

50 La cantidad anterior del ftalato de di(2-etilhexilo) (27% en peso) contenida en el componente de catalizador sólido se midió de acuerdo con un método que comprende las etapas de:

- (i) disolver aproximadamente 30 mg del componente de catalizador sólido en un disolvente mixto que consiste en N,N-dimetilacetamida (75 ml) y hexano (25 ml), preparando de esta manera una solución; y
- 55 (ii) medir una cantidad de ftalato de di(2-etilhexilo) contenido en la solución de acuerdo con un método de patrón interno de cromatografía de gas.

Ejemplo 2

60 (1) *Preparación del precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas*

Etapa (I): La etapa (I) del Ejemplo 1 se repitió excepto que el tiempo de agitación continua de 24 horas después de completarse la adición gota a gota se cambió a 20 horas. Se encontró que una muestra en fase líquida de la mezcla de reacción tenía una concentración de magnesio de 7 ppm en peso. Después, la agitación se detuvo y se permitió que la mezcla de reacción reposara durante 18 horas a temperatura ambiente (20°C), que formó un sobrenadante líquido como una capa superior de la mezcla de reacción. Se encontró que la mezcla de reacción no contenía precipitados blancos.

ES 2 356 545 A1

Etapa (II): La etapa (II) del Ejemplo 1 se repitió y se encontró que el precursor de un componente de un catalizador sólido obtenido no contenía polvos finos (observación SEM).

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5

Ejemplos Comparativos 1 a 4

(1) *Preparación del precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas*

10

Etapa (I): La etapa (I) del Ejemplo 1 se repitió excepto que el tiempo de agitación continua de 24 horas después de completarse la adición gota a gota se cambió a 12 horas, 6 horas, 3 horas y 1 hora, respectivamente. Se encontró que una muestra en fase líquida de la mezcla de reacción tenía una concentración de magnesio de 13 ppm en peso, 20 ppm en peso, 300 ppm en peso y 700 ppm en peso, respectivamente. Se encontró que la mezcla de reacción contenía una pequeña cantidad de precipitados blancos en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y se encontró que contenía una gran cantidad de precipitados blancos en los Ejemplos Comparativos 3 y 4.

15

Etapa (II): La etapa (II) del Ejemplo 1 se repitió, respectivamente. Se encontró que el precursor de un componente de un catalizador sólido obtenido contenía una pequeña cantidad de polvos finos en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y se encontró que contenía una gran cantidad de polvos finos (observación SEM) en los Ejemplos Comparativos 3 y 4.

20

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

25 Ejemplo Comparativo 5

(1) *Preparación del precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas*

Etapa (I): La etapa (I) del Ejemplo 1 se repitió excepto que la agitación continua después de completarse la adición gota a gota no se realizó. Se encontró que una muestra en fase líquida de la mezcla de reacción tenía una concentración de magnesio de 2.200 ppm en peso. Se permitió que la mezcla de reacción reposara durante 18 horas a temperatura ambiente (20°C), que formó un sobrenadante líquido como una capa superior de la mezcla de reacción. Se encontró que la mezcla de reacción contenía una cantidad extremadamente grande de precipitados blancos.

30

Etapa (II): La etapa (II) del Ejemplo 1 se repitió, obteniendo de esta manera 62 g de un precursor de un componente de un catalizador sólido. Se encontró que el componente del precursor de un componente de un catalizador sólido obtenido contenía una cantidad extremadamente grande de polvos finos (observación SEM).

35

(2) *Preparación del componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas*

La Sección (2) del Ejemplo 1 se repitió excepto que el precursor de un componente de un catalizador sólido se cambió por el obtenido en la Sección (1) anterior del Ejemplo Comparativo 5, obteniendo de esta manera 7,30 g de un componente de un catalizador sólido.

45

Se encontró que el componente de catalizador sólido contenía un 0,64% en peso de átomos de titanio, un 27% en peso de ftalato de di(2-etilhexilo) y se encontró que tenía un tamaño de partícula medio de 36,4 μm , siendo el total del componente de catalizador sólido del 100% en peso. El componente de catalizador sólido se observó con un SEM y se encontró que contenía una cantidad extremadamente grande de polvos finos.

50

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

55

(1) *Preparación de un precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas*

Etapa (I): La etapa (I) del Ejemplo 1 se repitió excepto que (i) la temperatura de agitación continua de 20°C después de completarse la adición gota a gota se cambió a 35°C y (ii) el tiempo de agitación de 24 horas posteriormente se cambió a 4 horas. Se encontró que una fase líquida muestreada de la mezcla de reacción tenía una concentración de magnesio de 7 ppm en peso. Después, la agitación se detuvo y se permitió que la mezcla de reacción reposara durante 18 horas a temperatura ambiente (20°C), formándose un sobrenadante líquido como una capa superior de la mezcla de reacción. Se encontró que la mezcla de reacción no contenía precipitados blancos.

60

Etapa (II): La etapa (II) del Ejemplo 1 se repitió y se encontró que el precursor de un componente de un catalizador sólido obtenido no contenía polvos finos (observación SEM).

65

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

ES 2 356 545 A1

Ejemplo 4

(1) Preparación del precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas

5 Etapa (I): La etapa (I) del Ejemplo 1 se repitió excepto que (i) la temperatura de agitación continua de 20°C después de completarse la adición gota a gota se cambió a 40°C y (ii) el tiempo de agitación de 24 horas posterior se cambió a 4 horas. Se encontró que una fase líquida muestreada de la mezcla de reacción tenía una concentración de magnesio de 7 ppm en peso. Después, la agitación se detuvo y se permitió que la mezcla de reacción reposara durante 18 horas a temperatura ambiente (20°C), que formó un sobrenadante líquido como una capa superior de la mezcla de reacción.
10 Se encontró que la mezcla de reacción no contenía precipitados blancos.

Etapa (II): La etapa (II) del Ejemplo 1 se repitió y se encontró que el precursor de un componente de un catalizador sólido obtenido no contenía polvos finos (observación SEM).

15

(2) Preparación del componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas

La Sección (2) del Ejemplo 1 se repitió excepto que el precursor de un componente de un catalizador sólido se cambió por el obtenido en la Sección (1) anterior del Ejemplo 4, obteniendo de esta manera 7,69 g de un componente de un catalizador sólido con propiedades de partícula excelentes. El componente de catalizador sólido se observó con un SEM y se encontró que no contenía polvos finos.

(3) Polimerización de Olefinas

25

Un autoclave de 3 litros de volumen interno equipado con un agitador se secó suficientemente y se llevó a vacío. Se puso en su interior 0,087 MPa de hidrógeno, 650 g de butano y 110 g de 1-buteno y el autoclave se calentó hasta 70°C. Se añadió etileno al mismo hasta que su presión parcial alcanzó los 0,6 MPa. Se presionaron en el autoclave 14,2 mg del componente de catalizador sólido obtenidos de la sección anterior (2) y 5,7 mmol de trietilaluminio (compuesto de organoaluminio) con argón gas, iniciando de esta manera una reacción de polimerización. Mientras se suministraba continuamente el etileno al autoclave y se mantiene su presión total constante, la reacción de polimerización se realizó a 70°C durante 3 horas. Una vez completada la reacción de polimerización, los monómeros no reaccionados se purgaron, obteniendo de esta manera 88,0 g de un copolímero de etileno-1-buteno, con unas propiedades de polvo excelentes. El rendimiento del copolímero por un g del componente de catalizador sólido fue de 6,200 g de copolímero/g de componente de catalizador sólido (actividad de polimerización). El copolímero tenía un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) de 12,8; 2,9% en peso de partes solubles en xileno (CXS); una densidad volumétrica de 0,352 g/cm³; un caudal de fusión (MFR) de 0,48; una proporción de caudal de fusión (MFRR) de 24,8; una viscosidad intrínseca ($[\eta]$) de 2,0 dl/g y 0,9% en peso de polvos que tenían un diámetro de partícula de 177 μ m o menor, siendo el peso total del copolímero del 100% en peso.

40

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

El SCB anterior, que se refiere al número de grupos metilo por 1.000 átomos de carbono, se obtuvo a partir de las absorciones características de las unidades etileno y unidades α -olefina (unidades 1-buteno) asignadas en un espectro de absorción de infrarrojos medidas con un espectrofotómetro de infrarrojos FT/IR-470 PLUS, fabricado por Japan Spectroscopic Co., Ltd., usando una curva de calibración.

45

La CXS anterior, que se refiere a una cantidad de partes solubles en xileno a 20°C se midió de acuerdo con un método que comprende las etapas de:

50

(i) añadir 1 g de copolímero a 200 ml de xileno en ebullición obteniendo de esta manera una solución del copolímero en xileno;

55

(ii) enfriar la solución lentamente a 50°C;

(iii) enfriar adicionalmente la solución a 20°C sumergiéndola en agua en un baño de agua helada con agitación;

(iv) mantener la solución a 20°C durante 3 horas, precipitando de esta manera el copolímero;

60

(v) retirar por filtración el copolímero precipitado, obteniendo de esta manera un filtrado;

(vi) destilar el xileno contenido en el filtrado hasta sequedad, obteniendo de esta manera partes solubles;

65

(vii) pesar las partes solubles; y

(viii) calcular la CXS basada en el mismo.

ES 2 356 545 A1

La densidad volumétrica anterior se midió de acuerdo con JIS K6T21 (1966), siendo “JIS” las Normas Industriales Japonesas.

5 El MFR anterior se refiere a un caudal del copolímero en un estado fundido y se midió a 190°C bajo una carga de acuerdo con ASTM D1238 y el MFRR anterior se refiere a una proporción de un MFR medido bajo una carga de 21,60 kg a un MFR medido a una carga de 2,16 kg. En general, cuanto más ancha sea la distribución de peso molecular de un polímero, mayor será su MFRR.

10 La $[\eta]$ anterior se midió a 135°C, usando tetrahidronaftaleno como un disolvente.

La cantidad anterior de polvos que tienen un tamaño de partícula de 177 μm o menor se midió usando un tamiz.

Ejemplo Comparativo 6

15 (1) *Preparación del precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas*

20 Etapa (I): La etapa (I) del Ejemplo 1 se repitió excepto que (i) la temperatura de agitación continua de 20°C después de completarse la adición gota a gota se cambió a 40°C, y (ii) el tiempo de agitación de 24 horas posteriormente se cambió a 2 horas. Se encontró que una fase líquida mostrada de la mezcla de reacción tenía una concentración de magnesio de 10 ppm en peso. Después, la agitación se detuvo y se permitió que la mezcla de reacción reposara durante 18 horas a temperatura ambiente (20°C), lo que formó un sobrenadante líquido como una capa superior de la mezcla de reacción. Se encontró que la mezcla de reacción contenía una pequeña cantidad de precipitados blancos.

25 Etapa (II): La etapa (II) del Ejemplo 1 se repitió y se encontró que el precursor de un componente de un catalizador sólido obtenido contenía una pequeña cantidad de polvos finos (observación SEM).

30 (2) *Preparación del componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas*

La Sección (2) del Ejemplo 1 se repitió excepto que el precursor de un componente de un catalizador sólido se cambió por el obtenido en la Sección (1) anterior del Ejemplo Comparativo 6, obteniendo de esta manera 7,33 g de un componente de un catalizador sólido. El componente de catalizador sólido se observó con un SEM y se encontró que contenía una pequeña cantidad de polvos finos.

35

(3) *Polimerización de olefinas*

40 La Sección (3) del ejemplo 4 se repitió excepto que el componente del catalizador sólido se cambió por 12,1 mg del componente de catalizador sólido obtenido en la Sección anterior (2), obteniendo de esta manera 77,0 g de un copolímero de etileno-1-buteno. Un rendimiento del copolímero por un gramo del componente de catalizador sólido era de 6,400 g de copolímero/g de componente de catalizador sólido (actividad de polimerización). El copolímero tenía un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) de 12,1; un 2,4% en peso de partes solubles en xileno (CXS); una densidad volumétrica de 0,360 g/cm³, un caudal de fusión (MFR) de 0,42; una proporción de caudal de fusión (MFRR) de 25,0; una viscosidad intrínseca ($[\eta]$) de 2,0 dl/g; y un 1,7% en peso de polvos que tenían un diámetro de partícula de 177 μm o menor siendo el peso total del copolímero del 100% en peso.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 356 545 A1

TABLA 1

5		Ejemplo				Ejemplo Comparativo					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
10	Condiciones de agitación: - Temperatura (°C) - Tiempo (h)	20 24	20 20	35 4	40 4	20 12	20 6	20 3	20 1	20 0	40 2
	Concentración de magnesio (ppm)	7	7	7	7	13	20	300	700	2.200	10
15	Cantidad de precipitados blancos en la Etapa (I)	0	0	0	0	cantidad pequeña	cantidad pequeña	cantidad grande	cantidad grande	cantidad extremadamente grande	cantidad pequeña
	Cantidad de polvos finos en la Etapa (II)	0	0	0	0	cantidad pequeña	cantidad pequeña	cantidad grande	cantidad grande	cantidad extremadamente grande	cantidad pequeña
20	Componente del catalizador: - Cantidad de polvo fino $\leq 20 \mu\text{m}$ (%)	0	-	-	0	-	-	-	-	cantidad extremadamente grande	cantidad pequeña
25	Poliolefina: - Cantidad de polvo $\leq 177 \mu\text{m}$ (%)				0,9						1,7

30 Ejemplo 5

(1) Preparación del componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas

35 Se añadieron 160 ml de tolueno al precursor de un componente de un catalizador sólido obtenido en la Sección (1) del Ejemplo 4, obteniendo de esta manera una suspensión en tolueno del precursor de catalizador sólido. Se encontró que su concentración era de 0,22 g de precursor/ml de disolvente.

40 Un matraz de 100 ml equipado con un agitador, un embudo de goteo y un termómetro se purgó con nitrógeno gas. La suspensión anterior se añadió al matraz en una cantidad tal que 8,00 g del precursor de un componente de un catalizador sólido se añadieron al mismo. Después, 3,6 ml de tolueno se añadieron al mismo para ajustar la concentración de la suspensión a 0,20 g de precursor/ml de disolvente. La temperatura interna del matraz se ajustó a 95°C y 5,4 ml (20 mmol) de ftalato de diisobutilo se añadieron al mismo y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos. La mezcla se separó sólido-líquido y el sólido obtenido se lavó a 90°C con 32 ml de tolueno dos veces, obteniendo de esta manera un sólido lavado. El sólido lavado se combinó con 10 ml de tolueno y el un líquido mixto de 45 0,72 ml (7,0 mmol) de éter dibutílico, 0,40 ml (1,5 mmol) de ftalato de diisobutilo y 12,8 ml (117 mmol) de tetracloruro de titanio se añadieron al mismo y la mezcla resultante se agitó a 105°C durante 3 horas. La mezcla obtenida se separó sólido-líquido. El sólido separado se lavó a 100°C con 32 ml de tolueno dos veces. El sólido lavado se combinó con 14 ml de tolueno y el líquido mixto de 0,72 ml (7,0 mmol) de éter dibutílico y 6,4 ml (58 mmol) de tetracloruro de titanio se añadió al mismo y la mezcla resultante se agitó a 105°C durante 3 horas. La mezcla obtenida se separó sólido-líquido. El sólido separado se lavó a 100°C con 32 ml de tolueno 3 veces, y se lavó adicionalmente a temperatura ambiente con 35 ml de hexano tres veces. El sólido lavado se secó a presión reducida, obteniendo de esta manera 6,89 g de un componente de un catalizador sólido que tenía propiedades de partícula excelentes.

55 Se encontró que el componente de catalizador sólido contenía un 2,15% en peso de átomos de titanio, un 2,0% en peso de ftalato de dietilo, un 4,9% en peso de ftalato de etilisobutilo, un 6,2% en peso de ftalato de diisobutilo y se encontró que tenía un diámetro medio de partícula de 28 μm . El componente de catalizador sólido se observó con un SEM y se encontró que no contenía polvos finos.

60 (2) Polimerización de olefinas

65 Un autoclave con un volumen interno de 3 litros equipado con un agitador se secó suficientemente y se preparó al vacío. Se pusieron en su interior 0,033 MPa de hidrógeno y después 2,63 mmol de trietilaluminio (compuesto de organoaluminio), 0,26 mmol de ciclohexiletildimetoxisilano (donador de electrones externo), y 9,21 mg del componente de catalizador sólido preparado en la Sección (2) del Ejemplo 5 se añadieron al mismo. Después, 780 g de propileno se añadieron al autoclave y el autoclave se calentó hasta 80°C, polimerizando de esta manera el propileno a 80°C durante 1 hora. Una vez completada la reacción de polimerización, el monómero no reaccionado se purgó, obteniendo de esta

ES 2 356 545 A1

manera 266 g de un polímero de propileno con excelentes propiedades de polvo. Un rendimiento del polímero por un g del componente de catalizador sólido fue de 28.800 g de polímero/g de componente de catalizador sólido (actividad de polimerización). El polímero tenía un 0,96% en peso de partes solubles en xileno (CXS); una densidad volumétrica de 0,465 g/cm³; una viscosidad intrínseca ($[\eta]$) de 2,0 dl/g; y un 0,6% en peso de polvos que tienen un diámetro de partícula de 177 μm o menor, siendo el peso total del copolímero del 100% en peso.

Ejemplo Comparativo 7

10 (1) Preparación del componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas

Se añadieron 160 ml de tolueno al precursor de un componente de un catalizador sólido obtenido en la Sección (1) del Ejemplo Comparativo 5, obteniendo de esta manera una suspensión en tolueno que tenía una concentración de 0,22 g de precursor/ml de disolvente.

15 Un matraz de 100 ml equipado con un agitador, un embudo de goteo y un termómetro se purgó con un nitrógeno gas. La suspensión anterior se añadió al matraz en una cantidad tal que 8,00 g del precursor de un componente de un catalizador sólido se añadieron al mismo. Después, 3,6 ml de tolueno se añadieron al mismo para ajustar la concentración de la suspensión a 0,20 g de precursor/ml de disolvente. La temperatura interna del matraz se ajustó a 95°C y 5,4 ml (20 mmol) de ftalato de diisobutilo se añadieron al mismo y la mezcla resultante se agitó durante 20 30 minutos. La mezcla se separó sólido-líquido y el sólido obtenido se lavó a 90°C con 32 ml de tolueno dos veces, obteniendo de esta manera un sólido lavado. El sólido lavado se combinó con 10 ml de tolueno y un líquido mixto de 0,72 ml (7,0 mmol) de éter dibutílico, 0,40 ml (1,5 mmol) de ftalato de diisobutilo y 12,8 ml (117 mmol) de tetracloruro de titanio se añadieron al mismo y la mezcla resultante se agitó a 105°C durante 3 horas. La mezcla obtenida se separó 25 sólido-líquido. El sólido separado se lavó a 100°C con 32 ml de tolueno dos veces. El sólido lavado se combinó con 14 ml de tolueno y el líquido mixto de 0,72 ml (7,0 mmol) de éter dibutílico y 6,4 ml (58 mmol) de tetracloruro de titanio se añadió al mismo y la mezcla resultante se agitó a 105°C durante 3 horas. La mezcla obtenida se separó sólido-líquido. El sólido separado se lavó a 100°C con 32 ml de tolueno 3 veces, y se lavó adicionalmente a temperatura ambiente con 35 ml de hexano tres veces. El sólido lavado se secó a presión reducida, obteniendo de esta manera 6,26 30 g de un componente de un catalizador sólido que tenía propiedades de partícula excelentes.

Se encontró que el componente de catalizador sólido contenía un 1,99% en peso de átomos de titanio, 2,0% en peso de ftalato de dietilo, 5,1% en peso de ftalato de etilisobutilo, 6,9% en peso de ftalato de diisobutilo y se encontró que tenía un diámetro de partícula medio de 29 μm . El componente de catalizador sólido se observó con un SEM y se 35 encontró que contenía una gran cantidad de polvos finos.

(2) Polimerización de olefinas

40 Se repitió la Sección (3) del Ejemplo 5 excepto que el componente de catalizador sólido se cambió por 6,76 mg del componente de catalizador sólido preparado en la Sección (1) del Ejemplo Comparativo 7, obteniendo de esta manera 266 g de un polímero de propileno. Un rendimiento del polímero por un g del componente de catalizador sólido fue de 35.200 g de polímero/g de componente de catalizador sólido (actividad de polimerización). El polímero tenía un 0,82% en peso de partes solubles en xileno (CXS); una densidad volumétrica de 0,460 g/cm³; una viscosidad intrínseca ($[\eta]$) de 1,9 dl/g; y un 2,2% en peso en peso de polvos que tenían un diámetro de partícula de 177 μm o menor, siendo el peso total del copolímero del 100% en peso.

50

55

60

65

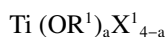
ES 2 356 545 A1

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para producir un precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que comprende las etapas de:

(I) añadir un compuesto de organomagnesio a una solución que contiene un disolvente, un compuesto de silicio que contiene un enlace Si-O, y un compuesto de titanio representado por la siguiente fórmula, con agitación y continuando la agitación hasta que la concentración de magnesio en una fase líquida de una mezcla de reacción desciende a 9 ppm en peso o menor; y

(II) separación sólido-líquido de la mezcla de reacción;



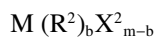
en la que R¹ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; X¹ es un átomo de halógeno; y a es un número que satisface $1 < a \leq 4$.

20 2. El proceso para producir un precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la agitación continua se realiza hasta que la concentración de magnesio en una fase líquida de una mezcla de reacción desciende a 7 ppm en peso o menor.

25 3. El proceso para producir un precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la agitación continua se realiza durante 15 a 200 horas a 100°C a menos de 30°C.

30 4. El proceso para producir un precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la agitación continua se realiza durante 3 a 200 horas de 30°C a 70°C.

35 5. Un proceso para producir un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que comprende la etapa de poner en contacto un precursor de un componente de un catalizador sólido para la polimerización de olefinas producido de acuerdo con el proceso de producción de la reivindicación 1 con un compuesto metálico de halogenación representado por la siguiente fórmula, un donador de electrones interno, y un haluro de ácido orgánico opcional:



en la que M es un elemento del Grupo 4, 13 ó 14; R² es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alcoxi o un grupo ariloxi; X² es un átomo de halógeno; m es una valencia atómica de M; y b es un número que satisface $0 < b \leq m$.

45 6. Un proceso para producir un catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que comprende la etapa de poner en contacto un componente de un catalizador sólido de polimerización de olefinas producido de acuerdo con el proceso de producción de la reivindicación 5 con un compuesto de organoaluminio y un donador de electrones externo opcional.

50 7. Un proceso para producir un polímero olefínico, que comprende la etapa de polimerizar una olefina en presencia de un catalizador sólido de polimerización de olefinas producido de acuerdo con el proceso de producción de la reivindicación 6.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930800

②② Fecha de presentación de la solicitud: 06.10.2009

③② Fecha de prioridad: **19-11-2008**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
P,X	US 2009/0171045 A1 (S. KUMAMOTO) 02.07.2009, todo el documento.	1-7
X	JP 2004292773 A (SUMITOMO CHEM.) 21.10.2004, 2004 (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 22.02.2011]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 200479, Nº de acceso: 2004-799392.	1-7
A	US 20050267272 A1 (S. KUMAMOTO) 01.12.2005, ejemplo 1; reivindicaciones.	1-7
A	JP 2007269996 A (SUMITOMO CHEM.) 08.10.2007, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 22.02.2011]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 200835, Nº de acceso: 2008-F12014.	1-7
A	JP 2006028483 A (SUMITOMO CHEM.) 02.02.2006, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 22.02.2011]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 200612, Nº de acceso: 2006-114373.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
16.03.2011

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08F4/50 (01.01.2006)

C08F4/658 (01.01.2006)

B01J37/00 (01.01.2006)

C08F10/00 (01.01.2006)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08F, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.03.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-7	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-7	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	JP 2004292773 A (SUMITOMO CHEM.)	21.10.2004

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a un proceso para obtener un precursor de un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas que supone añadir un compuesto de organomagnesio a una solución que contiene un compuesto de Si con enlaces Si-O y un compuesto de Ti de fórmula $Ti(OR^1)_aX^{1-4-a}$ en un disolvente con agitación hasta que la concentración de Mg en la fase líquida es menor o igual a 9 ppm en peso, y separación de las fases sólido-líquido de la mezcla de reacción. A continuación se pone en contacto el precursor de componente de catalizador sólido con un compuesto metálico de halogenación de fórmula $M(R^2)_bX^{2-m-b}$, un donador de electrones interno y un haluro de ácido. La invención también se refiere al polímero olefínico obtenido mediante polimerización de olefinas utilizando un catalizador sólido preparado a partir de dicho precursor.

El documento D01 divulga la preparación de un precursor de componente de catalizador sólido para polimerización de a-olefinas que se obtiene añadiendo un compuesto orgánico de magnesio a una solución que contiene un compuesto orgánico de silicio que contiene enlaces Si-O y un compuesto de titanio. En concreto, se añade una solución de hexano que contiene ftalato de diisobutilo, tetraetoxisilano y tetrabutóxido de titanio a una solución de cloruro de dibutilmagnesio en dibutil éter. El precursor de catalizador sólido generado se pone en contacto con un compuesto halogenado, un donador de electrones y un haluro de ácido orgánico y se utiliza para preparar el catalizador de polimerización de olefinas.

En consecuencia, las características de las reivindicaciones 1-7 ya son conocidas a la vista del documento D01. Por lo tanto esas reivindicaciones no se consideran nuevas ni con actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.