



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 350**

51 Int. Cl.:
C08F 4/658 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05812344 .9**
96 Fecha de presentación : **11.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1838741**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54 Título: **Proceso para preparar un componente catalizador para la polimerización de una olefina.**

30 Prioridad: **26.11.2004 EP 04078224**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.09.2011

73 Titular/es:
SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
P.O. Box 5101
Riyadh 11422, SA

72 Inventor/es: **Ramjoie, Yves, Johann, Elizabeth;**
Sergeev, Sergei, Andreevich;
Vlaar, Mark;
Zakharov, Vladimir, Aleksandrovich y
Bukatov, Gennadii, Dimitrievich

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 365 350 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar un componente catalizador para la polimerización de una olefina

- 5 La invención se refiere a un proceso para preparar un componente catalizador de polimerización. La invención también se refiere a un catalizador de polimerización que comprende el componente catalizador y además la invención se refiere a la polimerización de una olefina en presencia de un catalizador de polimerización que comprende el componente catalizador.
- 10 Por lo general se conocen los componentes catalizadores para preparar una poliolefina, tal como por ejemplo polipropileno, y los elementos esenciales para preparar tales componentes catalizadores son un compuesto que contiene magnesio y un compuesto de titanio soportado sobre este. La preparación de tales componentes catalizadores se describe, por ejemplo, en WO-A-96/32427. Esta publicación presenta un proceso de tres pasos en el que, en los dos primeros pasos se prepara un soporte que contiene Mg y posteriormente el soporte que contiene Mg se pone en
- 15 contacto con tetracloruro de titanio. El rendimiento del catalizador obtenido con este proceso es relativamente bajo.
- Es objeto de la invención proporcionar un proceso para preparar un componente catalizador de polimerización y además proporcionar un catalizador de polimerización que comprenda este componente catalizador para obtener un mayor rendimiento del catalizador durante la polimerización de una olefina manteniendo otras características requeridas tales como, por ejemplo, una alta densidad aparente y un rango de aplicación estrecho.
- 20 El proceso de acuerdo con la invención se caracteriza por que un compuesto de fórmula $Mg(OAlk)_xCl_y$ donde x es mayor de 0 y menor de 2, y es igual a $2-x$ y cada Alk, independientemente, representa un grupo alquilo, se pone en contacto con un tetraalcóxido de titanio y/o un alcohol en presencia de un dispersante inerte para obtener un producto de reacción intermedio y donde el producto de reacción intermedio se pone en contacto con tetracloruro de titanio en presencia de un dador interno.
- 25 Es una ventaja del proceso de acuerdo con la presente invención que se obtenga un catalizador con una mayor actividad si antes de ponerlo en contacto con el tetracloruro de titanio, el soporte sólido que contiene magnesio de fórmula $Mg(OAlk)_xCl_y$ se trata con tetraalcóxido de titanio $Ti(OAlk)_4$ y/o un alcohol $AlkOH$ en presencia de un dispersante inerte. Obtener una mayor actividad para el componente catalizador implica un mayor rendimiento de la poliolefina por gramo de catalizador. El aumento de la actividad reduce los costes debidos al catalizador en la producción de la poliolefina.
- 30 Generalmente, el grupo alquilo Alk de $Mg(OAlk)_xCl_y$ es un grupo alquilo que contiene 1-8 átomos de carbono. El grupo alquilo puede ser lineal o ramificado.
- Preferentemente, al menos uno de los grupos Alk representa un grupo etilo.
- 40 Más preferentemente, cada grupo Alk representa un grupo etilo.
- Preferentemente, el tetraalcóxido de titanio contiene 4-32 átomos de C. El grupo alcóxido del tetraalcóxido de titanio puede ser lineal o ramificado. Los cuatro grupos alcóxido pueden ser los mismos o ser diferentes independientemente. Estos tetraalcóxidos de titanio se pueden utilizar solos o combinados.
- 45 Preferentemente, al menos uno de los grupos alcoxi en el tetraalcóxido de titanio es un grupo etoxi.
- Más preferentemente, el tetraalcóxido de titanio es tetraetóxido de titanio.
- 50 Los alcoholes adecuados incluyen, por ejemplo, un alcohol lineal o ramificado que contiene 1-8 átomos de C. Los alcoholes se pueden utilizar solos o combinados.
- De acuerdo con una realización preferida de la invención, el alcohol es etanol.
- 55 Preferentemente, el dispersante inerte es un disolvente hidrocarbonado. El disolvente puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo alifático o aromático que contenga de 1-20 átomos de C.
- De acuerdo con una realización preferida de la invención, el dispersante es heptano.
- 60 La relación molar entre el tetraalcóxido de titanio y el $Mg(OAlk)_xCl_y$ puede variar entre límites amplios y es, por ejemplo, de entre 0,02 y 0,5. Preferentemente, la relación molar es de entre 0,07 y 0,2.
- Preferentemente, la relación molar entre el alcohol y el $Mg(OAlk)_xCl_y$ es de entre 0,02 y 0,5. Más preferentemente, esta relación es de entre 0,07 y 0,2.

Preferentemente, la temperatura durante el tratamiento del compuesto de fórmula $Mg(OAlk)_xCl_y$ con el tetraalcóxido de titanio y/o alcohol se encuentra en el rango de $-10\text{ }^\circ\text{C}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente en el rango de $-5\text{ }^\circ\text{C}$ a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y aún más preferentemente en el rango de $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$.

- 5 Preferentemente, al menos uno de los componentes de la reacción se dosifica en función del tiempo, por ejemplo, durante 0,5-4 horas, particularmente durante 1-2,5 horas.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el proceso de acuerdo con la invención se caracteriza por que un compuesto de fórmula $Mg(OAlk)_xCl_y$ donde x es mayor de 0 y menor de 2, y es igual a $2-x$ y cada Alk , independientemente, representa un grupo alquilo que contiene de 1-8 átomos de carbono, se pone en contacto con un tetraalcóxido de titanio en presencia de un dispersante inerte para obtener un producto de reacción intermedio y donde el producto de reacción intermedio se pone en contacto con tetracloruro de titanio en presencia de un dador interno.

15 Partiendo de un producto sólido ($Mg(OAlk)_xCl_y$) de morfología controlada se obtiene un producto de reacción intermedio sólido $Mg(OAlk)_xCl_y \cdot aTi(OAlk)_4$ después del tratamiento con $Ti(OAlk)_4$ de acuerdo con la ecuación $Mg(OAlk)_xCl_y + Ti(OAlk)_4 \rightarrow Mg(OAlk)_xCl_y \cdot aTi(OAlk)_4$ donde a depende de la relación molar seleccionada como se describe a continuación. El producto de reacción intermedio se pone en contacto posteriormente con tetracloruro de titanio en presencia de un dador interno.

20 Si se desea, se puede añadir un alcohol antes, durante o después del tratamiento con $Ti(OAlk)_4$ o una de sus combinaciones.

En una realización preferida de la invención, el alcohol se añade primero al compuesto de fórmula $Mg(OAlk)_xCl_y$ después de lo cual se añade el tetraalcóxido. Preferentemente, el alcohol y el tetraalcóxido se añaden lentamente, por ejemplo, durante 0,5-4 horas, más preferentemente durante 1-2,5 horas, cada uno.

La relación molar entre $TiCl_4/Mg$ en el contacto entre el producto intermedio y el tetracloruro de titanio preferentemente es de entre 10 y 100, más preferentemente de entre 10 y 50.

30 Los ejemplos de dadores internos adecuados incluyen ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, haluros de ácidos carboxílicos, alcoholes, éteres, cetonas, aminas, amidas, nitrilos, aldehídos, alcoholatos, sulfonamidas, tioéteres, tioésteres y otros compuestos orgánicos que contienen un heteroátomo, tal como nitrógeno, oxígeno, azufre y/o fósforo.

35 La relación molar del dador interno respecto al magnesio durante el tratamiento del producto intermedio con el tetracloruro de titanio puede variar entre límites amplios, por ejemplo, entre 0,05 y 0,75.

Preferentemente, esta relación molar es de entre 0,1 y 0,4.

40 Los ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutanoico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido monocarboxílico ciclohexanoico, ácido dicarboxílico *cis*-1,2-ciclohexanoico, ácido fenilcarboxílico, ácido toluenocarboxílico, ácido naftalenocarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y/o ácido trimelítico.

45 Se pueden mencionar anhídridos de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente como ejemplos de anhídridos de ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, anhídrido de ácido acético, anhídrido de ácido butírico y anhídrido de ácido metacrílico.

50 Los ejemplos adecuados de ésteres de ácidos carboxílicos son formiatos, por ejemplo, formiato de butilo; acetatos, por ejemplo, acetato de etilo o acetato de butilo; acrilatos, por ejemplo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y metacrilato de isobutilo; benzoatos, por ejemplo, benzoato de metilo y benzoato de etilo; metil-*p*-toluato; etil- \square -naftoato y ftalatos, por ejemplo, ftalato de monometilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dialilo y/o ftalato de difenilo.

55 Los ejemplos de haluros de ácidos carboxílicos adecuados son los haluros de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente, por ejemplo, cloruro de acetilo, bromuro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de butanoílo, yoduro de butanoílo, bromuro de benzoílo, cloruro de *p*-toluólo y/o dicloruro de ftaloílo.

Los ejemplos de alcoholes adecuados son metanol, etanol, butanol, isobutanol, xilenol y alcohol bencílico.

60 Los ejemplos de éteres adecuados son éter dietílico, éter dibutílico, éter diisoamílico, anisol y éter etilfenílico, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-etil-2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano y/o 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. También se pueden utilizar tri-éteres.

65 Los ejemplos de otros compuestos orgánicos que contienen un heteroátomo son 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-dimetilpiperidina, 2-metilpiridina, 4-metilpiridina, imidazol, benzonitrilo, anilina, dietilamina, dibutilamina, tiofenol, 2-

metiltiofeno, isopropilmercaptano, tioéter dietílico, tioéter difenílico, tetrahidrofurano, dioxano, éter dimetílico, éter dietílico, anisol, acetona, trifenilfosfina, trifenilfosfita, dietilfosfato y/o difenilfosfato.

Preferentemente, el dador interno es ftalato de dibutilo.

5

Más preferentemente, el dador interno es ftalato de di-*n*-butilo.

En el contacto entre el producto intermedio y el tetracloruro de titanio se utiliza preferentemente un dispersante inerte. El dispersante se puede seleccionar, por ejemplo, entre los grupos de compuestos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos que contienen, por ejemplo, 4-20 átomos de C. El dispersante se selecciona preferentemente de modo que prácticamente todos los productos secundarios se disuelvan en el dispersante. Los dispersantes adecuados incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y disolventes aromáticos halogenados que contienen, por ejemplo, 4-20 átomos de C. Los ejemplos adecuados con tolueno, xileno, benceno, heptano y clorobenceno.

10

La temperatura de reacción durante el contacto entre el producto intermedio y el tetracloruro de titanio es preferentemente de entre 50 °C y 150 °C, más preferentemente de entre 60 °C y 120 °C. A temperaturas superiores o inferiores, la actividad del componente catalizador preparado de acuerdo con el proceso de la invención disminuye. El producto de reacción obtenido se purifica, normalmente con un hidrocarburo alifático o aromático o un compuesto aromático halogenado inerte, para obtener el componente catalizador de la invención. Si se desea, la reacción y su purificación posterior se pueden repetir una o más veces.

15

20

La preparación del soporte que contiene magnesio de fórmula $Mg(OAlk)_xCl_y$ se conoce en la materia y se describen varios métodos, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. 5.262.573 y las referencias citadas en esta.

25

En una realización preferida dicho soporte que contiene magnesio se prepara, por ejemplo, como se describe en WO-A-96/32427 y WO-A-01/23441, en las cuales el soporte que contiene magnesio se obtiene mediante:

- a) un paso para la formación de Grignard en el que se pone en contacto magnesio metálico con un haluro orgánico RX, donde R es un grupo orgánico, preferentemente un grupo aromático, que contiene, por ejemplo, hasta 20 átomos de carbono y X es un haluro, mediante el cual el primer producto de reacción disuelto
- b) un compuesto silano que contiene un grupo alcoxi o ariloxi se pone en contacto con el primer producto de reacción obtenido, de este modo se purifica el precipitado formado.

30

Preferentemente, en el paso b), se utiliza un reactor agitado.

35

El paso de formación de Grignard en el proceso para la preparación del componente catalizador de la invención se lleva a cabo poniendo en contacto magnesio metálico con un haluro orgánico RX.

Se pueden utilizar todas las formas de magnesio metálico. Preferentemente, se utiliza magnesio metálico finamente dividido, por ejemplo, magnesio en polvo. Para obtener una reacción rápida, es preferible calentar el magnesio en atmósfera de nitrógeno antes de su uso. En el haluro orgánico RX, R es un grupo orgánico que contiene preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono y X es preferentemente cloro o bromo.

40

Los ejemplos del grupo orgánico R son metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *t*-butilo, hexilo, octilo, fenilo, toliilo, xililo, mesitilo y bencilo.

45

También se pueden utilizar combinaciones de dos o más haluros orgánicos RX. Preferentemente, R representa un grupo aromático, por ejemplo, un grupo fenilo.

Preferentemente, RX representa clorobenceno.

50

El magnesio y el haluro orgánico RX se pueden hacer reaccionar sin utilizar un dispersante separado; el haluro orgánico RX se utiliza posteriormente en exceso. El haluro orgánico RX y el magnesio también se pueden poner en contacto en presencia de un dispersante inerte. Los ejemplos de dispersantes adecuados incluyen dispersantes alifáticos, alicíclicos o aromáticos que contienen de 4 a 20 átomos de carbono.

55

Preferentemente, se utiliza un exceso de clorobenceno como haluro orgánico RX. Así pues, el clorobenceno sirve como dispersante y también como haluro orgánico RX.

Preferentemente, en el paso de formación de Grignard también hay un éter presente en la mezcla de reacción.

60

Los ejemplos de éteres adecuados incluyen éter dietílico, éter diisopropílico, éter dibutílico, éter diisobutílico, éter diisoamílico, éter dialílico, tetrahidrofurano (THF) y anisol.

Preferentemente, el éter es éter dibutílico y/o éter diisoamílico.

La proporción entre haluro orgánico/éter actúa sobre la actividad del componente catalizador. Más generalmente, actúa sobre el rendimiento de la polimerización y la morfología del catalizador. La proporción en volumen entre haluro orgánico y éter, por ejemplo, la proporción entre clorobenceno/éter dibutílico, puede variar entre límites amplios, por ejemplo, entre 75:25 y 35:65.

5

Cuando la proporción entre haluro orgánico/éter, por ejemplo, la proporción entre clorobenceno/éter dibutílico, disminuye, la densidad aparente del polvo de poliolefina preparado con ayuda del componente catalizador se reduce, y cuando la proporción entre haluro orgánico/éter aumenta, la cantidad del primer producto de reacción disuelto se reduce. La proporción para la cual se obtienen los mejores resultados depende de los reactivos específicos y las condiciones seleccionadas y puede ser fácilmente determinada por un experto. Por ejemplo, cuando se utilizaron clorobenceno y éter dibutílico, se obtuvieron los mejores resultados cuando la proporción en volumen entre clorobenceno/éter dibutílico era de entre 70:30 y 50:50.

10

Se pueden añadir pequeñas cantidades de yodo y/o haluros de alquilo para provocar la reacción entre el magnesio metálico y el haluro orgánico RX para aumentar la velocidad. Los ejemplos de haluros de alquilo adecuados son cloruro de butilo, bromuro de butilo y 1,2-dibromoetano. Cuando el haluro orgánico RX es un haluro de alquilo, se utilizan preferentemente yodo o 1,2-dibromoetano.

15

La temperatura de reacción para el paso de formación de Grignard puede variar, por ejemplo, entre 20° C y 150° C, y los tiempos de reacción pueden variar, por ejemplo, entre 0,5 y 20 horas.

20

Una vez finalizada la formación de Grignard, el primer producto de reacción disuelto se separa de los productos residuales sólidos.

25

Preferentemente, en el paso b) el compuesto silano y el primer producto de reacción se introducen simultáneamente en un dispositivo de mezcla para mejorar la morfología de las partículas de catalizador, especialmente de las partículas de catalizador mayores, como se describe en WO-A-01/23441. En la presente, "morfología" no se refiere únicamente a la forma de las partículas de catalizador, sino que también a la distribución del tamaño de partícula, su contenido fino, la fluidez del polvo y la densidad aparente de las partículas de catalizador. Es más, se sabe que el polvo de poliolefina producido en la polimerización utilizando un componente catalizador tiene la misma morfología que el componente catalizador (el denominado "efecto réplica"; remítase, por ejemplo, a S. van der Ven, Polypropylene and other Polyolefins, Elsevier 1990, p. 8-10). Por consiguiente, se obtienen partículas de polímero casi redondas con una relación entre longitud/diámetro (l/d) menor de 2 y una buena fluidez en polvo.

30

35

"Introducción simultánea" se refiere a la introducción del primer producto de reacción y el compuesto silano de forma tal que la relación molar entre Mg/Si no varíe sustancialmente durante la introducción de estos compuestos en el dispositivo de mezcla.

40

El compuesto silano y el primer producto de reacción se puede introducir de forma continua o discontinua en el dispositivo de mezcla. Preferentemente, el compuesto silano y el primer producto de reacción se introducen de forma continua en el dispositivo de mezcla.

45

El dispositivo de mezcla puede tener varias formas; el dispositivo de mezcla puede ser un dispositivo de mezcla en el que el compuesto silano se mezcla previamente con el primer producto de reacción y el dispositivo de mezcla también puede ser el reactor en el que tiene lugar la reacción entre el compuesto silano y el primer producto de reacción.

50

Preferentemente, el compuesto silano y el primer producto de reacción se mezclan previamente antes de introducir la mezcla en el reactor para el paso b). De esta forma, se forma un componente catalizador con una morfología que produce partículas de polímero con la mejor morfología (densidad aparente alta, distribución del tamaño de partícula estrecha, (prácticamente) sin finos, fluidez excelente).

La relación molar entre Si/Mg durante el paso b) puede variar dentro de límites amplios, por ejemplo, de 0,2 a 20. Preferentemente, la relación molar entre Si/Mg es de 0,4 a 1,0.

55

Preferentemente, el silano que contiene un grupo alcoxi o arilo es un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula general $\text{SiR}^1_n\text{OR}^2_{4-n}$, donde n es 0, 1, 2 ó 3, preferentemente n es 0 ó 1; cada R^1 , independientemente, representa un grupo alquilo, alquenoilo o arilo que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, por ejemplo, O, N, S o P, y, por ejemplo, 1-20 átomos de C; y cada R^2 , independientemente, representa un grupo alquilo o arilo que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, por ejemplo, O, N, S o P y, por ejemplo, 1-20 átomos de C.

60

Preferentemente, el silano es tetraetoxisilano.

El periodo de mezcla previa puede variar entre límites amplios, por ejemplo, de 0,1 a 300 segundos. Preferentemente, la mezcla previa tiene lugar durante 1-50 segundos.

La temperatura durante la mezcla previa no es crítica y puede pertenecer, por ejemplo, al rango de entre 0 y 80 °C; preferentemente, la temperatura es de entre 10 °C y 50 °C.

5 La reacción entre el compuesto silano y el primer producto de reacción puede, por ejemplo, tener lugar a una temperatura de entre -20 °C y 100 °C; preferentemente a una temperatura de 0 °C a 80 °C.

10 El producto obtenido de la reacción entre el compuesto silano y el primer producto de reacción se suele purificar lavando con un disolvente inerte, por ejemplo, un disolvente hidrocarbonado que contiene, por ejemplo, 1-20 átomos de C. Es muy conveniente emplearlo como material de partida en el proceso de la presente invención para preparar un compuesto catalizador.

15 La preparación de poliolefinas tiene lugar polimerizando una o más olefinas de forma simultánea o sucesiva en presencia de un catalizador que comprende el componente catalizador de acuerdo con la invención, un cocatalizador y opcionalmente un dador externo.

Es una ventaja de la presente invención que la cantidad de residuos metálicos en el polímero obtenido se reduzca.

20 Las olefinas pueden ser, por ejemplo, mono- y diolefinas que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, tales como por ejemplo, etileno, propileno, butileno, hexeno, octano y/o butadieno.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la olefina es propileno o una mezcla de propileno y etileno.

25 Generalmente, el cocatalizador es un compuesto organometálico que contiene un metal del grupo 1, 2, 12 ó 13 de la tabla periódica de elementos (Handbook of Chemistry and Physics, 70.^a Edición, CRC Press, 1989-1990).

30 Preferentemente, el cocatalizador es un compuesto organoaluminico. El compuesto organoaluminico puede ser, por ejemplo, un compuesto de fórmula AlR^3_3 , donde cada R^3 representa independientemente un grupo alquilo que contiene, por ejemplo, 1-10 átomos de C o un grupo arilo que contiene, por ejemplo, 4-20 átomos de C. Los ejemplos adecuados de un compuesto organoaluminico son trimetilaluminio, trietilaluminio, etil-di-metilaluminio, triisobutilaluminio, metil-etil-butilaluminio y/o triocetilaluminio.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el cocatalizador es trietilaluminio.

35 Los ejemplos de posibles dadores externos son, por ejemplo, los compuestos descritos anteriormente como dadores internos que se pueden emplear en la preparación del componente catalizador. También se pueden utilizar compuestos organosilícicos como dador externo. También se pueden emplear mezclas de dadores externos.

40 Los ejemplos de compuestos organosilícicos que son adecuados como dador externo son compuestos o mezclas de compuestos de fórmula general $SiR^4_nOR^{5}_{4-n}$, donde n es 0, 1 ó 3, preferentemente n es 1 ó 2; cada R^4 , independientemente, representa un grupo alquilo, alquenoilo o arilo, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, por ejemplo, O, N, S o P, y, por ejemplo, 1-20 átomos de C; y cada R^5 , independientemente, representa un grupo alquilo o arilo que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, por ejemplo, O, N, S o P, y, por ejemplo, 1-20 átomos de C, por ejemplo, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltributoxisilano, etiltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, dietildifenoxisilano, *n*-propiltriethoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, *n*-propiltrimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, iciclopentildimetoxisilano, isobutilisopropildimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, difenildimetoxisilano, trifluoropropilmetildimetoxisilano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, dicitclohexildimetoxisilano, dinorbornildimetoxisilano, di(*n*-propil)dimetoxisilano, di(isopropil)dimetoxisilano, di(*n*-butil)dimetoxisilano y/o di(isobutil)dimetoxisilano.

50 Preferentemente, el compuesto organosilícico es *n*-propiltrimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, di(isopropil)dimetoxisilano o di(isobutil)dimetoxisilano.

55 La relación molar del metal en el cocatalizador respecto al Ti durante la polimerización puede variar, por ejemplo, de 5 a 2000. Preferentemente, esta relación es de entre 50 y 300.

La relación molar entre aluminio/dador en la mezcla de polimerización es preferentemente de entre 0,1 y 200; más preferentemente de entre 1 y 100.

60 La polimerización se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en fase líquida (sólido o en suspensión). En el caso de la polimerización en fase líquida, está presente un agente dispersante. Los agentes dispersantes adecuados incluyen, por ejemplo, *n*-butano, isobutano, *n*-pentano, isopentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y propileno líquido.

65 Los expertos en la técnica estarán familiarizados con las condiciones de polimerización, tales como por ejemplo la temperatura y el tiempo de polimerización, la presión del monómero, la evitación de la contaminación del catalizador, la

elección del medio de polimerización en los procesos en suspensión, el uso de ingredientes (como hidrógeno) para controlar los pesos moleculares del polímero y otras condiciones.

5 La temperatura de polimerización puede variar dentro de límites amplios y es, por ejemplo, de entre 0 °C y 120 °C, preferentemente de entre 40 °C y 100 °C.

La presión durante la polimerización es, por ejemplo, de entre 0,1 y 6 MPa, preferentemente de 0,5-3 MPa.

10 El peso molecular de la poliolefina obtenida durante la polimerización se puede controlar añadiendo durante la polimerización hidrógeno u otros agentes cualesquiera que sean adecuados para esto.

15 La polimerización se puede llevar a cabo de modo continuo o discontinuo. En la presente se contemplan procesos de polimerización en fase gaseosa, sólida y en suspensión, procesos multietapa de cada uno de estos tipos de procesos de polimerización o combinaciones de los diferentes tipos de procesos de polimerización en un proceso multietapa.

Preferentemente, el proceso de polimerización es un proceso monoetapa en fase gaseosa o un proceso multietapa, por ejemplo, de dos etapas, en fase gaseosa en el que en cada etapa se emplea un proceso en fase gaseosa.

20 Los ejemplos de procesos de polimerización en fase gaseosa incluyen tanto reactores de lecho agitado como sistemas de reactores de lecho fluidizado; tales procesos son de uso común en la técnica. Los sistemas de reactores de polimerización de α -olefinas en fase gaseosa típicos comprenden un recipiente reactor en el que se pueden introducir el o los monómeros de α -olefina y un sistema catalizador, y que contiene un lecho agitado para formar partículas poliméricas.

25 EP-A-398698 describe un proceso para producir un polímero olefínico mediante la polimerización de una olefina en presencia de un catalizador que comprende un componente catalizador sólido obtenido haciendo reaccionar con calentamiento $Mg(OR^1)_n(OR^2)_{2-n}$, un compuesto de titanio y un compuesto de silicio $Si(OR^4)_4$, y poner el producto de reacción resultante en contacto con $TiX_m(OR^5)_{4-m}$ y un compuesto dador de electrones. El proceso de acuerdo con la presente invención es diferente ya que EP-A-398698, entre otros, utiliza $Mg(OR^1)_n(OR^2)_{2-n}$ y un compuesto de silicio $Si(OR^4)_4$ mientras que en el proceso de acuerdo con la presente invención se aplica el compuesto que contiene cloro $Mg(OAlk)_xCl_y$ y no hay ningún compuesto de silicio presente en la reacción entre el compuesto de fórmula $Mg(OAlk)_xCl_y$ con un tetraalcoxido de titanio y/o un alcohol en presencia de un dispersante inerte.

35 La Patente de EE. UU. N.º A-5.229.342 describe la producción de una solución de un complejo de magnesio $Mg_3Ti(OR_m)((B(OR_4))_n)$ haciendo reaccionar magnesio metálico, tetraetóxido de titanio, trietilborato, cloruro férrico y etanol. A diferencia del proceso de acuerdo con la presente invención, la Patente de EE. UU. N.º A-5.229.342 describe como características esenciales, entre otras, el uso del magnesio metálico en vez de $Mg(OAlk)_xCl_y$, un producto disuelto en vez de un producto sólido y un compuesto que contiene boro $Mg_3Ti(OR_m)((B(OR_4))_n)$ en vez del compuesto que contiene cloro $Mg(OAlk)_xCl_y \cdot aTi(OAlk)_4$.

40 La invención se dilucidará con ejemplos sin que estos limiten la presente.

Ejemplos

45 Ejemplo I

I.A Paso de formación de Grignard

50 En un matraz equipado con un condensador de reflujo y un embudo se introdujo magnesio en polvo (24,3 g, 1 mol). Se creó una atmósfera de nitrógeno en el matraz. El magnesio se calentó a 80 °C durante 1 hora, después de lo cual se añadió una mezcla de éter dibutílico (170 mL) y clorobenceno (60 mL). Se añadieron sucesivamente yodo (0,03 g) y *n*-clorobutano (3 mL) a la mezcla de reacción. Una vez que desapareció el color del yodo, la temperatura aumentó hasta 97 °C y se añadió clorobenceno (220 mL) lentamente durante 2,5 horas. La mezcla de reacción oscura que se formó en el proceso se agitó durante 8 horas más a 97 °C. A continuación, se dejó de calentar y agitar, y el material sólido se dejó reposar durante 48 horas. Al decantar la solución que estaba sobre el precipitado, se obtuvo una solución de cloruro de fenilmagnesio (Ph_xMgCl_{2-x} , producto de reacción I.A.) con una concentración de 1,36 mol de Mg/l. Esta solución se utilizó en la preparación posterior del catalizador.

I.B. Preparación del compuesto de fórmula $Mg(OAlk)_xCl_y$

60 La solución del producto de reacción del paso 1 (200 mL, 0,272 mol de Mg) y 100 mL de una solución de tetraetoxisilano (TES) en éter dibutílico (DBE), (33,4 mL de TES y 66,6 mL de DBE), se enfriaron hasta 15 °C y posteriormente se añadieron en dosis simultáneamente a un dispositivo de mezcla con un volumen de 0,45 mL dotado de un agitador y una camisa. Posteriormente, el producto de reacción premezclado I.A. y la solución TES se introdujeron en un reactor. El dispositivo de mezcla (minimezcladora) se enfrió hasta 10 °C con agua fría que circulaba por la camisa de la

minimezcladora. El tiempo de contacto entre los reactivos fue de 13 s en la minimezcladora y en el tubo de conexión entre la minimezcladora y el reactor. La velocidad de agitación en la minimezcladora era de 1000 rpm. La mezcla formada en la minimezcladora se introdujo en un reactor de 0,7 L con agitación. Previamente se introdujeron 100 mL de DBE en el reactor y se enfrió hasta 5 °C. El tiempo de adición fue de 1 hora. La velocidad de agitación en el reactor era de 200 rpm.

Al finalizar la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a 5 °C durante 0,5 horas, a continuación se calentó hasta 60 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Posteriormente, se dejó de agitar y la sustancia sólida se dejó reposar. El sobrenadante se eliminó por decantación. La sustancia sólida se lavó tres veces con 300 mL de heptano. Como resultado, se obtuvo una sustancia sólida de color amarillo pálido, producto de reacción I.B, suspendida en 110 mL de heptano.

I.C. Activación con tetraalcóxido de titanio

En una atmósfera de nitrógeno inerte a 0 °C, se introdujo una suspensión de 5 g del producto de reacción I.B dispersados en 60 mL de heptano en un matraz de vidrio de 250 mL equipado con un agitador mecánico. Posteriormente, se añadió una solución de 1,57 mL de tetraetóxido de titanio (TET) en 20 mL de heptano a 25 °C durante 1 hora. La proporción entre TET/Mg=0,2.

La suspensión se dejó calendar hasta 30 °C durante 90 min y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas más. Por último, el líquido sobrenadante se decantó de la sustancia sólida (~5,5 g) la cual se lavó una vez con 90 mL de heptano a 30 °C. Como resultado, se obtuvo el producto de reacción III suspendido en 15 mL de heptano.

I.D. Preparación del componente catalizador

Se creó una atmósfera de nitrógeno en un reactor y se añadieron 125 mL de tetracloruro de titanio. El reactor se calentó hasta 115 °C y se añadió una suspensión que contenía ~5,5 g del producto de reacción III en 15 mL de heptano con agitación. A continuación, la mezcla de reacción se mantuvo a 115 °C durante 15 min y se añadieron 2,4 mL de ftalato de dibutilo al reactor. Posteriormente, la mezcla de reacción se mantuvo a 115 °C durante 105 min. Después se dejó de agitar y se dejó que la sustancia sólida reposara. El sobrenadante se eliminó por decantación, después de lo cual el producto sólido se lavó con clorobenceno (125 mL) a 100 °C durante 20 min. A continuación, la solución de lavado se eliminó por decantación, después de lo cual se añadió una mezcla de tetracloruro de titanio (62,5 mL) y clorobenceno (62,5 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 115 °C durante 30 min, después de lo cual la sustancia sólida se dejó reposar y el último tratamiento se repitió una vez más. La sustancia sólida obtenida se lavó cinco veces con 150 mL de heptano a 60 °C, después de lo cual se obtuvo el componente catalizador suspendido en heptano.

I.E. Polimerización del propileno

La polimerización del propileno se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable (con un volumen de 0,7 L) en heptano (300 mL) a una temperatura de 70 °C, presión total de 0,7 MPa y en presencia de hidrógeno (55 mL) durante 1 hora en presencia de un catalizador que comprende el componente catalizador de acuerdo con el paso I.D, trietilaluminio y propiltrimetoxisilano. La concentración del componente catalizador fue de 0,033 g/L; la concentración de trietilaluminio fue de 4,0 mmol/L y la concentración de propiltrimetoxisilano fue de 0,4 mmol/L.

Los datos del rendimiento del catalizador durante la polimerización del propileno se presentan en la Tabla 1. Las partículas del polímero en polvo obtenidas tenían una forma redonda.

Ejemplo II

Se repitió el Ejemplo I, salvo por el hecho de que se utilizaron 0,79 mL de tetraetóxido de titanio (Ti/Mg=0,1) en el paso I.C.

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo III

Se repitió el Ejemplo I, salvo por el hecho de que se utilizaron 0,39 mL de tetraetóxido de titanio (Ti/Mg=0,05) en el paso I.C.

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo IV

Se repitió el Ejemplo I, salvo por el hecho de que el paso I.C se llevó a cabo como se describe a continuación.

En una atmósfera de nitrógeno inerte a 0 °C, se introdujo una suspensión de 5 g del producto de reacción I.B dispersados en 60 mL de heptano en un matraz de vidrio de 250 mL equipado con un agitador mecánico.

Posteriormente, se añadieron dosis de una solución de 0,33 mL de etanol (EtOH/Mg=0,15) en 20 mL de heptano con agitación durante 1 hora. Tras mantener la mezcla de reacción a 0 °C durante 30 minutos, se añadió una solución de 1,18 mL de tetraóxido de titanio (TET/Mg=0,15) en 20 mL de heptano a 0 °C durante 1 hora. La suspensión se dejó calentar lentamente hasta 30 °C durante 90 min y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas más. Por último, el líquido sobrenadante se decantó del producto de reacción sólido (~5,5 g) el cual se lavó una vez con 90 mL de heptano a 30 °C.

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo V

Se repitió el Ejemplo IV, salvo por el hecho de que se utilizaron 0,28 mL de etanol (EtOH/Mg=0,125) y 0,79 mL de tetraóxido de titanio (Ti/Mg=0,1) en el paso I.C.

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo VI

Se repitió el Ejemplo IV, salvo por el hecho de que se utilizaron 0,22 mL de etanol (EtOH/Mg=0,1) y 0,99 mL de tetraóxido de titanio (Ti/Mg=0,125) en el paso I.C.

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo VII

Se repitió el Ejemplo IV, salvo por el hecho de que se utilizaron 0,22 mL de etanol (EtOH/Mg=0,1) y 0,79 mL de tetraóxido de titanio (Ti/Mg=0,1) en el paso I.C.

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo VIII

Se repitió el Ejemplo IV, salvo por el hecho de que el paso I.C se llevó a cabo como se describe a continuación.

En una atmósfera de nitrógeno inerte a 20 °C, se introdujo una suspensión de 5 g del producto de reacción I.B dispersados en 60 mL de heptano en un matraz de vidrio de 250 mL equipado con un agitador mecánico. Posteriormente, se añadieron dosis de una solución de 0,22 mL de etanol (EtOH/Mg=0,1) en 20 mL de heptano con agitación durante 1 hora. Tras mantener la mezcla de reacción a 20 °C durante 30 minutos, se añadió una solución de 0,79 mL de tetraóxido de titanio (TET/Mg=0,1) en 20 mL de heptano durante 1 hora. Se dejó que la suspensión se calentara lentamente hasta 30 °C durante 90 min y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas más. Por último, el líquido sobrenadante se decantó del producto de reacción sólido que se lavó una vez con 90 mL de heptano a 30 °C.

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo IX

Se repitió el Ejemplo IV, salvo por el hecho de que el paso I.C se llevó a cabo como se describe a continuación.

En una atmósfera de nitrógeno inerte a 0 °C, se introdujo una suspensión de 5 g del producto de reacción I.B dispersados en 60 mL de heptano en un matraz de vidrio de 250 mL con un agitador mecánico. Posteriormente, se añadieron dosis de una solución de 0,22 mL de etanol (EtOH/Mg=0,1) y 0,99 mL de tetraóxido de titanio (TET/Mg=0,125) en 20 mL de heptano con agitación durante 1 hora. La suspensión se dejó calentar lentamente hasta 30 °C durante 90 min y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas más. Por último, el líquido sobrenadante se decantó del producto de reacción sólido (~5,5 g) el cual se lavó una vez con 90 mL de heptano a 30 °C.

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo A

Se repitió el Ejemplo I, sin embargo sin el paso de activación I.C.

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo X

5 Se repitió el Ejemplo VII, salvo por el hecho de que el paso I.D se llevó a cabo como se describe a continuación.

10 Se creó una atmósfera de nitrógeno en un reactor y se introdujo en él tetracloruro de titanio (87,5 mL). El reactor se calentó hasta 115 °C y se añadió una suspensión que contenía 5 g del producto de reacción III en 15 mL de heptano con agitación. A continuación, la mezcla de reacción se mantuvo a 115 °C durante 15 min y se añadieron 2 mL de ftalato de dibutilo al reactor. Posteriormente, la mezcla de reacción se mantuvo a 115 °C durante 105 min. Después se dejó de agitar y la sustancia sólida se dejó reposar. El sobrenadante se eliminó por decantación, después de lo cual el producto sólido se lavó con clorobenceno (87,5 mL) a 100 °C durante 20 min. A continuación, se eliminó la solución de lavado por decantación, después de lo cual se añadió una mezcla de tetracloruro de titanio (44 mL) y clorobenceno (44 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 115 °C durante 30 min, después de lo cual se dejó que la sustancia sólida reposara y el último tratamiento se repitió una vez más. La sustancia sólida obtenida se lavó cinco veces utilizando 150 mL de heptano a 60 °C, después de lo cual se obtuvo el componente catalizador suspendido en heptano.

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo XI

20 Se repitió el Ejemplo VII, salvo por el hecho de que el paso D se llevó a cabo como se describe a continuación.

25 Se creó una atmósfera de nitrógeno en un reactor y se introdujo en él una mezcla de tetracloruro de titanio (50 mL) y tolueno (50 mL). Posteriormente, se añadió una suspensión que contenía 5 g del producto de reacción I.C. en 15 mL de heptano con agitación a 25 °C. El reactor se calentó hasta 115 °C, la mezcla de reacción se mantuvo a 115 °C durante 15 min y se añadieron 1,65 mL de ftalato de dibutilo al reactor. A continuación, la mezcla de reacción se mantuvo a 115 °C durante 1 hora. Después se dejó de agitar y la sustancia sólida se dejó reposar. El sobrenadante se eliminó por decantación, después de lo cual el producto sólido se lavó con tolueno (100 mL) a 100 °C durante 20 min. Posteriormente, la solución de lavado se eliminó por decantación, después de lo cual se añadió una mezcla de tetracloruro de titanio (50 mL) y tolueno (50 mL). La mezcla de reacción se mantuvo a 115 °C durante 30 min, después de lo cual la sustancia sólida se dejó reposar y el último tratamiento se repitió una vez más. La sustancia sólida obtenida se lavó cinco veces utilizando 150 mL de heptano a 60 °C, después de lo cual se obtuvo el componente catalizador suspendido en heptano.

35 Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo XII

40 Se repitió el Ejemplo XI, salvo por el hecho de que se utilizó clorobenceno en vez de tolueno cuando se llevó a cabo el paso I.D.

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Ti %p	Actividad kg _{PP} /g _{cat}	^a PP %p	DA g/100 ml	cribado
I	2.0	14.9	0.5	46	0.4
II	2.1	15.6	0.6	47	0.3
III	2.2	13.2	0.7	47	0.3
IV	2.3	16.2	0.6	46	0.5
V	2.1	16.3	0.4	47	0.3
VI	2.0	18.6	0.5	46	0.3
VII	2.0	15.5	0.5	46	0.3
VIII	1.9	13.6	0.5	46	0.4
IX	2.0	16.0	0.4	47	0.5
X	2.2	14.8	0.4	46	0.4
XI	2.2	16.0	0.4	47	0.3
XII	2.1	15.0	0.5	46	0.3
A	1.8	11.4	0.5	47	0.3

Abreviaturas y métodos de medida:

5

- Ti es el contenido en peso en % de titanio en el componente catalizador.
- Actividad kg_{pp}/g_{cat} es la cantidad de polipropileno obtenida por gramo de componente catalizador.
- El porcentaje en peso de polipropileno atáctico (^aPP) se determinó como se indica a continuación: se secaron 100 mL del filtrado (y mL) obtenido al separar el polipropileno en polvo (x g) y el heptano con un baño de vapor y a continuación al vacío a 60 °C. Se obtuvieron z g de ^aPP. La cantidad total de ^aPP (q g) es: (y/100)*z. El porcentaje en peso de ^aPP es: (q/(q+x))*100%.
- La densidad aparente (BD) del polipropileno en polvo se determinó conforme a ASTM D1895.
- El cribado del PP en polvo se determinó conforme al método A de ASTM D1921.

10

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para preparar un componente catalizador de polimerización donde un compuesto de fórmula $Mg(OAlk)_xCl_y$, donde x es mayor de 0 y menor de 2, y es igual a $2-x$ y cada Alk, independientemente, representa un grupo alquilo, se pone en contacto con un tetraalcóxido de titanio y/o un alcohol en presencia de un dispersante inerte para obtener un producto de reacción intermedio y donde el producto de reacción intermedio se pone en contacto con tetracloruro de titanio en presencia de un dador interno.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1 donde un compuesto de fórmula $Mg(OAlk)_xCl_y$, donde x es mayor de 0 y menor de 2, y es igual a $2-x$ y cada Alk, independientemente, representa un grupo alquilo, se pone en contacto con un tetraalcóxido de titanio en presencia de un dispersante inerte para obtener un producto de reacción intermedio y donde el producto de reacción intermedio se pone en contacto con tetracloruro de titanio en presencia de un dador interno.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1-2, donde al menos uno de los grupos Alk representa un grupo etilo.
- 20 4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1-3, donde al menos uno de los grupos alcóxido en el tetraalcóxido de titanio representa un grupo etilo.
- 25 5. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 4, donde el alcóxido de titanio es tetraetóxido de titanio.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1-5, donde el dispersante es heptano.
7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1-6, donde la temperatura se encuentra en el rango de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 30 8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1-7, donde la relación molar entre el tetraalcóxido de titanio y $Mg(OAlk)_xCl_y$ es de entre 0,02 y 0,5.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1-8, donde el alcohol es etanol.
- 35 10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1-9, donde la relación molar entre alcohol y $Mg(OAlk)_xCl_y$ es de entre 0,02 y 0,5.
- 40 11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1-10, donde un compuesto de fórmula $Mg(OAlk)_xCl_y$ se prepara en un proceso en el que se pone en contacto magnesio metálico con un haluro orgánico RX, donde R es un grupo orgánico que contiene hasta 20 átomos de carbono y X es un haluro para formar un primer producto de reacción, mediante el cual el primer producto de reacción disuelto resultante se separa de los productos residuales sólidos y, después de lo cual un compuesto silano que contiene un grupo alcoxi o ariloxi se añade al primer producto de reacción, de este modo se purifica el precipitado formado para obtener el compuesto de fórmula $Mg(OAlk)_xCl_y$.
- 45 12. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 11, donde el dispositivo de mezcla es una mezcladora estática.