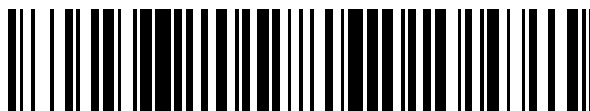


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 049**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 4/642** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2002 E 02805313 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 1453867**

54 Título: **Proceso para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

**12.12.2001 EP 01204842**

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

**20.01.2015**

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)  
Via Soperga 14/A  
20127 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**COLLINA, GIANNI;  
FUSCO, OFELIA;  
CHICOTE CARRION, EDUARDO;  
GIL, ALBERTO;  
DOLLE, VOLKER;  
KLASSEN, HORST y  
KAGERBAUER, KARL HEINZ**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones :**

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

**ES 2 527 049 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 la polimerización de olefinas

5 La presente invención se refiere a un proceso para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, dirigido a obtener un polímero con una densidad volumétrica aumentada y a ciertas mezclas catalíticas adecuadas para su uso en dicho proceso. En particular, la presente invención se refiere al uso, en dicho proceso de polimerización, de una mezcla de componentes catalíticos capaz de formar fracciones de polímero con diferente tamaño de partícula promedio. Los catalizadores de Ziegler-Natta basados en Mg, Ti y halógeno se conocen muy bien en la técnica y se usan habitualmente en las plantas industriales para la polimerización de olefinas. Esta amplia categoría comprende calidades específicas de catalizadores que, dependiendo de sus peculiaridades, se usan en la preparación de clases específicas de polímeros. Como regla general, los catalizadores deseados son aquellos que son capaces de dar las propiedades deseadas al polímero mientras que permiten que la planta mantenga una alta productividad. Uno de los parámetros que destacan en una alta productividad es la densidad volumétrica del polímero. En general, cuanto mayor es la densidad volumétrica del polímero mayor es la productividad de la planta. En ciertos casos, sin embargo, no es posible usar catalizadores capaces de dar una alta densidad volumétrica por que no son capaces de conferir a los polímeros otras propiedades deseadas o no son adecuados para un proceso de polimerización particular dado. Este problema puede surgir, por ejemplo, cuando tiene que producirse un copolímero heterofásico, con el mismo catalizador, en dos etapas de polimerización secuenciales. Un polímero heterofásico es un polímero comprendido de una fase de poliolefina cristalina (matriz) dentro de la cual está dispersada una fase amorfa (generalmente un copolímero de polipropileno/etileno y/o alfa olefina). En este caso, en lugar de un catalizador que da una alta densidad volumétrica, el catalizador adecuado debería tener una cierta porosidad para generar una matriz cristalina porosa dentro de la cual la fase amorfa pueda crecer si dar lugar a fenómenos de ensuciamiento. Como resultado, los polímeros diana se producen con una productividad de la planta por debajo del máximo obtenible.

El solicitante ha descubierto ahora que empleando mezclas catalíticas específicas es posible potenciar la densidad volumétrica de los polímeros y, por lo tanto, la productividad de los procesos de polimerización mientras que al mismo tiempo se retienen las propiedades deseadas de los polímeros. Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un proceso para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1-12 átomos de carbono, realizado en presencia de un componente catalítico (A) capaz de producir, en las mismas condiciones de polimerización, un polímero con un tamaño de partícula promedio menor que el obtenible con dicho componente catalítico A. Preferentemente, el tamaño de partícula promedio del polímero obtenido con el catalizador (B) es al menos un 25 % menor que el del polímero obtenido a partir de (A) y, más preferentemente, al menos un 40 % menor que el del polímero obtenido a partir de (A). El componente catalítico (B) puede elegirse entre los componentes catalíticos conocidos en la técnica con la condición de que sea capaz de dar el polímero con el diámetro adecuado. Preferentemente, también el componente catalítico (B) comprende Mg, Ti y halógeno como elementos esenciales. En una primera realización particular de la presente invención el componente catalítico (B) tiene sustancialmente las mismas características que las del componente catalítico (A) excepto por una menor actividad en las mismas condiciones de polimerización. Dicha actividad, en particular, es preferentemente al menos un 20 % menor que la de (A) y más preferentemente al menos un 30 % menor.

De hecho, el solicitante ha descubierto que cuando menor sea la actividad del catalizador durante el mismo tiempo de polimerización y condiciones conduce a un polímero con un tamaño de partícula más pequeño. En consecuencia, la densidad volumétrica global del polímero (según se obtiene a partir de los componentes catalíticos A+B) da como resultado un aumento con respecto a lo que puede obtenerse mediante el uso de (A) en solitario. En una segunda realización particular de la presente invención, el proceso de polimerización se realiza con una mezcla catalítica de componentes catalíticos (A) y (B) ambos de los cuales comprenden Mg, Ti y halógeno como elementos esenciales y caracterizado por el hecho de que (B) está presente en una cantidad que varía del 1 al 60 % en peso del total (A+B), preferentemente del 10 al 55 % en peso, y tiene un menor diámetro promedio con respecto al catalizador A. Preferentemente, la diferencia entre el diámetro promedio de los dos componentes catalíticos es tal que el diámetro promedio de la fracción del componente catalítico B es igual a o menor del 75 % del valor del diámetro promedio de la fracción al componente catalítico. Preferentemente, el diámetro promedio de B es menor del 50 % del diámetro promedio de A. En un aspecto preferido de esta realización, el diámetro particular promedio del componente catalítico B es de 5 a 60  $\mu\text{m}$  y preferentemente de 5 a 40  $\mu\text{m}$  mientras que el intervalo para el componente catalítico A es de 30 a 200  $\mu\text{m}$  y preferentemente de 30 a 120  $\mu\text{m}$  y más preferentemente de 30 a 90  $\mu\text{m}$ . Cuando la invención se hace funcionar según esta realización es preferible que los dos componentes catalíticos tengan sustancialmente la misma actividad. La presente invención es particularmente eficaz cuando los componentes catalíticos A y B tienen una distribución estrecha de tamaño de partícula (PSD). La anchura de la PSD puede calcularse de acuerdo con la

60 fórmula  $\frac{P_{90}-P_{10}}{P_{50}}$ , en la que P90 es el valor del diámetro tal que el 90 % de las partículas totales tienen un

diámetro menor que ese valor; P10 es el valor del diámetro tal que el 10 % de las partículas totales tienen un diámetro menor que ese valor y P50 es el valor del diámetro tal que el 50 % de las partículas totales tienen un diámetro menor que este valor. Para el fin de la presente invención, sería preferible que ambos componentes catalíticos A y B tengan una PSD calculada con la fórmula anterior menor de 1,8 y preferentemente menor de 1,2.

En el caso de que el proceso de polimerización se dirija al menos en parte a la preparación de un polímero poroso, se prefiere usar, en la segunda realización particular, un componente catalítico (B) que tenga una porosidad, determinada con el método de mercurio, menor que la del componente catalítico (A) y, en particular, dentro del intervalo especificado a continuación. En una realización preferida de la presente invención, los catalizadores A y B comprenden compuestos de titanio que tienen al menos un enlace Ti-halógeno y un dihaluro de Mg. El haluro de magnesio preferentemente es  $MgCl_2$  en forma activa, que se conoce ampliamente a partir de la bibliografía de patentes como un soporte para los catalizadores de Ziegler-Natta. Las Patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en catálisis de Ziegler-Natta. Se sabe a partir de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa usados como soporte o soporte complementario en componentes catalíticos para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectros de rayos X en los que la línea de difracción más intensa que aparece en la tarjeta ASTM de referencia del espectro del haluro no activo disminuye de intensidad y se ensancha. En los espectros de rayos X de los dihaluros de magnesio preferidos en forma activa dicha línea más intensa disminuye de intensidad y es sustituida por un halógeno cuya intensidad máxima se desplaza hacia ángulos menores respecto a los de la línea más intensa. Los compuestos de titanio preferidos usados en el componente catalítico de la presente invención son los haluros de Ti, en particular entre estos en los que el Ti tiene una valencia de 4,  $TiCl_4$  y entre estos en el que Ti tiene una valencia menor de 4  $TiCl_3$ ; adicionalmente, pueden usarse también haloalcoholatos de Ti de fórmula  $Ti(OR^1)_{n-y}X_y$ , donde n es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y n, X es halógeno, preferentemente cloro y  $R^1$  es un grupo hidrocarburo C1-C15 que opcionalmente contiene un heteroátomo. Además del compuesto de titanio y el dihaluro de Mg, los componentes catalíticos pueden contener también, y esto es especialmente preferido en el caso de la precipitación de polímeros esterorregulares, uno o más compuestos dadores de electrones (internos). El compuesto dador de electrones (d) puede seleccionarse entre éteres, ésteres de mono o aminas orgánicas. Preferentemente, se selecciona entre 1,3 diéteres del tipo desvelado en los documentos EP 361494 y EP728769, y ésteres de ácidos mono o bicarboxílicos orgánicos, en particular ftalatos alifáticos o aromáticos. Entre esta última clase, los compuestos particularmente preferidos son los ésteres de alquilo de los ácidos ftálicos.

La preparación de componentes catalíticos sólidos puede realizarse de acuerdo con varios métodos conocidos en la técnica. De acuerdo con un método preferido, el componente catalítico sólido puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de titanio de fórmula  $Ti(OR)_{n-y}X_y$ , donde n es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y n, preferentemente  $TiCl_4$ , con un cloruro de magnesio derivado de un aducto de fórmula  $MgCl_2 \cdot pROH$ , donde p es un número entre 0,1 y 6, preferentemente de 2 a 3,5, y R es un radical hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono. El aducto puede prepararse adecuadamente en forma esférica mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130 °C). El tamaño promedio de las gotas del aducto fundido puede elegirse por ejemplo controlando las condiciones de agitación. Generalmente, cuanto más vigorosa e intensa es la agitación menor es el diámetro promedio de las gotas. Cuando la emulsión se inactiva rápidamente, las gotas del aducto solidifican en forma de partículas esféricas que tienen un tamaño sustancialmente correspondiente al de las gotas. El control de las condiciones de agitación e inactivación también asegura la obtención de aductos esféricos sólidos que tienen una distribución estrecha el tamaño de partícula de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con este procedimiento se describen en los documentos USP 4.399.054 y USP 4.469.648. El aducto obtenido de esta manera puede reaccionar directamente con el compuesto de Ti o puede someterse previamente a desalcoholación controlada térmicamente (80-130 °C) de manera que se obtiene un aducto en el que el número de moles de alcohol generalmente es menor que 3, preferentemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede realizarse suspendiendo el aducto (desalcoholado o tal cual) en  $TiCl_4$  frío (generalmente a 0 °C); la mezcla se calienta hasta 80-130 °C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con  $TiCl_4$  puede realizarse una o más veces. El dador de electrones interno puede añadirse durante el tratamiento con  $TiCl_4$ . El tratamiento con el compuesto dador de electrones puede repetirse una o más veces. La preparación de los componentes catalíticos en forma esférica se describe, por ejemplo, en la Solicitud de Patente Europea EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA-601525 y WO98/44009. Los componentes catalíticos sólidos obtenidos de acuerdo con el método anterior muestran un área superficial (por el método B.E.T.) generalmente entre 20 y 500  $m^2/g$  y preferentemente entre 50 y 400  $m^2/g$  y una porosidad total (por el método B.E.T.) mayor de 0,2  $cm^3/g$  preferentemente entre 0,2 y 0,6  $cm^3/g$ . La porosidad (método de Hg) debido a los poros con radios de hasta 10.000 Å generalmente varía de 0,3 a 1,5  $cm^3/g$ , preferentemente de 0,45 a 1  $cm^3/g$ .

Los componentes catalíticos con un área superficial muy alta (mayor de 300  $m^2/g$ ) pueden obtenerse tratando directamente las partículas sólidas esféricas del aducto con un agente desalcoholizante tal como  $TiCl_4$ . Un aspecto preferido de la presente invención bajo la segunda realización particular es que el componente catalítico sólido (B) que tiene un menor diámetro promedio con respecto al componente catalítico (A) también se caracteriza por una mayor área superficial con respecto al componente catalítico (A) y, en particular, por un área superficial mayor de 250  $m^2/g$ . Los componentes catalíticos que tienen una alta porosidad determinada con el método de Hg pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de titanio con el aducto de  $MgCl_2$  desvelado anteriormente que se ha sometido a un tratamiento de desalcoholación controlada térmicamente bajo una corriente gaseosa caliente. Generalmente, se obtiene una mayor porosidad por retirada de altas cantidades de alcohol del aducto de partida. Como se ha mencionado anteriormente, particularmente cuando se quiere producir un polímero poroso, se ha encontrado adecuado que el componente catalítico (A) tenga una porosidad (método de Hg debido a poros con un diámetro de hasta 10.000 Å) mayor de 0,6  $cm^3/g$  y, preferentemente, mayor de 1  $cm^3/g$  y, en consecuencia, un

componente catalítico (B) con una porosidad menor de (A) y en particular en el intervalo de 0,1-0,7. En cualquiera de los métodos de preparación descritos anteriormente el compuesto dador de electrones deseado puede añadirse tal cual o, de una manera alternativa, puede obtenerse *in situ* usando un precursor apropiado capaz de transformarse en el compuesto dador de electrones deseado mediante, por ejemplo, reacciones químicas conocidas tales como esterificación, transesterificación, etc. Los componentes catalíticos sólidos (A) y (B) se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas haciéndolos reaccionar con co-catalizadores adecuados como compuestos organometálicos de los metales que pertenecen a los grupos 1-2 y 13 de la Tabla de los Elementos (nueva notación), opcionalmente en presencia de un dador de electrones externo. Entre los compuestos organometálicos, se prefieren los compuestos de organoaluminio.

Es particularmente preferido el compuesto alquilo-A1 seleccionado entre compuestos de trialkil aluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar mezclas de trialkilaluminio con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como  $AlEt_2Cl$  y  $AlEt_3Cl_3$ . El dador de electrones externo puede ser del mismo tipo o puede ser diferente del dador del compuesto dador de electrones interno presente en el componente catalítico sólido. Los compuestos dadores de electrones externos adecuados incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres tales como 4-etoxibenzoato de etilo, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametil piperidina y cetonas. Una clase particular de compuestos dadores externos preferidos es la de los compuestos de silicio de fórmula  $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$ , donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma (a+b+c) es 4;  $R^5$ ,  $R^6$ , y  $R^7$  son radiales alquilo, cicloalquilo o arilo, con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Son particularmente preferidos los compuestos de silicio en los que a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de  $R^5$  y  $R^6$  se selecciona entre grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos y  $R^7$  es un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$ , en particular metilo. Los ejemplos de tales compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxisilano, 1,1,1-trifluoropropil-metil-dimetoxisilano y 1,1,1-trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxisilano. Además, se prefieren también los compuestos de silicio en los que a es 0, c es 3,  $R^6$  es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos y  $R^7$  es metilo. Los ejemplos de tales compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y t-exiltrimetoxisilano. El compuesto dador de electrones (c) se usa en tal cantidad que da una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto dador de electrones (c) de 0,1 a 500, preferentemente de 1 a 300 y más preferentemente de 3 a 100. Como se ha indicado previamente, dicho catalizador es adecuado para preparar un amplio intervalo de productos de poliolefina. Son particularmente adecuados para preparar polietilenos de baja densidad lineal (LLDPE, que tiene una densidad menor de  $0,940 \text{ g/cm}^3$ ) y polietilenos de densidad muy baja y densidad ultrabaja (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad menor de  $0,920 \text{ g/cm}^3$  a  $0,880 \text{ g/cm}^3$ ) que consiste en copolímeros de etileno con una o más alfa olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, que tienen un contenido molar de unidades derivadas de etileno mayor del 80 %. Sin embargo, pueden usarse también para preparar, por ejemplo, polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tiene una densidad mayor de  $0,940 \text{ g/cm}^3$ ), que comprende homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono; copolímeros elastoméricos de etileno y propileno y terpolímeros elastoméricos de etileno y propileno con menores proporciones de un dieno que tienen un contenido en peso de unidades derivadas de etileno de entre aproximadamente el 30 y el 70 %; polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/o u otras alfa olefinas que tienen un contenido de unidades derivadas de propileno mayor del 85 % en peso, polímeros de propileno resistentes al impacto obtenido por polimerización secuencial de propileno y mezclas de propileno con etileno, que contiene hasta el 30 % en peso de etileno; copolímeros de propileno y 1-buteno que tiene un número de unidades derivadas de 1-buteno entre el 10 y el 40 % en peso. En vista de lo anterior, constituye un objeto adicional de la presente invención un proceso para la (co)polimerización de olefinas  $CH_2=CHR$ , en la que R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, realizado en presencia del catalizador descrito anteriormente. Las olefinas pueden seleccionarse en particular entre etileno, propileno, buteno-1,4-metil-1-penteno, hexano-1, octeno-1. La polimerización del propileno en solitario o mezclado con buteno, hexeno-1 u octeno-1 se prefiere especialmente. El proceso de polimerización en presencia del catalizador obtenido a partir de los componentes catalíticos de la invención pueden realizarse de acuerdo con técnicas conocidas ya sea en fase líquida o gaseosa usando, por ejemplo, la técnica conocida de lecho fluidizado o en condiciones en las que el polímero se agita mecánicamente.

Se prefiere particularmente la polimerización de propileno realizada en fase líquida usando propileno líquido como medio de polimerización. El catalizador de la presente invención puede usarse tal cual en el proceso de polimerización introduciéndolo directamente en el reactor. Sin embargo, constituye una realización preferente la prepolimerización del catalizador con una olefina, en particular es especialmente preferida la prepolimerización de etileno o propileno o mezclas de los mismos con una o más  $\alpha$ -olefinas, conteniendo dichas mezclas hasta el 20 % en moles de  $\alpha$ -olefina, formando cantidades de polímero de aproximadamente 0,1 g por gramo de componente sólido hasta aproximadamente 1000 g por gramo de componente catalítico sólido. La etapa de prepolimerización puede realizarse a temperaturas de 0 a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  preferentemente de 5 a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  y en fase líquida o gaseosa. La etapa de prepolimerización puede realizarse en línea como parte del proceso de polimerización continua o por separado en un proceso discontinuo. Se prefiere particularmente la prepolimerización discontinua del catalizador de la invención con etileno para producir una cantidad de polímero que varía de 0,5 a 20 g por gramo de componente catalítico. Los ejemplos de procesos en fase gas en los que es posible usar componentes esféricos de la invención se describen en los documentos WO92/21706, USP 5.733.987 y WO93/03078. En estos procesos se incluye una etapa de puesta en

contacto previa de los componente catalíticos, una etapa de prepolimerización y una etapa de polimerización en fase gas en uno o más reactores en una serie de lechos fluidizados o agitados mecánicamente. Por lo tanto, en el caso de que la polimerización tenga lugar en fase gaseosa, el proceso de la invención se realiza adecuadamente de acuerdo con las siguientes etapas:

- 5
- (a) puesta en contacto de los componentes catalíticos en ausencia de una olefina polimerizable u opcionalmente en presencia de dicha olefina en cantidades o mayores de 20 g por gramo del componente sólido (A);
- (b) prepolimerización de etileno o mezclas del mismo con una o más  $\alpha$ -olefinas, conteniendo dichas mezclas hasta el 20 % en moles de  $\alpha$ -olefina, formando cantidades de polímeros de aproximadamente 0,1 g por gramo de
- 10 componente sólido (A) hasta aproximadamente 1000 g por gramo;
- (c) polimerización en fase gas de una o más olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en la que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-10 átomos de carbono, en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitado mecánicamente usando el sistema de prepolímero-catalizador procedente de (b).

15 Como se ha mencionado anteriormente, la etapa de prepolimerización puede realizarse por separado en discontinuo. En este caso, el catalizador prepolimerizado se pone en contacto previamente de acuerdo con la etapa (a) con el alquil aluminio y después se envía directamente a la etapa de polimerización en fase gaseosa (c). El peso molecular del polímero normalmente se controla usando hidrógeno u otros agentes capaces de regular el Peso Molecular. Si fuera necesario, el proceso de polimerización de la invención puede realizarse en dos o más reactores que funcionan en diferentes condiciones y opcionalmente reciclando, al menos parcialmente, el polímero que se

20 forma en el segundo reactor al primer reactor. Como un ejemplo los dos o más reactores pueden trabajar con diferentes concentraciones de regulador de peso molecular o a diferentes temperaturas de polimerización o ambas. Los siguientes ejemplos se dan para describir adicionalmente la presente invención de una manera no limitante.

## 25 CARACTERIZACIÓN

Las propiedades se determinan de acuerdo con los siguientes métodos:

- 30 Índice de Fusión: medido a 190 °C de acuerdo con la norma ASTM D-1238 condición "E" (carga de 2,16 kg) y "F" (carga de 21,6 kg);
- Porosidad y área superficial con nitrógeno: se determinan de acuerdo con el método B.E.T. (aparato usado SORPTOMATIC 1900 de Carlo Erba).
- Porosidad y área superficial con mercurio para los componentes catalíticos:

35 La medida se realiza usando un "Porosímetro serie 2000" de Carlo Erba.

La porosidad se determina por absorción de mercurio a presión. Para esta determinación se usa un dilatómetro calibrado (diámetro 3 mm)  $\text{CD}_3$  (Carlo Erba) conectado a un depósito de mercurio y a una bomba de alto vacío ( $1 \cdot 10^{-2}$  mbar). Se coloca una cantidad pesada de muestra en el dilatómetro. El aparato después se pone a alto vacío ( $<0,1$  mm Hg) y se mantienen estas condiciones durante 20 minutos. El dilatómetro se conecta después al depósito de mercurio y se deja que el mercurio fluya lentamente hasta que alcanza el nivel marcado en el dilatómetro a una altura de 10 cm. La válvula que conecta el dilatómetro a la bomba de vacío se cierra y después la presión de mercurio aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 140 kg/cm<sup>2</sup>. Bajo el efecto de la presión, el mercurio entra en los poros y el nivel baja de acuerdo con la porosidad del material.

45 La porosidad (cm<sup>3</sup>/g), tanto total como la debida a los poros de hasta 10.000 Å, la curva de distribución de poros y el tamaño de poro promedio se calculan directamente a partir de la curva integral de distribución de poros, que es una función de la reducción del volumen del mercurio y de los valores de presión aplicados (todos estos datos se proporcionaron y elaboraron por el ordenador asociado al porosímetro que está equipado con un programa "MILESTONE 200/2.04" de C. Erba.

### Porosidad y área superficial con mercurio para polímeros:

55 Se usa el mismo método y aparato desvelado para el catalizador con la diferencia de que la presión de mercurio aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 2,5 kg/cm<sup>2</sup>.

### Tamaño de partícula promedio del catalizador

60 Determinado por un método basado en el principio de la difracción óptica de luz láser monocromática con el aparato "Malvern Instr. 2600". El tamaño promedio se da como P50.

### Tamaño de partícula promedio de los polímeros

65 Determinado mediante el uso del Tamiz Agitador de Ensayo Tyler RX-29 Modelo B disponible en Combustion Engineering Endecott provisto de un juego de seis tamices, de acuerdo con la norma ASTM E-11-87, del número 5, 7, 10, 18, 35 y 200 respectivamente.

**Ejemplos**Preparación del componente catalítico sólido A5 Preparación del soporte esférico (aducto  $MgCl_2/EtOH$ )

El aducto de cloruro de magnesio y alcohol se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 de la patente de Estados Unidos 4.399.054, pero trabajando a 900 rpm en lugar de a 10.000 rpm. El aducto contiene aproximadamente 3 moles de alcohol. El alcohol se retiró del producto obtenido de esta manera a temperaturas que aumentaron gradualmente de 50 °C a 100 °C en una corriente de nitrógeno hasta que el contenido de alcohol se redujo a 2,1 moles por mol de  $MgCl_2$ . El soporte desalcoholizado tenía un tamaño promedio de aproximadamente 50  $\mu m$ .

Preparación del componente catalítico sólido

15 En un reactor de vidrio de cuatro bocas de 2 l, equipado con un agitador mecánico y un termómetro, purgado con nitrógeno, se introdujeron 1500 ml de  $TiCl_4$  y se enfrió a 0 °C. Mientras se agitaba, se añadieron 90 g de  $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$  microesferoidal y diisobutiltalato, de manera que la relación molar Mg/DIBP era de 10,5. La temperatura se elevó a 100 °C y se mantuvo durante 60 min. Después, la agitación se detuvo, se permitió que el producto sólido sedimentara a 100 °C durante 15 minutos y el líquido sobrenadante se retiró mediante sifonado. Después se añadieron 1500 ml de  $TiCl_4$  nuevo sobre el producto sólido. La mezcla se hizo reaccionar a 120 °C durante 30 min y después la agitación se detuvo y el reactor se enfrió a 100 °C; se permitió que el producto sólido sedimentara a 100 °C durante 15 minutos y el líquido sobrenadante se retiró por sifonado. El sólido se lavó con 6 x 20 600 ml de hexano anhidro tres veces a 60 °C y tres veces a temperatura ambiente. Finalmente, el sólido se secó al vacío, se analizó y se ensayó.

Preparación del componente catalítico sólido BPreparación del soporte esférico (aducto  $MgCl_2/EtOH$ )

30 El aducto de cloruro de magnesio y alcohol se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 de la patente de Estados Unidos 4.399.054, pero trabajando a 2500 rpm en lugar de a 10.000 rpm. El aducto que contenía aproximadamente 3 mol de alcohol tenía un tamaño promedio de aproximadamente 21  $\mu m$ .

35 Preparación del componente catalítico sólido

En un reactor de vidrio de cuatro bocas de 2 l, equipado con un agitador mecánico y un termómetro, purgado con nitrógeno, se introdujeron 1500 ml de  $TiCl_4$  y se enfrió a 0 °C. Mientras se agitaba, se añadieron 75 g de  $MgCl_2 \cdot 2,8C_2H_5OH$  microesferoidal y diisobutiltalato, de manera que la relación molar Mg/DIBP era 13. La temperatura se elevó a 100 °C y se mantuvo durante 60 min. Después, la agitación se detuvo, se permitió que el producto sólido sedimentara a 100 °C durante 15 minutos y el líquido sobrenadante se retiró por sifonado. Después, se añadieron 1500 ml de  $TiCl_4$  nuevo sobre el producto sólido. La mezcla se hizo reaccionar a 120 °C durante 30 minutos y después la agitación se detuvo y el reactor se enfrió a 100 °C; se permitió que el producto sólido sedimentara a 100 °C durante 15 minutos y el líquido sobrenadante se retiró por sifonado. El sólido se lavó con 6 x 45 600 ml de hexano anhidro tres veces a 60 °C y tres veces a temperatura ambiente. Finalmente, el sólido se secó al vacío, se analizó y ensayó.

Ejemplo 150 Preparación de la mezcla de componente catalítico sólido A/B y ensayo de polimerización

En un autoclave de 4 litros, purgado con flujo de nitrógeno a 70 °C durante una hora, se introdujeron 75 ml de hexano anhidro que contenía 800 mg de  $AlEt_3$ , 56,4 mg de ciclohexilmetildimetoxisilano, 7,9 mg del componente A y 2,1 mg del componente B, en un flujo de propileno a 30 °C. El autoclave se cerró. Se añadieron 1,5 litros N de hidrógeno y después, con agitación, se alimentaron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó a 70 °C en cinco minutos y la polimerización se realizó a esta temperatura durante dos horas. El propileno no reaccionado se retiró, el polímero se recuperó y se secó a 70 °C al vacío durante tres horas y después se pesó. Se midieron la BDP y el APS del polímero y se presentan en la Tabla 1.

60 Ejemplos 2-4

La polimerización del Ejemplo 1 se repitió usando las cantidades de catalizador A y B presentadas en la Tabla 1.

# ES 2 527 049 T3

## Ejemplo de comparación 1

Se repitió el mismo procedimiento desvelado en el Ejemplo 1 con la diferencia de que se usaron 10 mg del componente A.

5

## Ejemplo de comparación 2

Se repitió el mismo procedimiento desvelado en el Ejemplo 1 con la diferencia de que se usaron 10 mg del componente B.

10

Tabla 1

Ejemplo	Cantidad de Catalizador A/B (mg/mg)	B.D. (g/cc)	A.P.S. (polímero) (mm)	Porosidad (polímero) (cc/g)
1	7,9/2,1	0,466	1800	n.a
2	7,7/2,3	0,465	n.a	n.a
3	5,9/4,1	0,481	1550	0,055
4	4,9/5,1	0,475	n.a	n.a
<u>Comp.1</u>	10/0	0,453	2100	0,09
<u>Comp. 2</u>	0/10	0,483	950	0,006

B.D. = Densidad Volumétrica  
APS = Tamaño de Partícula Promedio

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1-12 átomos de carbono, realizado en presencia de un componente catalítico (A) que comprende haluro de Ti o haloalcoholato de fórmula  $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{n-y}\text{X}_y$  donde n es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y n, X es halógeno y  $\text{R}^1$  es un grupo hidrocarburo  $\text{C}_1\text{-C}_{15}$  que opcionalmente contiene un heteroátomo, soportado sobre un  $\text{MgCl}_2$  y de un componente catalítico (B) que también comprende haluro de Ti o haloalcoholato de fórmula  $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{n-y}\text{X}_y$ , donde n es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y n, X es halógeno y  $\text{R}^1$  es un grupo hidrocarburo  $\text{C}_1\text{-C}_{15}$  que opcionalmente contiene un Heteroátomo, soportado sobre un  $\text{MgCl}_2$  que tiene un diámetro promedio igual a o menor del 75 % del valor del diámetro promedio de la fracción de componente catalítico A, teniendo dichos componentes catalíticos A y B una PSD menor de 1,8 determinada de acuerdo con la fórmula  $\frac{P90 - P10}{P50}$ , en la que P90 es el valor del diámetro tal que el 90 % de las partículas totales tienen un diámetro menor que ese valor; P10 es el valor del diámetro tal que el 10 % de las partículas totales tienen un diámetro menor que ese valor y P50 es el valor del diámetro tal que el 50 % de las partículas totales tienen un diámetro menor que este valor y **caracterizado** adicionalmente **por** el hecho de que el componente catalítico (B) tiene una porosidad, determinada con el método de mercurio, menor que la del componente catalítico (A).
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que los componentes catalíticos (A) y (B) se hacen reaccionar con compuestos organometálicos de los metales que pertenecen a los grupos 1, 2 y 13 de la Tabla de los Elementos.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el tamaño de partícula promedio del polímero obtenido con el catalizador (B) es al menos un 25 % inferior que el del polímero obtenido a partir de (A).
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3 en el que el tamaño de partícula promedio del polímero obtenido con el catalizador (B) es al menos un 40 % inferior que el del polímero obtenido a partir de (A).
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que (B) está presente en una cantidad que varía de 1 a 60 % en peso del total (A+B).
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el diámetro promedio de B es igual a, o inferior al 50 % del valor del diámetro promedio de A.
7. Componente catalítico para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1-12 átomos de carbono, que comprende al menos dos fracciones de componente catalítico A y B ambas de las cuales comprenden Mg, Ti y halógeno como elementos esenciales, conteniendo dicho componente catalítico de 1 a 60 % en peso de la fracción B que tiene un diámetro promedio igual a o inferior al 75 % del valor del diámetro promedio de la fracción de componente catalítico A, teniendo dichas fracciones de componentes catalíticos A y B una PSD, de acuerdo con la fórmula  $\frac{P90 - P10}{P50}$ , en la que P90 es el valor del diámetro tal que el 90 % de las partículas totales tienen un diámetro inferior a ese valor; P10 es el valor del diámetro tal que el 10 % de las partículas totales tienen un diámetro inferior a ese valor y P50 es el valor del diámetro tal que el 50 % de las partículas totales tienen un diámetro inferior a ese valor, inferior a 1,8, y caracterizado adicionalmente por el hecho de que la fracción del componente catalítico sólido B tiene una porosidad (método de Hg debido a los poros con un diámetro hasta 10.000 Å) inferior que la de la fracción catalítica A.
8. El componente catalítico de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el diámetro de partícula promedio del componente catalítico B es de 50 a 60  $\mu\text{m}$  mientras que el intervalo para el componente catalítico A es de 30 a 200  $\mu\text{m}$ .
9. El componente catalítico de acuerdo con la reivindicación 7 en el que ambas fracciones (A) y (B) comprenden un haluro de Ti o haloalcoholato de fórmula  $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{n-y}\text{X}_y$ , donde n es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y n, X es halógeno y  $\text{R}^1$  es un grupo hidrocarburo  $\text{C}_1\text{-C}_{15}$  que opcionalmente contiene un Heteroátomo soportado sobre un  $\text{MgCl}_2$ .
10. El componente catalítico de acuerdo con la reivindicación 8 caracterizado por que comprende adicionalmente un dador de electrones internos seleccionado entre el grupo que consiste en éteres, ésteres de ácidos mono o bicarboxílicos orgánicos, cetonas, aminas y sus mezclas.
11. Los componentes catalíticos de acuerdo con la reivindicación 7 caracterizados por el hecho de que ambas fracciones catalíticas A y B se preparan haciendo reaccionar un compuesto de titanio de fórmula  $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{n-y}\text{X}_y$ , donde n es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y n, preferentemente  $\text{TiCl}_4$ , con un aducto de fórmula



$MgCl_2 \cdot pROH$ , donde  $p$  es un número entre 0,1 y 6, preferentemente de 2 a 3,5 y  $R$  es un radical hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono.

- 5 12. Los componentes catalíticos de acuerdo con la reivindicación 7 en los que el componente catalítico (A) tiene una porosidad mayor de  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  y el componente catalítico (B) tiene una porosidad en el intervalo de  $0,1-0,7 \text{ cm}^3$ .