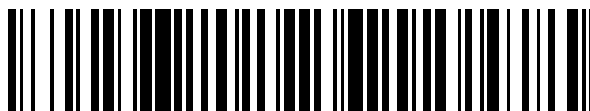


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 586**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2007 E 07704470 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 1987069**

54 Título: **Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

**21.02.2006 EP 06110213**

**24.02.2006 US 776627 P**

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

**10.11.2015**

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)**

**Via Soperga 14/A**

**20127 MILANO, IT**

72 Inventor/es:

**BRITA, DIEGO y  
COLLINA, GIANNI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 550 586 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

Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas

5 La presente invención se refiere a componentes catalizadores para la polimerización de etileno y sus mezclas con olefinas  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ , donde R es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende Ti, Mg, halógeno y un compuesto donante de electrones en particular. El componente catalizador de la invención se usa adecuadamente en los procesos de (co)polimerización de etileno para preparar (co)polímeros, que tienen una distribución del peso molecular (MWD) estrecha, una densidad aparente alta y una amplia gama de tamaños medios de partícula. La MWD es una característica importante de los polímeros de etileno, ya que afecta a su comportamiento reológico, su procesabilidad y sus propiedades mecánicas finales. En particular, los polímeros con una MWD estrecha son adecuados para las películas y el moldeado por inyección, ya que minimizan los problemas de deformación y encogimiento del artículo manufacturado. La amplitud de la distribución del peso molecular de los polímeros de etileno se expresa por lo general como relación de fluidez de la masa fundida F/E, que es la relación entre el índice de fluidez medido por una carga de 21,6 Kg (índice de fluidez F) y el índice que se mide con una carga de 2,16 kg (índice de fluidez E). Las mediciones del índice de fluidez se llevan a cabo con arreglo a la norma ASTM D-1238 y a 190°C. En la solicitud de patente europea EP-A-373999 se describen catalizadores para la obtención de (co)polímeros de etileno de MWD estrecha. El catalizador comprende un componente catalizador sólido, que consiste en un compuesto de titanio en un soporte de cloruro de magnesio, un compuesto de alquil-Al y un compuesto donante de electrones (donante externo) seleccionado entre monoéteres de la fórmula R'OR". Los buenos resultados en términos de una MWD estrecha solamente se obtienen cuando el componente sólido contiene también un compuesto donante de electrones interno (ftalato de diisobutilo). La actividad del catalizador es más bien baja y, además, el documento citado no describe ni enseña nada acerca de la densidad aparente del polímero, que proporciona el catalizador. Esta última característica es muy importante en la operación de las plantas, ya que asegura un flujo de polímero suave y una alta productividad. Por lo tanto, sería extremadamente deseable tener un catalizador capaz de producir polímeros con rendimientos altos con una distribución del peso molecular estrecha y una densidad aparente alta.

30 Por otra parte, sería también deseable que el componente catalizador sea capaz de producir polímeros con un intervalo de tamaños medio de partícula variable y flexible con el fin de ampliar la gama de aplicabilidad y posibilitar su uso también en la tecnología de polimerización de fase gaseosa.

35 El documento JP 2003-321511 divulga la polimerización de etileno en presencia de un catalizador, cuya preparación incluye el uso del metal Mg, compuestos oxigenados, entre ellos, el 1,2-dimetoxipropano, un compuesto de titanio para formar una solución similar a un gel a partir de la cual se precipita un sólido con la ayuda de un agente de cloración. Aunque se obtienen polímeros con una MWD estrecha y densidad aparente alta, el tamaño medio de partícula del polímero no es lo suficientemente grande como para permitir el uso en la polimerización de fase gaseosa.

40 El documento WO03/106511 describe un catalizador, que comprende grupos Mg, Ti, Cl, OR y un éter, que tiene dos o más grupos éter y se caracterizan por el hecho de que la relación en peso Mg/Ti es inferior a 3, la relación en peso Cl/Ti es de 1,5 a 6, la relación en peso OR/Ti es de 0,5 a 3,5 y al menos un 50% de los átomos de titanio está en un estado de valencia inferior a 4. Dicho catalizador reduce la MWD del polietileno producido, pero presenta una actividad de polimerización muy baja.

45 El solicitante ha encontrado ahora componentes catalizadores en forma sustancialmente esférica, capaces de satisfacer las necesidades anteriormente mencionadas, que comprenden Mg, Ti y halógeno como elementos esenciales y que contienen un compuesto donante de electrones de fórmula (I).

50 
$$\text{R}_a\text{CR}_1(\text{OR}_4)\text{-CR}_2\text{R}_3(\text{OR}_5) \quad (\text{I})$$

55 donde  $\text{R}_a$  es un grupo metilo o se condensa con  $\text{R}_4$  para formar un ciclo,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son, independientemente, hidrógeno o grupos hidrocarburos C1-C20, que posiblemente contienen heteroátomos,  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  son grupos alquilo C1-C20 o grupos  $\text{R}_6\text{CO}$ - donde  $\text{R}_6$  es un grupo alquilo C1-C20.

Preferiblemente, en el compuesto donante de electrones de fórmula (I),  $\text{R}_a$  es metilo.

60 Preferiblemente, en el compuesto donante de electrones de fórmula (I),  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_3$  son hidrógeno. Cuando  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  son grupos alquilo, se eligen preferentemente entre los grupos alquilo C1-C5 y más preferentemente entre metilo o etilo. Preferentemente, tanto  $\text{R}_4$  como  $\text{R}_5$  son metilos. Entre los grupos  $\text{R}_6\text{CO}$ , se prefiere acetilo.

Los compuestos donantes de electrones específicos de fórmula (I) son diacetato de etilenglicol, 1,2-dimetoxipropano, 1,2-dietoxipropano, metil tetrahidrofurfuril éter. El 1,2-dimetoxipropano es el más preferido.

65 El término sustancialmente en forma esférica significa partículas en las que la relación entre el eje más largo y el eje más corto es igual a, o menor que, 1,5 y preferiblemente menor que 1,3. Estos valores pueden medirse a través de

métodos conocidos, como microscopía óptica o electrónica. En particular, se prefieren los componentes catalizadores sólidos, donde los átomos de Ti se derivan de un compuesto de titanio, que contiene por lo menos un enlace Ti-halógeno, y los átomos de Mg se derivan del cloruro de magnesio. En un aspecto aún más preferido, tanto el compuesto de titanio como el donante de electrones de fórmula (I) se encuentran en un soporte de dicloruro de magnesio. Preferiblemente, en el catalizador de la presente invención al menos el 70% de los átomos de titanio y, más preferiblemente, al menos el 90% de ellos, se encuentra en el estado de valencia +4.

En una realización en particular, el dicloruro de magnesio se encuentra en forma activa. La forma activa del dicloruro de magnesio presente en los componentes catalizadores de la invención es reconocible por el hecho de que en el espectro de rayos X del componente catalizador, la reflexión de intensidad principal que aparece en el espectro del dicloruro de magnesio no activado (que tiene generalmente una superficie de área menor que 3 m<sup>2</sup>/g) ya no está presente, pero en su lugar existe un halo con la posición de la intensidad máxima desplazada con respecto a la posición de la reflexión de intensidad principal o por el hecho de que la intensidad de reflexión principal presenta una amplitud media al menos un 30% mayor que la de la correspondiente reflexión del dicloruro de Mg no activado. Las formas más activas son aquellas en las que el halo aparece en el espectro de rayos X del componente catalizador sólido.

En el caso de las formas más activas del dicloruro de magnesio, el halo aparece en lugar de la reflexión, que en el espectro del cloruro de magnesio no activado está situado a una distancia interplanar de 2,56 Å.

Los compuestos de titanio preferidos son los haluros o los compuestos de fórmula TiX<sub>n</sub>(OR<sup>7</sup>)<sub>4-n</sub>, donde 1 ≤ n ≤ 3, X es halógeno, preferiblemente cloro, y R<sup>7</sup> es un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Los compuestos de titanio especialmente preferidos son tetracloruro de titanio y los compuestos de fórmula TiCl<sub>3</sub>OR<sup>7</sup>, donde R<sup>7</sup> tiene el significado indicado anteriormente y, en particular, se selecciona entre metilo, n-butilo o isopropilo.

Una forma preferida para preparar los componentes catalizadores sustancialmente esféricos es la reacción del compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace Ti-halógeno, con un aducto de fórmula MgCl<sub>2</sub>•nROH en forma de partículas sustancialmente esféricas, donde n varía generalmente de 1 a 6 y ROH es un alcohol en presencia del donante de electrones de fórmula (I).

En particular, el MgCl<sub>2</sub>•nROH se hace reaccionar con un exceso de TiCl<sub>4</sub> líquido, que contiene el donante de electrones de fórmula (I), opcionalmente en presencia de disolventes hidrocarburos. La temperatura de reacción oscila inicialmente entre 0° y 25°C y se aumenta luego a 80-135°C. Posteriormente, el sólido se puede hacer reaccionar una vez más con TiCl<sub>4</sub>, separado y lavado con un hidrocarburo líquido hasta que no se puedan detectar iones de cloro en el líquido de lavado. El compuesto donante de electrones de fórmula (I) se añade preferiblemente junto con el compuesto de titanio al sistema de reacción. Sin embargo, también puede contactarse primero con el aducto solo y luego el producto así formado se puede hacer reaccionar con el compuesto de titanio. Como método alternativo, el compuesto donante de electrones se puede añadir una vez finalizada la reacción entre el aducto y el compuesto de titanio.

El aducto MgCl<sub>2</sub>•nROH se puede preparar en forma esférica a partir de aductos fundidos, por emulsificación de los aductos en un hidrocarburo líquido y, posteriormente, mediante su solidificación por enfriamiento rápido. En USP 4,469,648, [USP 4,399,054](#) y WO98/44009, entre otros documentos, se describen métodos representativos para la preparación de estos aductos esféricos. Otro método que se puede utilizar en la esferulización es el enfriamiento por pulverización, que se describe en [USP 5,100,849](#) y 4,829,034. En un aspecto preferido de la presente invención, antes de la reacción con el compuesto de titanio, los aductos esferulizados se someten a desalcoholización térmica a una temperatura que oscila entre 50 y 150°C, hasta que el contenido de alcohol se reduce a valores inferiores a 2, preferentemente entre 0,3 y 1,5 moles por mol de cloruro de magnesio.

Opcionalmente, dichos aductos desalcoholizados se pueden tratar finalmente con reactivos químicos capaces de reaccionar con los grupos OH del alcohol y de desalcoholizar aún más el aducto hasta que el contenido se reduce a valores generalmente inferiores a 0,5 moles.

La relación molar MgCl<sub>2</sub>/donante de electrones de fórmula (I) utilizada en las reacciones indicadas anteriormente varía preferiblemente entre 7:1 y 40:1, preferiblemente entre 8:1 y 35:1.

El tamaño de partícula de los componentes catalizadores obtenidos con este método es fácilmente controlable y puede variar en un amplio intervalo, por ejemplo de 1 a 150 μm. Esto permite la preparación de componentes con un tamaño promedio de partículas pequeño (en el rango de 5-20 μm) útiles para la polimerización en suspensión, como de componentes con un tamaño promedio de partículas grande (más de 30 μm) particularmente adecuados para la polimerización de fase gaseosa. Además, la distribución del tamaño de las partículas es estrecha, y el SPAN de las partículas del catalizador oscila entre 0,7 y 1,3, preferiblemente entre 0,8 y 1,2. El SPAN se define como el valor de la relación.

$$\frac{P90 - P10}{P50}$$

- donde P90 es el valor del diámetro, de modo que el 90% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a dicho valor; P10 es el valor del diámetro, de modo que el 10% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a dicho valor y P50 es el valor del diámetro, de modo tal que el 50% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a ese valor. En particular, con el catalizador de la invención, es posible producir polímeros con un tamaño promedio de partícula mayor que 350  $\mu\text{m}$ , en particular, mayor que 500  $\mu\text{m}$ , que serían adecuados para la polimerización de fase gaseosa y no se obtienen en JJP 2003-321511. Además, dichos polímeros también están dotados de una distribución de peso molecular estrecha (relación F/E menor que 30) y una densidad aparente alta (típicamente mayor que 0,3 g/cm<sup>3</sup>).
- Los componentes catalizadores sólidos de conformidad con la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante la reacción con compuestos de organoaluminio de conformidad con métodos conocidos.
- En particular, uno de los objetos de la presente invención es un catalizador para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende el producto de la reacción entre:
- un componente catalizador sólido, como se describió anteriormente;
  - un compuesto de aluminio alquilo y, opcionalmente,
  - un compuesto donante de electrones externo.
- El compuesto de aluminio alquilo se puede seleccionar preferiblemente de los compuestos de trialuminio alquilo, como trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEAL), triisobutilaluminio (TIBA)), tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También se pueden utilizar haluros de aluminio alquilo y, en particular, cloruros de aluminio alquilo, como cloruro de dietilaluminio (DEAC), cloruro de diisobutilaluminio, Al-sesquicloruro y cloruro de dimetilaluminio (DMAC). También es posible, y en ciertos casos preferible, utilizar mezclas de trialuminio alquilo con haluros de aluminio alquilo. Entre ellos, se prefieren particularmente mezclas de TEAL y DEAC. También se prefiere el uso de TEAL y TIBA, solos o en mezcla. También se prefiere particularmente el uso de TMA.
- El compuesto donante de electrones externo se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en éteres, ésteres, aminas, cetonas, nitrilos, silanos y sus mezclas. En particular, se puede seleccionar ventajosamente a partir de los éteres alifáticos C2-C20 y, en particular, éteres cíclicos, que tienen preferiblemente 3-5 átomos de carbono, éteres cíclicos, como tetrahidrofurano, dioxano.
- Además, el compuesto donante de electrones también se puede seleccionar ventajosamente a partir de compuestos de silicio de fórmula  $\text{Ra}^a\text{R}_b^b\text{Si}(\text{OR}^c)_c$ , 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;  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos. Los compuestos de silicio, donde a es 0, c es 3,  $\text{R}^6$  es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y  $\text{R}^7$  es metilo son particularmente preferidos. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos incluyen ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y metiltrimetoxisilano.
- Los componentes (a)-(c) mencionados anteriormente pueden ser incorporados por separado en el reactor, donde pueden explotar su actividad en condiciones de polimerización. El contacto previo de los componentes anteriores puede resultar ventajoso, opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de olefinas, durante un período de tiempo que oscila entre 0,1 y 120 minutos, preferiblemente en el intervalo de 1 a 60 minutos. El contacto previo puede llevarse a cabo en un diluyente líquido, a una temperatura de entre 0 y 90°C, preferiblemente en el intervalo de 20 a 70°C.
- El sistema catalizador descrito anteriormente se puede utilizar directamente en el proceso de polimerización principal o, alternativamente, puede ser prepolimerizado con anticipación. Normalmente, se prefiere una etapa de prepolimerización cuando el proceso de polimerización principal se lleva a cabo en la fase gaseosa. La prepolimerización puede llevarse a cabo con cualquiera de las olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R es H o un grupo hidrocarburo C1-C10. En particular, se prefiere especialmente prepolimerizar etileno, propileno o mezclas de estos con una o más alfa-olefinas, donde dichas mezclas contienen hasta el 20% en moles de  $\alpha$ -olefina, que forman cantidades de polímero de alrededor de 0,1 g por gramo de componente sólido hasta alrededor de 1000 g por gramo de componente catalizador sólido. La etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo a temperaturas de entre 0 y 80°C, preferiblemente de entre 5 y 70°C, en la fase líquida o gaseosa. La etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo en línea, como parte de un proceso de polimerización continuo, o separadamente en un proceso por lotes. Se prefiere particularmente la prepolimerización por lotes del catalizador de la invención con etileno a fin de producir una cantidad de polímero que oscila entre 0,5 y 20 g por gramo de componente catalizador. El componente catalizador prepolimerizado también se puede someter a un tratamiento adicional con un compuesto de titanio antes de ser utilizado en la etapa de polimerización principal. En este caso, se prefiere particularmente el uso de  $\text{TiCl}_4$ . La reacción con el compuesto de Ti se puede llevar a cabo a partir de la suspensión del componente catalizador prepolimerizado en el componente de Ti líquido, opcionalmente en mezcla con otro diluyente líquido; la mezcla se calienta a 60-120°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas.

Los catalizadores de la invención se pueden usar en cualquier tipo de proceso de polimerización, tanto en procesos líquidos como en procesos de fase gaseosa. Los catalizadores en los que el componente catalizador sólido tiene un reducido tamaño promedio de partícula, menor que 30  $\mu\text{m}$ , preferiblemente en el intervalo de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , son particularmente adecuados para la polimerización en suspensión en un medio inerte, que puede llevarse a cabo a través en un reactor de tanque agitado o en reactores de bucle. En una realización preferida, los componentes catalizadores sólidos que tienen un reducido tamaño promedio de partícula como se ha descrito son particularmente adecuados para el uso en dos o más reactores de bucle en cascada o reactores de tanque agitado, que producen polímeros con diferente peso molecular y/o diferente composición en cada reactor. Los catalizadores en los que el componente catalizador sólido tiene un tamaño mediano/grande promedio de partícula, como al menos 30  $\mu\text{m}$  y preferiblemente en el intervalo de 50 a 100  $\mu\text{m}$ , son particularmente adecuados para los procedimientos de polimerización de fase gaseosa que pueden llevarse a cabo en reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado o agitado. También en este caso, el uso del catalizador en el establecimiento de la planta comprende dos o más reactores en cascada que operan bajo diferentes condiciones para preparar polímeros con peso molecular diferente y/o la composición se prefiere particularmente.

Como ya se ha mencionado, los catalizadores de la presente invención son particularmente adecuados para la preparación de polímeros de etileno que tienen una distribución estrecha del peso molecular, que se caracterizan por una relación F/E menor que 30 en combinación con una densidad aparente alta. Cuando se polimeriza el etileno junto con una cantidad menor de una alfa-olefina como comonomero, que se selecciona a partir de propileno, buteno-1, hexeno-1 y octeno-1, un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad menor que 0,940  $\text{g/cm}^3$  se obtiene con una muy buena calidad que se indica por la relación baja (inferior a 1,4) entre el peso de la fracción soluble de xileno y el porcentaje en peso del comonomero en la cadena. Además, los catalizadores de la invención también muestran la capacidad de producir polímeros con una densidad aparente alta, típicamente más de 0,3  $\text{g/cm}^3$  y actividad alta, generalmente mayor que 30  $\text{kg/g cat}$ .

Además de los homo y copolímeros de etileno mencionados anteriormente, los catalizadores de la presente invención también son adecuados para la preparación de polietilenos de muy baja densidad y ultra baja densidad (ULDPE y VLDPE, que tienen una densidad inferior a 0,920  $\text{g/cm}^3$ , hasta 0,880  $\text{g/cm}^3$ ), que consisten en copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, que contienen de 3 a 12 átomos de carbono y presentan un contenido molar de unidades derivadas de etileno mayor que el 80%; copolímeros elastoméricos de etileno y propileno y terpolímeros elastoméricos de etileno y propileno con proporciones menores de un dieno, que tienen un contenido en peso de unidades derivadas de etileno de entre aproximadamente el 30 y el 70%. Los siguientes ejemplos no limitantes se incluyen con la finalidad de proporcionar una mayor descripción de la presente invención.

#### Caracterización

Las propiedades se determinan de conformidad con los siguientes métodos:

#### Índice de fluidez:

Las mediciones del índice de fluidez se llevan a cabo con arreglo a la norma ASTM D-1238 y a 190°C sobre una carga de:

2,16 Kg, MI E =  $MI_{2,16}$ .  
21,6 Kg, MIF =  $MI_{21,6}$ .

La relación:  $F/E = MI_{21,6}/MI_{2,16}$  se define como la relación de fluidez (MFR)

Fracción soluble en xileno La solubilidad en xileno a 25°C se determinó de conformidad con el siguiente método: Alrededor de 2,5 g de polímero y 250 mL de o-xileno se colocaron en un matraz de fondo redondo que tiene un refrigerante y un condensador de reflujo, que se mantiene en atmósfera de nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó a 135°C y se mantuvo en agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar a 25°C bajo agitación continua y luego se filtró. El filtrado se evaporó en un flujo de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales.

#### Contenido de comonomeros

Se determinó 1-buteno a través de Espectrometría Infrarroja.

Las  $\alpha$ -olefinas superiores a 1-buteno se determinaron mediante análisis de infrarrojos.

Densidad efectiva: ASTM-D 1.505

Procedimiento general para la prueba de polimerización HDPE

En una autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros, desgasificados en una corriente de N<sub>2</sub> a 70°C, se incorporaron 1,6 litros de hexano anhidro, la cantidad reportada de componente catalizador y 0,5 g de trietilaluminio (TEAL) (o 0,87 g de TIBA). Esta preparación se agitó, se calentó a 75°C y, posteriormente, se enviaron 4 bares de H<sub>2</sub> y 7 bares de etileno. La polimerización duró 2 horas durante las cuales se envió etileno para mantener la presión constante. Al final, el reactor se despresurizó y el polímero recuperado se secó al vacío a 60°C.

#### Procedimiento general para la prueba de polimerización LLDPE

Se utilizó una autoclave de acero inoxidable de 4,0 litros, equipado con un agitador magnético helicoidal, indicador de temperatura y de presión, línea de alimentación para etileno, propano, hidrógeno, 1-buteno y un vial de acero para inyectar el catalizador y se purificó mediante una descarga de etileno a 80°C y lavado con propano. Seguidamente, 1,2 g de TIBA (o 0,69 g de TEAL) y 12 mg del catalizador sólido maduraron durante 5 minutos y se introdujeron en el reactor vacío en una corriente de propano. La autoclave se cerró y se incorporaron 1,6 l de propano, después de lo cual la temperatura aumentó a 75°C (10 minutos) y simultáneamente se incorporó etileno hasta 7 bares de presión parcial y 1-buteno en la cantidad reportada en la tabla. Al final, se añadieron 1,5 bares de hidrógeno (presión parcial). Bajo agitación continua, se mantuvo la presión total a 75°C durante 120 minutos mediante el envío de etileno (si el consumo de etileno llega a 200g, el ensayo se detiene antes de las dos horas). Finalmente, el reactor se despresurizó y la temperatura se redujo a 30°C. El polímero recuperado se secó a 60°C bajo un flujo de nitrógeno y se pesó.

#### Ejemplo 1

##### Preparación del aducto de MgCl<sub>2</sub> EtOH esférico

Un aducto de cloruro de magnesio y alcohol que contiene aproximadamente 3 moles de alcohol, de forma esférica, y que tiene un tamaño promedio de alrededor de 12µm se preparó mediante el método descrito en el ejemplo 2 de USP 4,399,054 .

##### Preparación del componente sólido

El soporte esférico preparado de conformidad con el método general se sometió a un tratamiento térmico, bajo corriente de N<sub>2</sub>, a una temperatura que oscila entre 50 y 150°C hasta obtener partículas esféricas que tienen un contenido residual de etanol de aproximadamente 35% (1,1 mol de etanol por cada mol de MgCl<sub>2</sub>). En un reactor de vidrio de 2 l provisto con agitador se incorporan 1L de TiCl<sub>4</sub>, 70 g del soporte preparado como se describió anteriormente y, a una temperatura de 0°C, 3,6 ml de 1,2-dimetoxipropano (1,2DMP) (Mg/D.MP = 16 mol/mol). Toda la mezcla se calienta y se mantiene bajo agitación durante 60 minutos a 100°C. Posteriormente, se interrumpe la agitación y el líquido se desvía. Se realizan dos lavados con hexano fresco (1 litro) a 60°C y luego otros dos lavados más de hexano a temperatura ambiente. El componente sólido esférico se libera y se seca al vacío a aproximadamente 50°C.

La composición del sólido fue la siguiente:	
Titanio total	4,1 % (en peso)
Mg	17,7 % (en peso)
Cl	62,4 % (en peso)
1,2-DMP	0,8 % (en peso)

El catalizador así preparado se ha utilizado en la polimerización de etileno de conformidad con el procedimiento general de polimerización (primero ejecutado con TEAL, luego con TIBAL).

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Además, el catalizador también se utilizó en la preparación de LLDPE de conformidad con el procedimiento general y se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 2.

#### Ejemplo 2

El catalizador se preparó de conformidad con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con la diferencia de que se utiliza metil tetrahidrofurfuril éter en lugar de 1,2DMP. La composición del sólido fue la siguiente:

Titanio total	4,3 % (en peso)
Mg	17,5 % (en peso)
Cl	61,6 % (en peso)
metil tetrahidrofurfuril éter	1,2% (en peso)

El catalizador así preparado se ha utilizado en la polimerización de etileno de conformidad con el procedimiento general de polimerización (primero ejecutado con TEAL, luego con TIBAL).

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5

Ejemplo 3

El catalizador se preparó de conformidad con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con la diferencia que se utiliza 1,2-dietoxipropano (1,2-DEP) en una cantidad tal que Mg/1,2-DEP es 8. La composición del sólido fue la siguiente:

10

Titanio total	4,1 % (en peso)
Mg	17,7 % (en peso)
Cl	62,4 % (en peso)
1,2-DEP	0,8 % (en peso)

El catalizador así preparado se ha utilizado en la polimerización de etileno de conformidad con el procedimiento general de polimerización (con TIBAL). Los resultados se muestran en la Tabla 1. Además, el catalizador también se utilizó en la preparación de LLDPE de conformidad con el procedimiento general y se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 2.

15

Ejemplo 4

El catalizador se preparó de conformidad con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con la diferencia de que el tratamiento en  $TiCl_4$  se lleva a cabo durante 120 minutos y la fase sólida se asienta en 120 minutos mientras se mantiene constante la temperatura de la fase líquida.

20

Titanio total	5,7 % (en peso)
Mg	17,5 % (en peso)
Cl	62,0 % (en peso)
1,2-DMP	0,7 % (en peso)

El catalizador así preparado se ha utilizado en la polimerización de etileno de conformidad con el procedimiento general de polimerización (primero ejecutado con TEAL, luego con TIBAL). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

25

Ejemplo 5

El catalizador se preparó de conformidad con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con la diferencia de que el tiempo de asentamiento de la fase sólida es de 180 minutos y la temperatura de la fase líquida es de 50°C.

Titanio total	5,4 % (en peso)
Mg	17,3 % (en peso)
Cl	62,9 % (en peso)
1,2-DMP	0,9 % (en peso)

30

El catalizador así preparado se ha utilizado en la polimerización de etileno de conformidad con el procedimiento general de polimerización (primero ejecutado con TEAL, luego con TIBAL). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

35

El catalizador se preparó de conformidad con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con la diferencia de que 1,2 DMP se incorporan en el reactor con el fin de obtener  $Mg/1.2DMP = 8 \text{ mol/mol}$ .

Titanio total	4,8 % (en peso)
Mg	16,9 % (en peso)
Cl	60,4 % (en peso)
1,2-DMP	1,4 % (en peso)

El catalizador así preparado se ha utilizado en la polimerización de etileno de conformidad con el procedimiento general de polimerización (primero ejecutado con TEAL, luego con TIBAL). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

5 En un reactor de vidrio de 2 l provisto con un agitador se incorporan 1L de  $TiCl_4$  y 70 g del soporte preparado como se describe en el ejemplo 1. Toda la mezcla se calienta y se mantiene bajo agitación durante 30 minutos a  $75^\circ C$ . Posteriormente, se interrumpe la agitación y el líquido se desvía. A temperatura ambiente se incorpora 1 de  $TiCl_4$  fresco e inmediatamente se añaden 7,2 ml de 1,2 DMP ( $Mg/1,2DMP = 8 \text{ mol/mol}$ ) y se agita la suspensión. Luego, la mezcla se calienta a  $100^\circ C$  y se mantiene en agitación durante aproximadamente 60 minutos. Posteriormente se interrumpe la agitación y la suspensión se asienta durante 180 minutos. Luego, el líquido se desvía. Se realizan dos lavados con hexano fresco (1 litro) a  $60^\circ C$  y luego más lavados de hexano a temperatura ambiente. El componente sólido esférico se libera y se seca al vacío a aproximadamente  $50^\circ C$ .

La composición del sólido fue la siguiente:

Titanio total 4,0 % (en peso)  
 Mg 18,4 % (en peso)  
 Cl 63,1 % (en peso)  
 1,2-DMP 2,8 % (en peso)

15 El catalizador así preparado se ha utilizado en la polimerización de etileno de conformidad con el procedimiento general de polimerización (primero ejecutado con TEAL, luego con TIBAL).

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20 Ejemplo comparativo 1

Se preparó un componente catalizador de conformidad con el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con la única diferencia de que no se utilizó el compuesto donante de electrones de fórmula (I).

25 El catalizador así preparado se ha utilizado en la polimerización de etileno de conformidad con el procedimiento general de polimerización (primero ejecutado con TEAL, luego con TIBAL). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

EJ.	Millaje (KgPE/gcat)	MIE (g/10')	F/E	APS $\mu m$	B.D.P. g/cc	AIR <sub>3</sub>
1	33,9	0,56	27,5	581	0,367	TEAL
	32	0,6	28	547	0,28	TIBAL
2	32	0,5	27	498	0,348	TEAL
	34	0,39	29	508	0,30	TIBAL
3	32	0,39	30,1	453	0,394	TEAL
	32	1,1	29,7	485	0,281	TIBAL
4	41	0,5	27,4	475	0,318	TEAL
	43	0,31	28,7	518	0,271	TIBAL
5	48	1	27	393	0,369	TEAL
	40	0,41	26,6	602	0,300	TIBAL
6	27,9	0,3	23,6	473	0,350	TEAL
	12,5	0,13	2,61	364	0,332	TIBAL
7	25,1	0,63	26,5	369	0,398	TEAL
	28	0,21	28,7	566	0,288	TIBAL
Comp.1	40,3	1,2	36,1	447	0,354	TEAL
	25,9	0,24	44,2	522	0,229	TIBAL

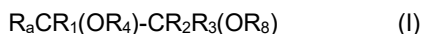
TABLA 2

	Alimentación con C4	Millaje	MIE	Unión con C4	Densidad	Xil. Sol.
	G	Kg/gcat	g/10'	% en peso	g/cc	% en peso
Ej. 1	100	22	0,4	9,5	0,916	11,8
Ej.3	100	19,4	1,5	9,5	0,9203	9,8



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas en forma sustancialmente esférica, que comprenden Mg, Ti y halógeno como elementos esenciales y que contienen un compuesto donante de electrones de fórmula (I).



10 donde  $R_a$  es un grupo metilo o se condensa con  $R_4$  para formar un ciclo,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son, independientemente, hidrógeno o grupos hidrocarburos  $C_1-C_{20}$  y posiblemente contienen heteroátomos,  $R_4$  y  $R_5$  se seleccionan de grupos  $R_6CO$ -metilo donde  $R_6$  es un grupo alquilo  $C_1-C_{20}$ , con la salvedad de que cuando  $R_a$  y  $R_4$  forman un ciclo,  $R_5$  es un grupo alquilo  $C_1-C_{20}$ , y el componente catalizador se caracteriza además por el hecho de que al menos un 70% de los átomos de titanio están en el estado de valencia +4.

- 15 2. Los componentes catalizadores de conformidad con la reivindicación 1, donde  $R_1$  a  $R_3$  son hidrógeno.

3. Los componentes catalizadores de conformidad con la reivindicación 1, donde  $R_4$  y  $R_5$  son metilo.

- 20 4. Los componentes catalizadores de conformidad con la reivindicación 1, donde el donante de electrones de fórmula (I) se elige entre 1,2-dimetoxipropano, metil tetrahidrofurfuril éter.

25 5. Los componentes catalizadores de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados por el hecho de que los átomos de Ti se derivan de un compuesto de titanio que contiene por lo menos un enlace Ti-halógeno y los átomos de Mg se derivan de cloruro de magnesio.

30 6. Los componentes catalizadores de conformidad con la reivindicación 1, obtenidos por reacción del compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace Ti-halógeno, con un aducto de fórmula  $MgCl_2 \cdot nROH$  en forma de partículas sustancialmente esféricas, donde  $n$  varía generalmente de 1 a 6 y  $R$  es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono en presencia del compuesto donante de electrones de fórmula (I).

35 7. Catalizador para la polimerización de olefinas  $CH_2=CHR$ , donde  $R$  es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, que comprende el producto de la reacción entre:  
(a) un componente catalizador sólido, como se describió anteriormente;  
(b) un compuesto de aluminio alquilo.

8. Proceso para la polimerización de olefinas  $CH_2=CHR$ , donde  $R$  es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia del catalizador de conformidad con la reivindicación 7.