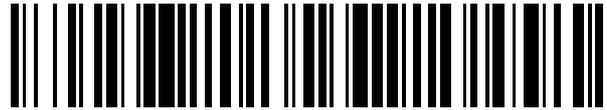


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 578**

51 Int. Cl.:

**C08F 110/06** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2009 E 09763558 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 2291241**

54 Título: **Catalizadores Ziegler-Natta de alta actividad, proceso para producir los catalizadores y uso de estos**

30 Prioridad:

**11.06.2008 US 60646**

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

**28.07.2016**

73 Titular/es:

**LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH  
(100.0%)**

**Gottlieb-Daimler-Str. 8  
68165 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**KLENDWORTH, DOUGLAS, D.;  
JOHNSON, KENNETH, W.;  
WINTER, ANDREAS y  
LANGHAUSER, FRANZ**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 578 578 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

Catalizadores Ziegler-Natta de alta actividad, proceso para producir los catalizadores y uso de estos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en un aspecto, a un catalizador Ziegler-Natta mejorado. En particular, la invención se refiere al uso de dicho catalizador en la polimerización de olefinas a poliolefinas, y particularmente a un método mejorado para preparar un catalizador Ziegler-Natta.

Antecedentes de la invención

10 Los catalizadores Ziegler-Natta están compuestos generalmente de un material soporte del catalizador, un componente de metal de transición y uno o más ligandos que satisfacen la valencia del metal. El componente de metal de transición es típicamente un metal de transición de los grupos 4–8, usándose comúnmente titanio, circonio, cromo o vanadio. El metal de transición está frecuentemente en forma de haluro, como  $TiCl_4$ . Los catalizadores Ziegler-Natta se usan para promover eficazmente la polimerización de olefinas con un alto rendimiento. En la polimerización de olefinas, el catalizador se usa combinado con un compuesto organoaluminico como cocatalizador.

15 Cuando se usa para la polimerización de propileno, en el catalizador se puede usar un tercer componente. El tercer componente es un donante de electrones usado para controlar la estereorregularidad del polímero. Este tercer componente se puede incorporar en el catalizador durante su síntesis (donante interno) o se puede añadir al reactor de polimerización durante la reacción de polimerización (donante externo). En algunas reacciones, se puede usar un donante externo y un donante interno. Ejemplos de compuestos que se pueden usar en la formación de polipropileno son ésteres aromáticos, diételes, alcoxisilanos y aminas trabadas estéricamente.

20 Un conocido material soporte usado en catalizadores Ziegler-Natta es  $MgCl_2$ . El material  $MgCl_2$  a veces está formando un complejo con etanol (EtOH). Durante la preparación del catalizador, el EtOH reacciona con el haluro del metal de transición, como  $TiCl_4$ ,

25 En varias patentes se describen métodos de producir complejos de  $MgCl_2-xEtOH$ , en el que x es el número medio de moléculas de EtOH en el material soporte. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos número 5.468.698 de Koskinen describe métodos para preparar un material soporte de  $MgCl_2-xEtOH$ . En una cámara calentada se asperja un complejo fundido de  $MgCl_2-xEtOH$  ( $x = 3,3$  a  $5,5$ ) para formar un material en partículas de  $MgCl_2-xEtOH$  en el que x es 2,0 a 3,2. Koskinen no describe la composición de ningún catalizador particular preparado usando el material soporte.

30 También se han descrito catalizadores que utilizan soportes de  $MgCl_2-xEtOH$ . Por ejemplo la patente de los Estados Unidos número 4.829.034 de Iiskolan describe un catalizador Ziegler-Natta y un método para preparar el catalizador usando un soporte de  $MgCl_2-xEtOH$  en el que x es 3. En esta patente de Iiskolan, primero se pone en contacto el material soporte con un donante interno de electrones, como D-i-BP. El complejo de soporte-(D-i-BP) se combina después con  $TiCl_4$  formando el catalizador.

35 La patente de los Estados Unidos número 6.020.379 de Uwai describe un método para preparar un catalizador Ziegler-Natta produciendo un soporte de  $MgCl_2-xEtOH$  en el que x es 1,5 a 2,1 y que tiene un diámetro medio de partículas de 91  $\mu m$ . El soporte se combina con un haluro de titanio, como  $TiCl_4$ , y un donante de electrones durante un tiempo de 10 minutos a 10 horas a una temperatura de 120 a 135°C en presencia de un disolvente alifático.

40 El documento US2006/0046927 se refiere a un método para preparar un soporte de catalizador Ziegler-Natta que comprende formar un complejo de  $MgCl_2-xEtOH$  sobre partículas de sílice, añadir  $TiCl_4$  a 0°C, mantener la temperatura a 0°C durante 20 minutos, calentar la mezcla a 50°C, añadir D-i-BP, incrementar la temperatura a 105°C y mantener la temperatura durante 5 horas. Después se filtra la mezcla. El catalizador se extrae con una mezcla de etilbenceno y  $TiCl_4$  durante 2 horas a 125°C, se lava con heptano y se seca bajo vacío.

45 La patente de los Estados Unidos número 5.100.849 se refiere a un proceso para producir un componente catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende las etapas de (a) formar una solución de un compuesto de magnesio y 3 a 6 moles de un alcohol que tiene la fórmula ROH en la que R es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, (b) asperjar la citada solución en forma de gotitas en una columna de aspersión, siendo la temperatura en la citada columna de aspersión suficientemente fría para formar partículas sólidas esféricas que tienen una relación molar de compuesto de magnesio a alcohol que es sustancialmente igual que la de la solución en la etapa (a), (c) recoger las partículas sólidas esféricas producidas en la citada columna de aspersión, (d) someter a secado las citadas partículas sólidas esféricas para eliminar alcohol y reducir la relación molar de alcohol a compuesto de magnesio a un valor de 0,4:1 a 2:1, y (e) tratar el citado producto de partículas sólidas esféricas de la etapa (d) con un haluro de titanio y un compuesto donante de electrones.

55 Aunque se ha desarrollado una diversidad de catalizadores Ziegler-Natta, debido a la importancia de la polimerización de olefinas subsiste la necesidad de desarrollar catalizadores que tengan actividad mejorada. Mejorando la actividad del catalizador se originan rendimientos mayores del producto y se reduce la cantidad de

catalizador requerida para la reacción de polimerización de olefinas, lo cual reduce el coste de catalizador y la cantidad de impurezas del catalizador en el polímero (contenido de cenizas reducido) originando un mejor perfil de características funcionales.

5 Con independencia del método usado para producir el soporte de  $MgCl_2$ , o incluso si dicho soporte se usa en un catalizador Ziegler-Natta producido típicamente, sólo el método excepcional de combinar los tres componentes esenciales del catalizador Ziegler-Natta especificados en esta invención producirá la actividad inusualmente elevada, respuesta al hidrógeno y actividad estereorreguladora encontradas en la presente invención.

#### Resumen de la invención

10 La presente invención se refiere a un catalizador Ziegler-Natta mejorado que se produce por un procedimiento mejorado, combinado con un soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión, en el que R es una unidad de un hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 1-10 átomos de carbono, y en el que ROH es un alcohol o una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes, preferiblemente en el que ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol superior, siendo R una unidad de un hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 3 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 4-10 átomos de carbono, y en el que x está en el intervalo de 1,5 a 6,0, preferiblemente de 2,5 a 4, más preferiblemente de 2,9 a 3,4, y aún más preferiblemente de 2,95 a 3,35.

15 El catalizador incluye un metal de transición de los grupos 4-8, como Ti, y un donante interno de electrones, como ésteres aromáticos, diéteres, succinatos o aminas trabadas estéricamente, preferiblemente ftalatos de dialquilo, como ftalato de diisobutilo (D-i-BP) o ftalato de di-n-butilo (D-n-BP). El catalizador de la presente invención tiene actividad mejorada en reacciones de polimerización de olefinas así como buena estereorregularidad y sensibilidad al hidrógeno.

20 La presente invención también se refiere a métodos para preparar el catalizador Ziegler-Natta mejorado. Más específicamente, el proceso para preparar el catalizador Ziegler-Natta mejorado para la polimerización de olefinas comprende las etapas de (a) combinar un soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión, en el que ROH es un alcohol o una mezcla de dos alcoholes diferentes, siendo R una unidad de un hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 1-10 átomos de carbono, y en el que x está en el intervalo de 1,5 a 6,0, con un compuesto de un metal de transición en un reactor a una temperatura entre  $-30$  y  $+40^\circ C$ ; (b) calentar la mezcla en el reactor a una temperatura entre  $30$  y  $100^\circ C$ ; (c) simultáneamente con el calentamiento en la etapa (b), o después de alcanzar la temperatura de la etapa (b), añadir a la mezcla en el reactor un donante interno de electrones; (d) calentar la mezcla resultante a por lo menos  $80^\circ C$  y mantener la mezcla resultante a esa temperatura durante 1 a 2 horas para producir un precatalizador; (e) enfriar a temperatura ambiente ( $20^\circ C$ ) la mezcla resultante que contiene al precatalizador para obtener el componente precatalizador sólido; (f) extraer el precatalizador con una mezcla de un disolvente orgánico y un compuesto de un metal de transición a una temperatura de por lo menos  $100^\circ C$  durante 1-5 horas para formar un catalizador; (g) enfriar el catalizador a temperatura ambiente, lavar varias veces el catalizador con un hidrocarburo como disolvente y secar el catalizador bajo vacío y/o a una temperatura elevada de  $30-100^\circ C$ . Generalmente, el soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión ( $x = 3,0$  a  $3,3$ ) se trata con un haluro de un metal de transición, como  $TiCl_4$ , a una temperatura baja ( $-10$  a  $+10^\circ C$ ). El producto de la reacción se calienta a aproximadamente  $50^\circ C$  y se pone en contacto con el donante interno de electrones. El precatalizador resultante se calienta a  $105^\circ C$  y se mantiene a esa temperatura durante un período de tiempo, preferiblemente de 1 a 2 horas. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y el catalizador sólido se extrae con una mezcla de disolvente orgánico/ $TiCl_4$  a temperatura elevada. El catalizador se lava con un disolvente, como heptano, y se seca bajo vacío.

35 La presente invención se refiere también a un proceso para la polimerización de olefinas de fórmula  $CH_2=CR^1$  en la que  $R^1$  es hidrógeno o un radical de un hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, realizado en presencia de un catalizador producido por el proceso de acuerdo con la presente invención.

45 La presente invención se refiere también a un catalizador producido por un proceso de acuerdo con la presente invención y que tiene una actividad de polimerización de polipropileno en masa mayor que 60 kg de polipropileno/g de catalizador.hora.

En las reivindicaciones adjuntas se definen realizaciones de la presente invención.

50 El catalizador mejorado de la invención se puede usar para producir polipropileno u otras olefinas polimerizadas. El catalizador de la invención exhibe actividad mejorada, produciendo polímeros que tienen buenas estereoespecificidad y morfología.

#### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama del equipo usado para preparar los catalizadores de muestra de la presente invención mediante la fase de precatalizador.

55 La figura 2 es un diagrama del equipo usado para extraer de la preparación del precatalizador el catalizador activado.

La figura 3 muestra micrografías de soportes que consisten en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión.

La figura 4 muestra micrografías de catalizadores de la invención y la figura 5 muestra micrografías de los polímeros subsiguientes, respectivamente. Estas micrografías muestran la esfericidad típica de los catalizadores y polímeros producidos por el proceso de esta invención salvo que se indique lo contrario en los resultados de las tablas.

#### 5 Descripción detallada

La presente invención se refiere a un catalizador Ziegler-Natta mejorado que se forma usando un procedimiento mejorado, combinado con un soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión, en el que R es una unidad de un hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 1-10 átomos de carbono y en el que ROH es un alcohol o una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes, preferiblemente en el que el ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol superior, siendo R una unidad de un hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 3-10 átomos de carbono, preferiblemente de 4-10 átomos de carbono, y en el que x tiene un valor en el intervalo de 1,5 a 6,0, preferiblemente de 2,5 a 4, más preferiblemente de 2,9 a 3,4, y aún más preferiblemente de 2,95 a 3,35.

Este material soporte se denomina en lo sucesivo "soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión". El soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión puede tener cualquier tamaño de partículas deseado. En realizaciones preferidas, el soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión tiene un tamaño medio de partículas ( $d_{50}$ ) entre 10 y 200 micrómetros, preferiblemente entre 20 y 150 micrómetros, más preferiblemente entre 30 y 120 micrómetros y aún más preferiblemente entre 40 y 90 micrómetros. El soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión se puede producir de acuerdo con las patentes de los Estados Unidos números 4.829.034 de Iiskolan y Koskinen o 5.905.050 de Koskinen, enfriando por aspersión un aducto fundido de  $MgCl_2$ -alcohol. De acuerdo con una realización de la presente invención, una porción del ROH se elimina del soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión por desalcoholización antes de la reacción con el compuesto del metal de transición. En la tabla 1 se resumen características físicas de tres soportes sólidos preferidos.

Tabla 1

Diámetro ( $\mu m$ )	Mg (% peso)	EtOH (% peso)	Agua (% peso)	Malvern ( $\mu m$ )			EtOH/ $MgCl_2$
				D10	D50	D90	
40	9,9	57,6	0,3	27	42	57	3,1
60	9,8	58,8	0,2	47	66	88	3,1
90	9,7	59,4	0,3	67	97	134	3,2

25

El catalizador Ziegler-Natta de la presente invención incluye un metal de transición de los grupos 4-8, preferiblemente un metal de transición de los grupos 4-6. En realizaciones preferidas, el catalizador incorpora Ti, Zr, V o Cr y lo más preferiblemente Ti. Típicamente el metal de transición está en una forma de halogenada, como cloruro, bromuro o yoduro. Se prefiere particularmente cloruro de titanio.

30 En una realización de la presente invención, en la etapa (a) el compuesto del metal de transición es  $TiCl_4$  y ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol superior, siendo R una unidad de un hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 3-10 átomos de carbono. En una realización preferida, en la etapa (a) el compuesto del metal de transición es  $TiCl_4$  y ROH es etanol.

35 El catalizador Ziegler-Natta de la presente invención se prepara poniendo en contacto, con agitación, el soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión con un componente de metal de transición en un reactor a una temperatura baja, preferiblemente  $+10^\circ C$  o menos. El reactor se puede cargar con el soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión y el componente de metal de transición en cualquier orden, es decir, se puede añadir primero el soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión y añadir después el componente de metal de transición, o viceversa, pero se prefiere la adición del soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión al componente de metal de transición. El componente de metal de transición se puede diluir con un disolvente orgánico alifático o aromático, preferiblemente con un hidrocarburo alifático y lo más preferiblemente con un hidrocarburo alifático lineal, como heptano, o con una mezcla de hidrocarburos ramificados, como Isopar H. El soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión se añade al reactor en un cierto período de tiempo, preferiblemente entre 4 y 300 minutos. La relación molar de soporte que  
40  
45  
consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión a metal de transición está entre 1:100 y 1:5, preferiblemente entre 1:50 y 1:8 y lo más preferiblemente entre 1:25 y 1:9.

En una realización de la presente invención, se deja que la mezcla de la etapa (a) reaccione durante un tiempo de aproximadamente 2 a aproximadamente 300 minutos antes de seguir con la etapa de calentamiento (b).

El producto de la reacción del soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión y el componente de metal de transición se calienta lentamente a una temperatura predeterminada entre 30 y 100°C. En una realización preferida, el reactor se calienta a una temperatura entre 40 y 90°C durante un período de 2 horas. Se añade un donante de electrones al reactor cuando éste alcanza la temperatura predeterminada. Se añade después el precatalizador calentado a una temperatura de por lo menos 80°C, preferiblemente entre 100 y 125°C, más preferiblemente entre 100 y 110°C, y se mantiene a esa temperatura durante un período predeterminado de tiempo, preferiblemente entre 10 minutos y 2 horas. La mezcla resultante se enfría después a temperatura ambiente y se filtra para separar el componente sólido. El componente sólido se extrae a temperaturas elevadas usando una mezcla de un disolvente orgánico y el metal de transición. Se prefiere aplicar el método de extracción Soxhlet. El disolvente orgánico puede ser un hidrocarburo alifático o aromático, preferiblemente un hidrocarburo aromático y lo más preferiblemente etilbenceno, que tiene el mismo punto de ebullición que el  $TiCl_4$  (136°C), lo cual garantiza una relación constante entre el  $TiCl_4$  y el disolvente orgánico en la fase gaseosa y en la zona de extracción.

En una realización de la presente invención, la mezcla resultante de la etapa (d) se calienta a una temperatura entre 100 y 135°C. En una realización de la presente invención, la mezcla resultante de la etapa (d) se calienta a una temperatura de 100 a 135°C durante un tiempo de una a cuatro horas.

En una realización de la presente invención, el compuesto del metal de transición es  $TiCl_4$ , la relación molar de  $TiCl_4$  a etilbenceno es 30:70 y el tiempo de extracción es 1-5 horas a una temperatura de por lo menos 100°C.

En una realización de la presente invención, el procedimiento para preparar el catalizador Ziegler-Natta es:

(a) hacer reaccionar el soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión con  $TiCl_4$  puro a una temperatura de -30 a +40°C, más preferiblemente de -20 a +20°C, aún más preferiblemente entre -10 y +10°C, por adición lenta, con agitación constante, del  $TiCl_4$  a la suspensión de  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión/disolvente orgánico.

(b) incrementar la temperatura de la mezcla de reacción antes mencionada a un valor entre 30 y 100°C, preferiblemente entre 40 y 90°C, seguido de la adición de un donante interno de electrones y continuando calentando la mezcla a por lo menos 80°C durante 1 a 2 horas.

(c) filtrar la mezcla de reacción a temperatura ambiente para obtener el precatalizador sólido.

(d) extraer el precatalizador usando el método de extracción Soxhlet empleando  $TiCl_4$  y etilbenceno (en una relación volumétrica de 30:70, preferiblemente de 20:80, lo más preferiblemente de 10:90) durante un período de 1-5 horas, preferiblemente de 1-4 horas, lo más preferiblemente de 1-3 horas, a una temperatura de por lo menos 100°C, preferiblemente de 100-135°C, lo más preferiblemente de 120-130°C.

(e) enfriar el catalizador a temperatura ambiente (20°C), lavando varias veces con un hidrocarburo, como pentano, hexano o heptano, y secar después bajo vacío y/o a una temperatura elevada de 30-100°C, preferiblemente de 40-90°C, lo más preferiblemente de 50-80°C.

En una segunda realización de la invención, el método comprende

(a) preparar una porción enfriada de  $TiCl_4$  puro o  $TiCl_4$  diluido con un hidrocarburo no aromático.

(b) hacer reaccionar con agitación constante el  $TiCl_4$  puro o diluido a una temperatura de -30 a 40°C, más preferiblemente de -20 a +20°C, lo más preferiblemente entre -10 y +10°C, por adición lenta del soporte preformado que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión.

(c) incrementar la temperatura de la mezcla de reacción a un valor de 30 a 100°C, preferiblemente de 40 a 90°C, seguido de la adición de un donante interno de electrones y continuando calentando la mezcla a por lo menos 80°C.

(d) filtrar la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

(e) extraer el precatalizador usando el método de extracción Soxhlet empleando  $TiCl_4$  y etilbenceno (en una relación volumétrica de 30:70, preferiblemente de 20:80, lo más preferiblemente de 10:90) durante un período de 1-5 horas, preferiblemente de 1-4 horas, lo más preferiblemente de 1-3 horas, a una temperatura de por lo menos 100°C, preferiblemente de 100-135°C, lo más preferiblemente de 120-130°C.

(f) enfriar el catalizador a temperatura ambiente (20°C), lavando varias veces con un hidrocarburo, como pentano, hexano o heptano, y secar después bajo vacío y/o a una temperatura elevada de 30-100°C, preferiblemente de 40-90°C, lo más preferiblemente de 50-80°C.

En otra realización de la presente invención, el procedimiento para preparar el catalizador Ziegler-Natta es:

(a) combinar el soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión, en el que x es aproximadamente 3,0 a 3,3, con  $TiCl_4$  en un reactor a una temperatura entre -10 y +10°C.

(b) calentar la mezcla en el reactor a una temperatura de 40-90°C.

(c) añadir en el reactor D-i-BP a la mezcla.

(d) calentar la mezcla resultante a 100-110°C y mantener la mezcla resultante a esa temperatura durante 1 a 2 horas para producir un precatalizador.

5 (e) enfriar a temperatura ambiente la mezcla que contiene al precatalizador y filtrar la mezcla para obtener el componente precatalizador sólido.

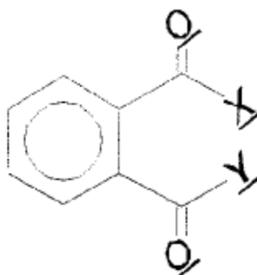
(f) extraer el precatalizador usando el método de extracción Soxhlet con una mezcla de  $\text{TiCl}_4$  y etilbenceno como disolvente orgánico y  $\text{TiCl}_4$  como compuesto de metal de transición a una temperatura de 120-130°C durante 1-3 horas.

10 (g) lavar el catalizador varias veces con un disolvente que contenga hexano o heptano, y secar el catalizador bajo vacío y/o a una temperatura elevada de 30-100°C.

El método de extracción Soxhlet es un método generalmente conocido en la técnica. En este caso se coge el catalizador y se coloca sobre una frita de vidrio poroso que se cargó en la cámara principal del extractor Soxhlet. El extractor Soxhlet se coloca en un matraz que contiene al disolvente de extracción, en este caso  $\text{TiCl}_4$  y etilbenceno. Se equipa después el extractor Soxhlet con un condensador. Se calienta a reflujo el disolvente. El vapor disolvente sube por un brazo de destilación e inunda la cámara que alberga a la frita de sólido. El condensador asegura que el vapor disolvente se enfría y cae goteando a la cámara de vidrio con camisa que alberga al material sólido que se mantiene a una temperatura de 100 a 135°C, lo más preferiblemente de 120 a 130°C. La cámara que contiene al precatalizador se llena lentamente con disolvente caliente. Todos los contaminantes presentes en el precatalizador se disolverán en el disolvente caliente y retornarán goteando a la cámara de calentamiento, dejando atrás al catalizador. Otros métodos menos preferidos para extraer del precatalizador los contaminantes incluyen, pero sin carácter limitativo, etapas de lavado con una mezcla de un disolvente orgánico y  $\text{TiCl}_4$  a una temperatura de por lo menos 100°C, preferiblemente de 100-135°C, lo más preferiblemente de 120-130°C. El disolvente orgánico puede ser un hidrocarburo alifático o aromático, preferiblemente un hidrocarburo aromático y lo más preferiblemente etilbenceno. Aunque esta memoria sólo menciona el método de extracción Soxhlet, hay que indicar que es válida con cualquier método de extracción que use un disolvente orgánico y un metal de transición en solución.

El soporte que consiste en  $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{ROH}$  esférico enfriado por aspersion se define mejor cuando R es uno o más de los siguientes radicales (con la condición de que la suma total de moles sea "x"): una unidad de un hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 1-10 átomos de carbono y cuando ROH es un alcohol o una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes, preferiblemente cuando ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol superior, siendo R una unidad de un hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 3-10 átomos de carbono, como propanol, butanol, hexanol, heptanol u octanol, preferiblemente de 4-10 átomos de carbono, como butanol, pentanol, hexanol, heptanol u octanol, y cuando x tiene un valor en el intervalo de 1,5 a 6,0, preferiblemente de 2,5 a 4, más preferiblemente de 2,9 a 3,4, y aún más preferiblemente de 2,95 a 3,35. Si ROH es una mezcla de etanol y un alcohol superior, la relación molar de etanol:alcohol superior es por lo menos 80:20, preferiblemente 90:10, lo más preferiblemente 95:5.

Los donantes internos de electrones mencionados en el procedimiento son típicamente una base de Lewis. Donantes adecuados de electrones incluyen diésteres, diéteres y succinatos. En una realización de la presente invención, el donante interno de electrones es uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en diésteres, cicloalcanos sustituidos, ácidos 1,2-dicarboxílicos, monoésteres de ácidos benzofenona-2-carboxílicos sustituidos, ácidos benzofenona-3-carboxílicos sustituidos, diéteres de (alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  sustituido o no sustituido)-1,3-propano, derivados de ácidos carboxílicos, derivados del ácido ftálico y derivados de succinatos. Los compuestos preferidos donantes internos de electrones incluyen derivados de ácidos carboxílicos y, en particular, derivados del ácido ftálico que tienen la fórmula general



Fórmula (I)

5 en la que cada uno de X e Y representan un átomo de Cl o Br o un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o X e Y juntos representan un átomo de oxígeno que forma una función anhídrido. Compuestos donantes internos de electrones particularmente preferidos son ésteres ftálicos de fórmula (I) en la que cada uno de X e Y son un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, como metoxi, etoxi, n-propiloxi, isopropiloxi, n-butiloxi, sec-butiloxi o terc-butiloxi. Ejemplos de ésteres ftálicos preferidos incluyen ftalato de dietilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-pentilo, ftalato de di-n-hexilo, ftalato de (n-propil)(n-heptilo), ftalato de (isopropil)(n-heptilo), ftalato de di-n-heptilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de dinonilo, ftalato de diisononilo o ftalato de di(2-etilhexilo).

10 Más ejemplos de compuestos donantes preferidos de electrones incluyen diésteres de 3 o 4 miembros, ácidos (cicloalcano de 3 o miembros sustituido opcionalmente)-1,2-dicarboxílicos, así como monoésteres de ácidos benzofenona-2-carboxílicos sustituidos. Como compuestos hidroxílicos, en la reacción de esterificación para la síntesis de estos ésteres se usan alcoholes, como alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> o cicloalcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alcoholes que pueden estar sustituidos opcionalmente con uno o más grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, así como fenoles C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

Otro grupo adecuado de donantes internos de electrones son los diéteres de (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> sustituido o no sustituido)-1,3-propano y derivados del grupo de los succinatos.

15 Preferiblemente el donante de electrones es un diéster, como ftalato de diisobutilo (D-i-BP), ftalato de di-n-butilo (D-n-BP), ftalato de (n-propilo)(n-heptilo), ftalato de (isopropilo)(n-heptilo), ftalato de diisooctilo, ftalato de di(2-etilhexilo) y ftalato de diisononilo.

También, en la preparación del componente catalítico sólido de la invención se pueden usar mezclas de dos o más compuestos donantes internos de electrones.

20 Cuando se usa en la preparación del componente sólido en partículas, el compuesto donante interno de electrones se usa en general en una cantidad de 0,01 a 2 moles, preferiblemente de 0,04 a 0,6 moles, más preferiblemente de 0,05 a 0,2 moles, por cada mol del compuesto haluro de magnesio.

25 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el donante interno de electrones es ftalato de diisobutilo (D-i-BP) o ftalato de di-n-butilo (D-n-BP) y la relación molar de D-i-BP/Mg o D-n-BP/Mg es de 0,12 a 0,15.

#### El sistema catalítico

El sistema catalítico de la invención, además del componente catalítico sólido, comprende como cocatalizador un compuesto de aluminio. Además del(de los) compuesto(s) de aluminio, el sistema catalítico de la invención comprende preferiblemente por lo menos un donante interno de electrones.

30 Ejemplos de compuestos adecuados de aluminio incluyen trialquilaluminios y sus derivados, en los que el grupo alquilo está sustituido con un grupo alcoxi o con un átomo de halógeno, por ejemplo, cloro o bromo. Los grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes. Los grupos alquilo pueden ser lineales o de cadena ramificada. Compuestos de trialquilaluminio preferidos son aquellos en los que cada grupo alquilo tiene 1 a 8 átomos de carbono, como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio o metildietilaluminio.

35 Ejemplos de compuestos donantes externos de electrones que se pueden usar en el sistema catalítico de la invención incluyen ácidos carboxílicos mono- y polifuncionales, anhídridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, alcoholes y lactonas, así como compuestos orgánicos de fósforo y silicio. También se puede usar una mezcla de dos o más compuestos donantes externos de electrones. El compuesto donante externo de electrones y el compuesto donante interno de electrones usados en la preparación del componente catalítico sólido (a) pueden ser iguales o diferentes. Los compuestos preferidos donantes externos de electrones son compuestos de organosilicio de fórmula general (II)



45 en la que cada uno de R<sup>1</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un grupo alquilo cíclico de 5 a 7 miembros sustituido opcionalmente con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> o un grupo (arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>); R<sup>2</sup>, que puede ser igual o diferente, es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y n es 1, 2 o 3.

Los compuestos preferidos de fórmula (II) son diisopropildimetoxisilano, isobutilisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, dicitlohexildimetoxisilano, isopropil-terc-butildimetoxisilano, isopropil-sec-butildimetoxisilano y isobutil-sec-butildimetoxisilano.

#### Preparación del sistema catalítico

50 Para preparar el sistema catalítico de la invención se pueden poner en contacto en cualquier orden el compuesto de aluminio usado como cocatalizador y el compuesto donante externo de electrones con el citado componente catalítico sólido o se pueden mezclar, normalmente a una temperatura en el intervalo de 0 a 200°C, preferiblemente de 20 a 90°C, y a una presión de 1 a 100 bares, en particular de 1 a 40 bares.

Preferiblemente el compuesto de aluminio usado como cocatalizador se añade en una cantidad tal que la relación atómica de aluminio a metal de transición en el citado componente catalítico sólido es de 10:1 a 80:1, en particular de 20:1 a 200:1.

5 Los sistemas catalíticos de la invención se pueden usar ventajosamente en la polimerización de 1-alquenos. 1-alquenos adecuados incluyen alquenos C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineales o ramificados, en particular 1-alquenos C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineales, como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno o 4-metil-1-penteno. También se pueden polimerizar mezclas de 1-alquenos.

10 Los sistemas catalíticos de la invención que comprenden los componentes catalíticos sólidos y el compuesto de aluminio como cocatalizador son excelentes sistemas catalíticos para la producción de polímeros de propileno, tanto homopolímeros de propileno como copolímeros de propileno y uno o más de otros 1-alquenos que tienen hasta 10 átomos de carbono. En la presente memoria, el término "copolímeros" se refiere a copolímeros en los que se incorpora al azar el otro 1-alqueno que tiene hasta 10 átomos de carbono. En estos copolímeros, en general el contenido del comonomero es menor que 15% en peso. Los copolímeros también pueden estar en forma de los denominados copolímeros de bloques o de impacto, que en general comprenden por lo menos una matriz de un homopolímero de propileno o de un copolímero al azar de propileno que contiene menos de 15% en peso de otro 1-alqueno que tiene hasta 10 átomos de carbono y una fase blanda de un copolímero de propileno (fase cauchutosa) que contiene 15 a 80% en peso de otros 1-alquenos que tienen hasta 10 átomos de carbono. También se contemplan mezclas de comonomeros que originan, por ejemplo, terpolímeros de propileno.

#### Polimerización

20 La producción de los polímeros de propileno se puede realizar en cualquier reactor común adecuado para la polimerización de 1-alquenos, de forma discontinua o, preferiblemente, de forma continua, por ejemplo, polimerización en solución o en suspensión, incluida la polimerización en masa en monómero líquido o la polimerización en fase gaseosa. Ejemplos de reactores adecuados incluyen reactores con agitación que funcionan en continuo, reactores de bucle, reactores de lecho fluido o reactores verticales u horizontales de lecho en polvo con agitación. Se debe entender que la polimerización se puede realizar en reactores acoplados en serie o consecutivamente. El tiempo de reacción depende de las condiciones de reacción elegidas. En general, el tiempo de reacción es de 0,2 a 20 horas, usualmente de 0,5 a 10 horas, lo más preferiblemente entre 0,5 y 2 horas.

30 En general la polimerización se realiza a una temperatura en el intervalo de 20 a 150°C, preferiblemente de 50 a 120°C y más preferiblemente de 60 a 95°C, y a una presión en el intervalo de 1 a 100 bares, preferiblemente de 15 a 50 bares y más preferiblemente de 20 a 45 bares.

35 El peso molecular de los polímeros resultantes se puede controlar y ajustar en un intervalo amplio añadiendo agentes de transferencia de cadenas del polímero o agentes de terminación usados comúnmente en la técnica de polimerización, como hidrógeno. Además se puede añadir un disolvente inerte, como tolueno o hexano, o un gas inerte, como nitrógeno o argón, y cantidades más pequeñas de un polímero en polvo, por ejemplo, polvo de propileno.

40 Los pesos moleculares (ponderales) de los polímeros de propileno producidos usando el sistema catalítico de la invención están en general en el intervalo de 10.000 a 2.000.000 g/mol y los índices de fluidez en estado fundido están en el intervalo de 0,01 a 2.000 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 100 g/10 min. El índice de fluidez en estado fundido corresponde a la cantidad que pasa en 10 minutos por un instrumento de acuerdo con ISO 1133 a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg. Ciertas aplicaciones pueden requerir pesos moleculares diferentes de los mencionados anteriormente y se contempla que están incluidos dentro del alcance de la invención.

Los sistemas catalíticos de la invención permiten polimerizar 1-alquenos produciendo polímeros que tienen una buena morfología y una densidad aparente elevada en comparación con los sistemas catalíticos de la técnica anterior. Además, los sistemas catalíticos de la invención muestran un notable incremento de la productividad.

45 Debido a sus buenas propiedades mecánicas, los polímeros que se obtienen usando el sistema catalítico que comprende los componentes catalíticos sólidos de la invención y, en particular, los homopolímeros de propileno o los copolímeros de propileno con uno o más de otros 1-alquenos que tienen hasta 10 átomos de carbono se pueden usar ventajosamente para la producción de películas, fibras o moldeados y, en particular, para la producción de películas.

50 Los componentes catalíticos sólidos, sistemas catalíticos y polímeros obtenidos en los ejemplos indicados más adelante se caracterizaron realizando los siguientes ensayos.

## Sección experimental

## Síntesis de los catalizadores

Se produjeron varas muestras de catalizadores de la presente invención y se ensayaron para demostrar su actividad mejorada y determinar las características físicas de ejemplos de realizaciones del catalizador. La siguiente descripción de ejemplos de realizaciones no limitan en modo alguno el alcance de la invención.

La figura 1 muestra el equipo usado para producir el precatalizador. El reactor (10) incluye una cámara de reacción (12) y una camisa (14). La camisa incluye una abertura de entrada (16) y una abertura de salida (18). Para mantener la temperatura deseada en la cámara de reacción, se bombea a la camisa fluido a la temperatura deseada a través de la abertura de entrada, fluido que circula por la cámara de reacción y sale a través de la abertura de salida. Un motor (20) acciona a un agitador (22) situado en el interior de la cámara de reacción. Se proporciona un condensador de reflujo (24) con una purga de nitrógeno (26). Se proporciona una abertura de descarga (28) para separar de la cámara de reacción el producto de la reacción. Se proporciona una abertura de adición (30) con un tapón (32) para permitir añadir los componentes a la cámara de reacción.

Lo siguiente describe el procedimiento general usado para producir el catalizador descrito más adelante. Como se describe más adelante, en cada preparación de catalizador se variaron uno o más parámetros. El procedimiento descrito se usó para crear ejemplos de muestras del catalizador de la presente invención y no se pretende que limiten el alcance de la invención. Se prepararon catalizadores usando el soporte de cuarenta micrómetros, el soporte de sesenta micrómetros y el soporte de noventa micrómetros que consistían, todos, en  $MgCl_2-xEtOH$  esférico enfriado por aspersión (véase en la columna 2 de la tabla 2 el soporte particular que consiste en  $MgCl_2-xROH$  usado en un ensayo particular). Salvo que se indique lo contrario, la x de "xEtOH" en el soporte de 90 micrómetros es 3,2 y en el soporte de 40 micrómetros es 3,1 (véase la tabla 1). Los soportes que consisten en  $MgCl_2-xROH$  se obtuvieron de un suministrador comercial pero también se podrían preparar como se detalla en la sección de "Antecedentes de la invención".

En cada preparación de catalizador, se cargaron inicialmente en el reactor de vidrio con camisa (10) los soportes que consistían en  $MgCl_2-ROH$  esférico enfriado por aspersión (suspendido en etilbenceno o en Isopar H, como se indica en la tabla 2) o, en la realización alternativa  $TiCl_4$ . La relación molar de Ti/Mg usada en cada uno de los ensayos de catalizadores se proporciona en la columna 3 de la tabla 2. La relación molar de Ti/Mg es preferiblemente entre 1:100 y 1:5, más preferiblemente entre 1:50 y 1:8 y lo más preferiblemente entre 1:25 y 1:9.

Aunque las cantidades reales de las cargas iniciales pueden variar ligeramente en cada ensayo de preparación de los catalizadores, en general la carga inicial se basó en el uso de aproximadamente 10 g de soporte que consiste en  $MgCl_2-xEtOH$  esférico enfriado por aspersión (equivalente a 4 g de  $MgCl_2$ ). La relación molar de D-n-BP (ftalato de di-n-butilo) o D-i-BP (ftalato de diisobutilo) a Mg se encuentra en la columna 8 de la tabla 2. La relación molar de DBP/Mg es preferiblemente de 0,05 a 3,0, más preferiblemente de 0,1 a 0,2 y lo más preferiblemente entre 0,12 y 0,15. La camisa se mantuvo a una temperatura por debajo de la temperatura ambiente, a aproximadamente +10°C, salvo que se indique lo contrario en la columna 5 de la tabla 2.

Se combinaron el soporte que consiste en  $MgCl_2-xEtOH$  esférico enfriado por aspersión y el  $TiCl_4$ . El orden de combinación se encuentra en la tabla 2, columnas 4 y 5. El componente indicado en la columna 4 es el primer componente del procedimiento, esto es, el componente colocado en el reactor de vidrio con camisa. Por razones de seguridad, no se añadió  $TiCl_4$  puro al soporte sólido que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión. En su lugar, el soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión se suspendió en un disolvente inerte, por ejemplo, heptano o Isopar H y se añadió después. En la columna 4 se indica también el medio de suspensión (cuando se use). La columna 5 indica el componente añadido y el tiempo de adición del componente. Si aparece una temperatura en las columnas, es la temperatura de esa solución en el tiempo de la adición. La temperatura del primer componente en el reactor de vidrio con camisa fue siempre 0°C, salvo que se indique otra temperatura en la columna 4. La temperatura del segundo componente (el componente añadido) fue siempre la temperatura ambiente, salvo que se indique otra temperatura en la columna 5.

La adición se realizó lentamente para permitir que la mezcla reaccionara, usualmente durante un período de 5 segundos a 300 minutos, más preferiblemente de 10 segundos a 90 minutos, aún más preferiblemente de 9 a 45 minutos. El tiempo de reacción antes de calentar se indica en la columna 5. Por ejemplo, en el ensayo del catalizador 56 se añade en un período de veinte minutos el  $TiCl_4$  líquido a 22°C al soporte que consiste en  $MgCl_2-xEtOH$  esférico enfriado por aspersión suspendido en etilbenceno que estaba a una temperatura de 0°C. Como otro ejemplo, en el ensayo del catalizador 58 el soporte que consiste en  $MgCl_2-xEtOH$  esférico enfriado por aspersión, suspendido en etilbenceno y enfriado a 0°C, se añadió en 10 segundos al  $TiCl_4$  líquido que estaba a la temperatura de 0°C.

La adición del segundo componente, es decir, la adición de  $TiCl_4$  al soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión, o viceversa, se realizó bajo una purga de nitrógeno. Después de dejar unos pocos minutos para que reaccionaran el  $TiCl_4$  y el soporte que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión, lo cual se indica como tiempo de adición en la columna 5, la temperatura se incrementó a 50°C a una velocidad de

aproximadamente 1°C por minuto. A 50°C se añadió el ftalato de di-n-butilo (D-n-BP) o el ftalato de diisobutilo (D-i-BP), como se indica en la columna 8. La solución combinada se mantuvo a 50°C durante el tiempo indicado en la columna 7. La temperatura de la camisa se incrementó después a 105°C y se mantuvo durante aproximadamente 1 a 2 horas, indicándose el tiempo real en la columna 9.

5 Después de 2 horas a 105°C, el contenido del reactor se transfirió a un dispositivo de extracción Soxhlet, se filtró cuando todavía estaba caliente y se lavó después con heptano. Como se muestra en la figura 2, el extractor Soxhlet se usa para activar al catalizador. El dispositivo de extracción incluye un primer recipiente (40) con una cámara principal (42) y una camisa (44). La camisa incluye una abertura de entrada (46) y una abertura de salida (48). Para mantener en la cámara principal la temperatura seleccionada, se bombea a la camisa, por la abertura de entrada, fluido a la temperatura deseada, que circula alrededor de la cámara de reacción y sale por la abertura de salida. Un motor (50) acciona un agitador (52) situado en la cámara principal (42). Se proporciona un condensador de reflujo (54) con una purga de nitrógeno (56). Se proporciona una abertura de descarga (58) que permite separar de la cámara principal fluidos. Se proporciona una abertura de adición (60) con un tapón (62) que permite añadir a la cámara de reacción el producto de la reacción del precatalizador.

15 En el fondo de la cámara principal se proporciona un filtro (72) que retiene el material precatalizador sólido. En el fondo de la cámara de reacción (42) se proporciona una abertura (64) que proporciona un recorrido del flujo al recipiente de extracción (66). Se proporciona un tapón (68) que controla el flujo desde la cámara de reacción al recipiente de extracción. El recipiente de extracción dispone de un manto de calentamiento (70) que se usa para calentar a reflujo el disolvente (74) en el recipiente de extracción. El vapor disolvente pasa a la cámara principal (42) a través de una tubería de destilación (76). Cuando el disolvente caliente ha llenado la cámara principal (42), se abre la abertura (74) permitiendo que el disolvente que contiene al catalizador se vacíe retornando al recipiente de extracción. Cada uno de los precatalizadores se extrajo con el dispositivo Soxhlet a 125°C durante 2 horas con una mezcla 90/10 (en volumen) de etilbenceno y  $\text{TiCl}_4$ . Después de la extracción, el catalizador se lavó con heptano y se secó bajo vacío.

25 A continuación se indican cambios con respecto al procedimiento antes descrito.

Catalizador 63: el D-n-BP se añadió a 85°C en lugar de a 50°C.

30 Catalizador 101: Se separó primero del soporte que consiste en  $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$  esférico enfriado por aspersión una porción del EtOH secando a 55°C bajo vacío el soporte que consiste en  $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$  esférico enfriado por aspersión. Se sometió una muestra del soporte que consiste en  $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$  esférico enfriado por aspersión, por ejemplo, 0,5 gramos, a análisis termogravimétrico (TGA), que indicó que 2,84 equivalentes de EtOH permanecían en el soporte que consiste en  $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$  (=  $\text{MgCl}_2\text{-2,84EtOH}$ ).

35 Catalizador 105: El soporte que consiste en  $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$  esférico enfriado por aspersión se desalcoholizó de la misma manera que el catalizador 101 y se desalcoholizó más incrementando la temperatura del baño de aceite a 70°C introduciendo vacío en la muestra. El contenido de alcohol residual, antes de la reacción con  $\text{TiCl}_4$ , se redujo a 2,4 equivalentes (=  $\text{MgCl}_2\text{-2,4EtOH}$ )-

Catalizador 107: El soporte que consiste en  $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$  esférico enfriado por aspersión se desalcoholizó de la misma manera que el catalizador 105.

40 Catalizador 116: En lugar de separar térmicamente EtOH del soporte que consiste en  $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$  enfriado por aspersión, se separó una porción del EtOH por reacción con  $\text{SiCl}_4$ . Suponiendo que se separa 1 equivalente de EtOH por cada equivalente de  $\text{SiCl}_4$ , se añadió  $\text{SiCl}_4$  suficiente para bajar el contenido de EtOH de 3,1 a 2,6 equivalentes (=  $\text{MgCl}_2\text{-2,6EtOH}$ ). Después de la adición de  $\text{SiCl}_4$  a 0°C, se calentó lentamente la mezcla de reacción a 50°C. Entre 25 y 50°C, el medio de la reacción cambió de un sólido bien suspendido con apariencia de líquido lechoso a un sólido agitado que no estaba suspendido. Se tomó una muestra para fotomicrografías, que revelaron que las esferas del soporte que consistía en  $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$  esférico enfriado por aspersión estaban fusionadas formando racimos "similares a racimos de uvas". Después de enfriar a temperatura ambiente, se decantó el líquido, se lavó el sólido con heptano, se volvió a suspender en Isopar H y se enfrió a 0°C antes de la adición de  $\text{TiCl}_4$ , que también se había enfriado a 0°C. Después de la adición de  $\text{TiCl}_4$ , se dejó reposar la mezcla durante un fin de semana a temperatura ambiente.

50 Catalizador 127: Se suspendió en Isopar H (200 ml) y se enfrió a 0°C el soporte que consiste en  $\text{MgCl}_2\text{-3,1EtOH}$  esférico enfriado por aspersión. Se diluyó  $\text{TiCl}_4$  (50 ml) con 150 ml de Isopar H y después se enfrió a ~0°C con hielo. Se añadió lentamente en 44 minutos el  $\text{TiCl}_4$  al soporte que consistía en  $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$  esférico enfriado por aspersión. Después de haberse completado la adición del  $\text{TiCl}_4$ , se mantuvo constante la temperatura durante 10 minutos y después se incrementó lentamente a 50°C en 100 minutos. Se añadió lentamente DBP a 50°C. Después se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente y se suspendió la preparación durante la noche. Al día siguiente se incrementó la temperatura a 50°C, se mantuvo durante 120 minutos y después se incrementó a 105°C y se mantuvo durante 90 minutos. Posteriormente se transfirió el precatalizador al recipiente de activación y se extrajo con el dispositivo Soxhlet de la manera usual. Se ensayó dos veces el catalizador bajo condiciones de

polimerización en masa dando muy poca actividad. Parece que interrumpir la preparación durante la noche después de la adición de DBP es muy perjudicial para el comportamiento del catalizador.

5 Catalizador 137: Se repitió el procedimiento usado para la preparación del catalizador 127. Sin embargo, en lugar de parar la preparación durante la noche después de la adición de DBP, se dejó reposar durante la noche la mezcla de reacción antes de la adición de  $TiCl_4$  en condiciones ambientales. Al día siguiente se calentó a  $50^\circ C$  la mezcla de reacción y se añadió D-n-BP. El resto de la preparación del catalizador fue igual que lo descrito para el catalizador 127.

10 Los catalizadores 20, 103 y 10740 se prepararon usando un soporte que consistía en  $MgCl_2-3,1EtOH$  esférico enfriado por aspersión de 40 micrómetros como soporte esférico que consiste en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión.

15 Catalizador 20: Se empleó el mismo procedimiento que el del catalizador 78 (que siguió el procedimiento estándar antes descrito) excepto que para el catalizador 20 se usó un soporte que consistía en  $MgCl_2-3,1EtOH$  esférico enfriado por aspersión de 40 micrómetros y para el catalizador 78 se usó un soporte que consistía en  $MgCl_2-3,2EtOH$  esférico enfriado por aspersión de 90 micrómetros. El soporte que consistía en  $MgCl_2-3,1EtOH$  esférico enfriado por aspersión se añadió lentamente a  $TiCl_4$  enfriado. La morfología del catalizador fue muy buena pero la actividad, aunque buena, fue ligeramente menor que la observada con catalizadores similares preparados sobre soportes de 60 y 90 micrómetros que consistían en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión. El catalizador tenía un color verde amarillento pálido.

20 Catalizador 103: En esta preparación, el objetivo fue añadir de manera controlada a  $TiCl_4$  enfriado un soporte de 40 micrómetros que consistía en  $MgCl_2-3,1EtOH$  esférico enfriado por aspersión/Isopar H y minimizar la cantidad de Isopar H usado. Se combinaron 20 gramos de soporte de 40 micrómetros que consistía en  $MgCl_2-3,1EtOH$  esférico enfriado por aspersión con 23 ml de Isopar H. La suspensión se hizo demasiado densa por lo que se añadieron 27 ml adicionales de Isopar H. La suspensión seguía siendo todavía densa pero manejable. Se añadieron al matraz de 250 ml otros 20 gramos de soporte que consistía en  $MgCl_2-xROH$  esférico enfriado por aspersión y 50 mililitros más de Isopar H. Se usó una jeringa con aguja de calibre 12 para transportar la suspensión. Se añadieron 200 ml de  $TiCl_4$  al recipiente del precatalizador, que se enfrió después a  $-5^\circ C$ . El soporte que consistía en  $MgCl_2-3,1EtOH$  enfriado por aspersión/Isopar H se enfrió a  $0^\circ C$ , pero todavía era demasiado denso para poder ser transferido mediante la jeringa por lo que se usó un tubo de plástico de 3,2 mm para transferir gota a gota al recipiente del precatalizador el soporte que consistía en  $MgCl_2-3,1EtOH$  esférico enfriado por aspersión/Isopar H. Este catalizador exhibía muy buena actividad en condiciones de polimerización en masa (56,1 kg de polipropileno/g de catalizador.hora) y en fase gaseosa (32,2 kg de polipropileno/g de catalizador.hora). El catalizador final tenía un color amarillo a amarillo pálido.

35 Catalizador 10740 En este ejemplo se usaron las mismas relaciones molares que para el catalizador 103. La diferencia fue que el Isopar H fue sustituido por heptano. Se cargó el reactor del precatalizador con 200 ml de  $TiCl_4$  y 90 ml de heptano y después se enfrió a  $-3^\circ C$ . El heptano se usó para reducir la viscosidad del medio de la reacción. Se añadió lentamente a la mezcla agitada de  $TiCl_4$ /heptano 40 gramos de soporte de 40 micrómetros que consistía en  $MgCl_2-3,1EtOH$  esférico enfriado por aspersión. Se instaló en línea un amperímetro para seguir la corriente inducida al motor del agitador. La lectura inicial del amperímetro fue 0,026. En el tiempo en el que se añadió todo el soporte que consistía en  $MgCl_2-3,1EtOH$  se incrementó la temperatura  $2^\circ C$ , desde  $-3$  hasta  $-1^\circ C$ , y la lectura del amperímetro se incrementó de 0,026 a 0,034 debido al espesamiento del medio de la reacción. Cuando la temperatura de consigna de la camisa del reactor se incrementó de  $-5$  a  $0^\circ C$ , después a  $5^\circ C$  y después a  $10^\circ C$ , la lectura del amperímetro se incrementó primero a 0,038 y después a 0,039 y después cayó a 0,029. El catalizador exhibió una actividad aún más alta que el catalizador 103. El color del catalizador final fue amarillo.

Tabla 2

Variación de parámetros para preparar los catalizadores de la invención

Catalizador	Tamaño del soporte ( $\mu\text{m}$ )	Relación $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$	1 <sup>er</sup> componente Medio de suspensión y temperatura	2 <sup>o</sup> componente (añadido) Tiempo de adición y temperatura	Relación $\text{TiCl}_4/\text{EtOH}$	Tiempo de calentamiento (minutos)	Relación $\text{DBP}/\text{MgCl}_2$	Tiempo de calentamiento (minutos)	Observaciones
56	90	20	$\text{MgCl}_2$ Etilbenceno $\text{TiCl}_4$	$\text{TiCl}_4$ 20 minutos $\text{MgCl}_2$ 10 segundos	6,2	30	D-n-BP 0,15	80	Bordes no bien definidos
58	90	44	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 9 minutos	14	30	D-n-BP 0,15	60	
61	90	44	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 9 minutos	14	20	D-n-BP 0,15	60	Algunas partículas del catalizador fracturadas
63	90	44	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 7 minutos	14	20	D-n-BP 0,15	10	Partículas fusionadas en forma de racimos de uvas
65	90	44	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 9 minutos	14	20	D-n-BP 0,12	90	Partículas no fusionadas en forma de racimos de uvas, pero unas pocas fracturadas, con bordes suaves
67	90	44	$\text{MgCl}_2$ Etilbenceno ( $0^\circ\text{C}$ )	$\text{TiCl}_4$ 10 minutos ( $0^\circ\text{C}$ )	14	20	D-n-BP 0,12	10	Pobre
70	90	44	$\text{MgCl}_2$ Isopar H	$\text{TiCl}_4$ 29 minutos	14	20	D-n-BP 0,12	10	
73	90	44	$\text{MgCl}_2$ Isopar H	$\text{TiCl}_4$ 4 minutos ( $0^\circ\text{C}$ )	14	10	D-n-BP 0,12	20	Muy bueno, partículas esféricas que mantenían su forma
76	90	44	$\text{MgCl}_2$ Isopar H	$\text{TiCl}_4$ 12 minutos	14	25	D-n-BP 0,12	90	Muy bueno, partículas esféricas que mantenían su forma
78	90	55	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 20 minutos ( $0^\circ\text{C}$ )	18	25	D-n-BP 0,12	60	Muy bueno, muy pocas partículas fracturadas
80	60	55	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 15 minutos ( $0^\circ\text{C}$ )	18	20	D-n-BP 0,12	90	Casi sin finos; fragmentación ocasional de las partículas esféricas

Tabla 2 (continuación)  
Variación de parámetros para preparar los catalizadores de la invención

Catalizador	Tamaño del soporte ( $\mu\text{m}$ )	Relación $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$	1 <sup>o</sup> componente Medio de suspensión y temperatura	2 <sup>o</sup> componente (añadido) Tiempo de adición y temperatura	Relación $\text{TiCl}_4/\text{EtOH}$	Tiempo de calentamiento (minutos)	Relación $\text{DBP}/\text{MgCl}_2$	Tiempo de calentamiento (minutos)	Observaciones
89	60	50	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 13 minutos (0°C)	16	17	D-n-BP 0,12	75	Algunas partículas fracturadas, pero muy grandes, y produjo muy pocos finos de PP
91	60	50	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 12 minutos (0°C)	16	20	D-i-BP 0,12	55	
93	60	50	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 10 minutos (+10°C)	16	30	D-i-BP 0,12	40	Fracturación moderada de las partículas
95	60	50	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 16 minutos (-10°C)	16	20	D-i-BP 0,12	75	La menor fracturación de partículas de todos los ensayos
97	60	50	$\text{TiCl}_4$ Isopar H	$\text{TiCl}_4$ 30 minutos (°C)	12	20	D-n-BP 0,12	20	Forma esférica buena, pero fracturación considerable
101	60	50	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 11 minutos (0°C)	13	20	D-n-BP 0,12	60	Muy poca fracturación
105	60	50	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 31 minutos (0°C)	18	20	D-n-BP 0,11	60	Esféricidad ligeramente mejor que en el ensayo 101, muy poca fracturación
107	60	50	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 16 minutos (0°C)	28	15	D-i-BP 0,11	90	Muy similar al 105
116	60	11	$\text{MgCl}_2$ Isopar H	$\text{TiCl}_4$ 15 minutos (°C)	3,6	60	0,12	80	Fracturación moderada de las partículas
127	60	11	$\text{MgCl}_2$ Isopar H	$\text{TiCl}_4$ 44 minutos (0°C)	3,5	20	0,12	90	
137	60	11	$\text{MgCl}_2$ Isopar H	$\text{TiCl}_4$ 90 minutos (0°C)	3,5	20	0,12	90	Muy buena morfología

Tabla 2 (continuación)

Variación de parámetros para preparar los catalizadores de la invención

Catalizador	Tamaño del soporte ( $\mu\text{m}$ )	Relación $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$	1 <sup>er</sup> componente Medio de suspensión y temperatura	2 <sup>o</sup> componente (añadido) Tiempo de adición y temperatura	Relación $\text{TiCl}_4/\text{EtOH}$	Tiempo de calentamiento (minutos)	Relación $\text{DBP}/\text{MgCl}_2$	Tiempo de calentamiento (minutos)	Observaciones
20	40	55	$\text{TiCl}_4$	$\text{MgCl}_2$ 36 minutos (0°C)	15	14	0,12	60	Muy buena morfología
103	40	11	$\text{TiCl}_4$ Isopar H	$\text{MgCl}_2$ 40 minutos (0°C)	15	12	0,12	60	Buena morfología
10740	40	11	$\text{TiCl}_4$ Heptano	$\text{MgCl}_2$ 170 minutos (0°C)	4	13	0,12	60	Buena morfología

5  $\text{MgCl}_2$  = soporte que consiste en  $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{ROH}$  esférico enfriado por aspersión

Con fines comparativos se prepararon catalizadores Ziegler-Natta usando el mismo soporte de  $MgCl_2-xEtOH$  de 40 micrómetros (catalizador comparativo 40), 60 micrómetros (catalizador comparativo 60) o 90 micrómetros (catalizador comparativo 90), que se produjeron por un método similar al descrito en la patente de los Estados Unidos número 4.829.034. En lugar de realizar la extracción Soxhlet, el precatalizador se trató una segunda vez a 105°C durante 2 horas usando  $TiCl_4$  puro, se filtró y después se lavó con heptano. El catalizador comparativo 40 tenía un soporte de 40 micrómetros, el catalizador comparativo 60 tenía un soporte de 60 micrómetros y el catalizador comparativo 90 tenía un soporte de 90 micrómetros. Los parámetros para estos ejemplos comparativos se muestran en la tabla 3 y los resultados de la polimerización se muestran en las tablas 4 y 5.

Tabla 3

	Tamaño del soporte ( $\mu m$ )	Ti (%)	Mg (%)	PSD (catalizador)		
				D10	D50	D90
Catalizador comparativo 90	90	2	19,3	51	78	109
Catalizador comparativo 60	60	1,8	20	n.d.	55	n.d.
Catalizador comparativo 40	40	1,8	20,6	19	32	45

n.d. = no determinado

#### Ensayos de polimerización

Se ensayó el comportamiento de los catalizadores bajo condiciones de polimerización en masa y polimerización en fase gaseosa. El ensayo de polimerización en masa se realizó usando un reactor de 5 litros, 1.800 gramos de propileno, 2,0 ml de ciclohexilmetildimetoxisilano 0,1M, 7,0 ml de trietilaluminio (TEAL) 1,6M y 9,5 gramos de hidrógeno, que se añadieron al reactor en el siguiente orden. Después de la adición del hidrógeno, se premezclaron el TEAL y el silano y después se añadieron al reactor usando 900 gramos de propileno. El último componente añadido fueron los ~0,02 gramos de catalizador usando los 900 gramos restantes de propileno. Después se calentó rápidamente el reactor a 70°C, usualmente en 2-3 minutos, y se dejó transcurrir la polimerización durante 1 hora. El propileno permaneció en la fase líquida durante el calentamiento del proceso.

El reactor a escala de laboratorio estaba equipado con un agitador que también se puede adaptar para polimerizaciones en fase gaseosa. Bajo condiciones en fase gaseosa el orden de adición fue el mismo, pero las cargas de propileno se redujeron a ~200 gramos. Igualmente, las cargas de TEAL y silano se redujeron en una cantidad de 1/3 a 1/2 y la carga de hidrógeno se redujo en una cantidad de 1/5 a 1/10 con respecto a los ensayos de polimerización en masa. El catalizador se inyectó a 40°C y se programó el reactor para que se calentara a 70°C en 10 minutos. Las condiciones en fase gaseosa se mantuvieron controlando la introducción del propileno al sistema. Cuando el sistema se hubo calentado hasta la temperatura final, se añadió el propileno a un caudal que asegurara la presión en el reactor de tal modo que el propileno estuviera siempre en la fase gaseosa. Para asegurar condiciones en fase gaseosa, el reactor se mantuvo a una presión manométrica de 0,07 kg/cm<sup>2</sup> a 75°C, añadiéndose propileno gaseoso mediante un flujo másico bajo demanda.

Las características físicas de los polímeros de propileno producidos usando los diversos catalizadores se determinaron usando los ensayos descritos a continuación.

Actividad: Los resultados de la actividad publicados en este estudio se basan en rendimiento de polímero en gramos dividido por el peso en gramos de catalizador cargado en el reactor durante una 1 hora de polimerización. Se determinó que no era necesario tener en cuenta la pérdida de actividad debida al disolvente residual retenido en los catalizadores de la invención cuando se comparan con el catalizador comparativo porque la cantidad retenida fue virtualmente idéntica, como se podría esperar porque los catalizadores se prepararon usando el mismo soporte.

Las actividades publicadas en esta memoria no se ajustan para tener en cuenta disolventes retenidos. Por lo tanto, la actividad se basa en gramos de polímero/gramo de catalizador + disolvente. Para determinar la actividad basada sólo en catalizador seco, se realizó en varios catalizadores un análisis termogravimétrico (TGA). El TGA se realizó colocando ~10 miligramos de un catalizador en un medidor SDT Q600 de TA Instruments. La temperatura se subió a 300°C a una velocidad de 10,0°C/min y se registró en continuo el peso del catalizador en función de la temperatura creciente. La pérdida de peso de 0 a 190°C corresponde a la pérdida de disolvente residual.

Solubles en xilenos ((XS) (% en peso): Los solubles en xilenos se midieron usando la técnica bien conocida en la industria de análisis de polímeros por inyección de flujo (FIPA) de Viscotek. Viscotek ha publicado un artículo titulado "FIPA for xylene soluble determination of polypropylene and impact copolymers" (que se puede solicitar de la página web de Viscotek, <http://www.viscotek.com/applications.aspx>), que muestra que el método FIPA de Viscotek exhibe una correlación de 0,994 r<sup>2</sup> con el método ASTM D5492-06 (equivalente al ISO 16152) en el intervalo de 0,3 a 20%

de solubles en xilenos. Por lo tanto, los expertos en la técnica pueden reproducir los resultados de la invención usando el método FIPA de Viscotek o el método ASTM D5492-06. El porcentaje en peso de solubles en xilenos en el polipropileno es una indicación de la capacidad estereoreguladora del catalizador.

5 Medición del índice de fluidez en estado fundido (MFR): El efecto del índice de fluidez en estado fundido se midió usando el método ASTM D-1238-04. Se añadieron 0,2 gramos de una mezcla disolvente a cada muestra de 5 gramos de polímero. La mezcla disolvente consistía en 50% en peso de Irganox 1010 y 50% en peso de Irgafox 168. Como durante el ensayo el polímero está expuesto a aire a 230°C, esta mezcla disolvente se añade para inhibir degradación térmica y por oxidación del polímero. El índice de fluidez en estado fundido proporciona información relativa al peso molecular y respuesta al hidrógeno del polímero. Cuanto mayor sea el MFR, mayor es la respuesta al hidrógeno del polímero que produjo la poliolefina. Igualmente, cuanto mayor sea el MFR, menor es el peso molecular del polímero.

15 Análisis del tamaño de partículas: La distribución del tamaño de partículas del polímero se determinó en dos fases. Primero, como la bandeja de alimentación del Malvern Mastersizer está equipada con un pretamiz que no permite pasar partículas de polímero mayores de 2.380 micrómetros, se pretamizaron diez gramos de cada muestra a través de un tamiz con malla de 2.000 micrómetros y se registró el porcentaje en peso de material mayor de 2.000 micrómetros. El material restante que pasó a través del tamiz con malla de 2.000 micrómetros se analizó después con un Malvern Mastersizer. Se determinó como indicativo de los finos en el polímero el porcentaje en volumen de este material menor de 190 micrómetros. Se procura evitar en el catalizador finos menores de 190 micrómetros porque los finos de este tamaño reducen la cantidad de contenido de etileno que se puede incorporar en un copolímero de polipropileno-poliétileno preparado usando el catalizador. Sin embargo, como en casi todos los casos de la invención no hubo finos medibles menores de 190 micrómetros, se midió también el tamaño de partículas por debajo de 410 micrómetros, simplemente con fines comparativos. Además, se determinó la distribución mediana (D50) para partículas remanentes después de haber separado partículas de tamaño mayor que 2.000 micrómetros.

#### Fotomicrografías

25 Se hicieron fotomicrografías de los materiales de los soportes que consistían en MgCl<sub>2</sub>~xEtOH esférico enfriado por aspersión, catalizadores y polímeros seleccionados usando un microscopio Olympus equipado con cámara Model 4.2 de Diagnostic Instruments, usando software Spot Advanced , versión 3.5.9.1 de Diagnostic Instruments para Windows. Las figuras 3 y 4 muestran fotomicrografías con un aumento de 100 de los materiales que consisten en MgCl<sub>2</sub>~xEtOH esférico enfriado por aspersión y de catalizadores acabados junto con catalizadores Ziegler-Natta comparativos. La figura 5 muestra fotomicrografías con un aumento de 11,2 de la esfericidad típica de los polímeros producidos por los catalizadores y el proceso de la invención. La tabla 2 incluye observaciones morfológicas cualitativas del catalizador. En estas figuras se demuestran ejemplos de los términos fracturados, similares a racimos de uvas, etc.

#### Actividad de los catalizadores basada en ensayos de polimerización

35 Las tablas 4 y 5 resumen los resultados de polimerizaciones en masa y en fase gaseosa, respectivamente, que se obtuvieron con los catalizadores de la presente invención descritos anteriormente. Los resultados de los catalizadores comparativos se encuentran en la parte inferior de las tablas.

Tabla 4

Resultados de los ensayos de polimerización en masa

Catalizador	Actividad (kg PP/g catalizador)	MFR	XS (% peso)	>2.000 μm (%)	<190 μm (%)	<410 μm (%)	D50 (μm)
56	66,5	11,9	2,46	57,4	2,31	-	1.420
61	71,1	13,4	1,76	48,6	0	-	1.545
63	76,0	18,1	1,86	65,2	0	-	1.585
65	79,3	16,5	2,21	52,9	0	-	1.620
67	61,5	22,1	3,33	58,9	0	-	1.523
73	53,8	20	4,83	33,9	0	-	1.618
76	61,5	23	5,34	41,0	0,35	-	1.497

ES 2 578 578 T3

78	65,4	17,6	3,74	47,0	0	-	1.509
80	50,8	19,7	3,03	23,3	0	2,31	1.189
89	73,3	14,7	2,32	58,3	0	0,09	1.585
91	60,0	21,1	2,3	23,0	0	0,18	1.482
93	62,3	16,2	2,07	42,3	0	0,15	1.555
95	62,0	22,3	2,35	40,0	0	0,06	1.552
97	60,0	19	2,52	20,0	0	0,48	1.495
101	78,2	17,4	1,85	58,9	0	0,19	1.489
105	77,3	17,0	2,02	57,0	0	0,04	1.584
107	56,7	24,6	2,28	45,7	0	0,49	1.449
116	57,3	15,9	2,94	31,3	0,67	2,62	1.417
137	62,7	16,5	1,38	59,5	0	0,07	1.618
20	50,1	18,5	1,90	1,0	0,0	0,0	1.675
103	56,1	18,3	n.d..	4,4	0,0	0,01	1.587
10740	64,1	16,7	n,d.	1,9	0,0	0,1	1.488
Resultados medios de catalizadores de 90 µm de la invención	66,9	17,8	3,19	50,61	0,33	-	1.540
Catalizador comparativo 90	45,0	10,5	2,46	87,0	0	-	1.785
Resultados medios de catalizadores de 60 µm de la invención	63,7	18,6	2,28	41,75	0,06	0,61	1.492
Catalizador comparativo 60	43,5	10,2	1,79	56,0	0	0	1.723
Resultados medios de catalizadores de 40 µm de la invención	56,8	17,8	n.d.	2,43	0	0,05	1.583
Catalizador comparativo 40	44,1	12,4	1,98	0,90	0	0	1.696

n.d. = no determinado

Tabla 5

Resultados de los ensayos de polimerización en fase gaseosa

Catalizador	Actividad (kg PP/g catalizador)	MFR	XS (% peso)	>2.000 µm (%)	<190 µm (%)	<410 µm (%)	D50 (µm)
56	23,9	8,7	1,58	58,7	4,45	-	1.350
61	34,4	9,1	1,65	33,7	0,46	-	1.456
63	38,9	9,6	1,63	55,1	0	-	1.437
65	40,0	9,5	1,56	39,2	0	-	1.493
67	30,0	14,6	1,78	39,4	0,52	-	1.479
73	25,0	12,6	2,83	13,2	0	-	1.463
76	27,5	9,42	3,71	26,0	0,28	-	1.458
78	32,5	13,4	1,32	73,3	0	-	1.528
80	20,0	19,6	1,92	17,0	0	0,23	1.411
89	36,5	11,0	1,44	38,7	0	0,25	1.528
91	27,5	12,1	1,37	12,3	0,38	1,19	1.376
93	4,5	10,3	1,78	17,5	0,56	1,41	1.436
95	29,0	12,4	1,49	16,2	0	0,43	1.466
97	25,0	14,1	1,98	10,7	0	0,80	1.339
101	34,0	11,0	1,27	47,8	0	0,02	1.629
105	40,0	12,8	1,37	51,6	0	0,03	1.662
107	27,5	12,8	1,34	30,0	0	0,21	1.537
116	29,2	8,3	1,76	12,1	0	1,08	1.374
137	31,1	12,1	1,13	18,3	0	0,04	1.673
20	28,7	12,2	2,4	1,0	0	0,01	1.434
103	32,2	9,4	n.d.	0,23	0	0,23	1.298
10740	29,9	11,3	n.d.	0,49	0	0,03	1.369
Resultados medios de catalizadores de 90 µm de la invención	31,5	10,9	2,01	42,33	0,71	-	1.458
Catalizador comparativo 90	27,1	7,1	1,47	74,4	0	-	1.727
Resultados medios de catalizadores de 60 µm de la invención	30,4	12,4	1,53	24,75	0,085	0,52	1.494

Catalizador comparativo 60	25,7	7,13	1,32	21,8	0,21	0,72	1.640
Resultados medios de catalizadores de 40 µm de la invención	30,3	11,0	n.d.	0,57	0	0,09	1.367
Catalizador comparativo 40	24,1	8,1	1,42	0,28	0	0,8	1.326

Como se resume en las tablas 4 y 5, bajo condiciones de polimerización en masa, los catalizadores de los ejemplos de la presente invención exhibían una actividad significativa e inesperadamente mayor que los catalizadores comparativos.

- 5 La tabla 6 compara la actividad en masa con respecto a la obtenida en fase gaseosa. Hablando en términos generales, la actividad no cambió. Los catalizadores en masa más activos (89, 101 y 105) fueron 3 de los 4 catalizadores en fase gaseosa más activos. Esto indica la excelente estabilidad de los catalizadores de la invención en una amplia gama de condiciones de polimerización.

Tabla 6

- 10 Actividad en masa frente a actividad en fase gaseosa (soporte de 60 micrómetros)

Catalizador	Actividad en masa (kg de polipropileno/g de catalizador)	Actividad en fase gaseosa (kg de polipropileno/g de catalizador)
89	73,3	36,5
101	78,2	34,0
105	77,3	40,0
91	60,0	27,5
93	62,3	34,5
95	62,0	29,0
97	60,0	25,0
137	62,7	31,1
80	50,8	20,0
107	56,7	27,5
116	57,3	29,2
Catalizador comparativo 60	43,5	25,7

- 15 Normalmente, los expertos en la técnica esperan un incremento significativo de finos (partículas menores de 190 micrómetros) con los incrementos significativos de actividad demostrados por los catalizadores de la invención. Sin embargo la tabla 7 demuestra que no se produce esto en los catalizadores de la invención. La tabla 7 contiene datos de la distribución del tamaño de partículas en polímeros obtenidos en condiciones de polimerización en masa y en fase gaseosa con los tres catalizadores más activos, ensayados bajo condiciones en masa.

Tabla 7

Datos de la distribución del tamaño de partículas en los catalizadores más activos

Catalizador	Actividad	>2.000 $\mu\text{m}$ (%)	<190 $\mu\text{m}$ (%)	<410 $\mu\text{m}$ (%)	D50 ( $\mu\text{m}$ )
Polimerización en masa					
89	73,3k	58,3	0,00%	0,09	1.585
101	78,2k	58,9	0,00%	0,19	1.489
105	77,3k	57,0	0,00%	0,04	1.584
Comparativo 60	43,5k	56,0	0,00%	0,00	1.723
Polimerización en fase gaseosa					
89	36,5k	38,7	0,00	0,25	1.528
101	34,0k	47,8	0,00	0,02	1.629
105	40,0k	51,6	0,00	0,03	1.662
Comparativo 60	25,7k	21,8	0,21	0,72	1.640

5 Totalmente al contrario que las expectativas, en los ensayos de polimerización en masa, la tercera columna de la tabla 7 demuestra que los catalizadores más activos de la invención tendieron realmente a producir cantidades mayores de partículas de poliolefina de mayor tamaño (>2.000  $\mu\text{m}$ ) que el catalizador comparativo 60. También, los catalizadores más activos de la invención no produjeron finos menores de 190  $\mu\text{m}$ . Incluso extendiendo este límite hasta partículas menores de 410  $\mu\text{m}$ , los catalizadores de la invención produjeron muy pocas partículas pequeñas adicionales de poliolefina. Incluso más impresionante, en los ensayos de polimerización en fase gaseosa, los catalizadores más activos duplicaron la cantidad de partículas grandes (>2,000  $\mu\text{m}$ ) de poliolefina, no produciendo realmente finos menores de 190  $\mu\text{m}$  (en comparación con un incremento de finos menores de 190  $\mu\text{m}$  del catalizador comparativo). Igualmente, en los ensayos de polimerización en fase gaseosa, los tres catalizadores más activos de la invención produjeron un número de partículas menores de 410  $\mu\text{m}$  que fue no más de 1/3, y frecuentemente menos de 1/20, de la cantidad producida por el catalizador comparativo 60.

15 Normalmente los expertos ordinarios en la técnica esperan que la morfología de la poliolefina siga la morfología del catalizador cuando se usan catalizadores Ziegler-Natta. Esto es, cuanto más fracturadas sean las partículas preparadas, mayor será la incidencia esperada de finos y partículas pequeñas en el producto final de poliolefina. Sorprendentemente, no se cumple esta relación en los catalizadores de la invención. No hay relación alguna entre los resultados observados de la morfología de la tabla 2 y la cantidad de finos producidos, como se demuestra en las tablas 4 y 5.

20 Como debe ser entendido por los expertos ordinarios en la técnica pertinente basada en lo descrito en la presente memoria, se pueden realizar numerosos cambios y modificaciones a las descritas anteriormente y a otras realizaciones de la invención sin salirse de su alcance definido en las reivindicaciones adjuntas. En consecuencia, la descripción detallada de realizaciones preferidas se ha de tomar en sentido ilustrativo y no en sentido limitativo.

25

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un catalizador Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas, que comprende las etapas de:
- 5 (a) combinar un soporte que consiste en  $MgCl_2 \sim xROH$  esférico enfriado por aspersión, en el que ROH es un alcohol o una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes, siendo R una unidad de un hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico de 1-10 átomos de carbono y en el que x está en el intervalo de 1,5 a 6,0, con un compuesto de un metal de transición en un reactor a una temperatura entre  $-30$  y  $+40^\circ C$ ;
- (b) calentar la mezcla en el reactor a una temperatura entre  $30$  y  $100^\circ C$ ;
- 10 (c) simultáneamente con el calentamiento en la etapa (b), o después de alcanzar la temperatura de la etapa (b), añadir a la mezcla en el reactor un donante interno de electrones;
- (d) calentar la mezcla resultante a por lo menos  $80^\circ C$  y mantener la mezcla a esa temperatura durante 1 a 2 horas para producir un precatalizador;
- (e) enfriar a temperatura ambiente ( $20^\circ C$ ) la mezcla que contiene al precatalizador y filtrar la mezcla que contiene al precatalizador para obtener el componente precatalizador sólido;
- 15 (f) extraer el precatalizador con una mezcla de un disolvente orgánico y un compuesto de un metal de transición a una temperatura de por lo menos  $100^\circ C$  durante 1-5 horas para formar un catalizador;
- (e) enfriar a temperatura ambiente el catalizador, lavar varias veces el catalizador con un hidrocarburo como disolvente y secar el catalizador bajo vacío y/o a una temperatura elevada de  $30-100^\circ C$ .
- 20 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que ROH es una mezcla de por lo menos dos alcoholes diferentes, siendo R una unidad de un hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 1-10 átomos de carbono.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol superior, siendo R una unidad de un hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 3-10 átomos de carbono.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol superior, siendo R una unidad de un hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 4-10 átomos de carbono.
- 25 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que ROH es una mezcla de etanol y butanol, hexanol, heptanol u octanol.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que ROH es etanol.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que x está en el intervalo de 2,5 a 4,0.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que x está en el intervalo de 2,95 a 3,35.
- 30 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa (a), el compuesto del metal de transición es  $TiCl_4$  y ROH es etanol o una mezcla de etanol y un alcohol superior, siendo R una unidad de un hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 3-10 átomos de carbono.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa (a), el compuesto del metal de transición es  $TiCl_4$  y ROH es etanol.
- 35 11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de extracción (f) se realiza usando el método de extracción Soxhlet.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura del reactor para la combinación del  $MgCl_2 \sim ROH$  con el compuesto del metal de transición está en el intervalo de  $-10$  a  $+10^\circ C$ .
- 40 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto del metal de transición usado en la etapa (f) es  $TiCl_4$ .
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el donante interno de electrones es uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en diésteres, cicloalcanos sustituidos, ácidos 1,2-dicarboxílicos, monoésteres de ácidos benzofenona-2 carboxílicos, diéteres de (alquilo  $C_1 \sim C_{10}$  sustituido o no sustituido)-1,3-propano, derivados de ácidos carboxílicos, derivados del ácido ftálico y derivados de succinatos.
- 45 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el donante interno de electrones es uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en ftalato de diisobutilo (D-i~BP), ftalato de di-n-butilo (D~n~BP), ftalato de diisooctilo, ftalato de di(etilhexilo) y ftalato de diisononilo.

16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se deja que la mezcla de reacción (a) reaccione durante un tiempo de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 300 minutos antes de continuar con el calentamiento de la etapa (b).
- 5 17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla resultante de la etapa (d) se calienta a una temperatura de 100 a 135°C.
18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la mezcla resultante de la etapa (d) se mantiene a la temperatura de la etapa 17 durante una a cuatro horas.
19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico de la etapa (f) es un hidrocarburo alifático o aromático.
- 10 20. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico de la etapa (f) es un hidrocarburo aromático.
21. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico de la etapa (f) es etilbenceno.
22. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el disolvente orgánico es etilbenceno y la relación volumétrica de  $TiCl_4$  a etilbenceno es 30:70 y el tiempo de extracción es 1-5 horas a una temperatura de por lo menos 100°C.
- 15 23. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el disolvente orgánico es etilbenceno y la relación en volumen de  $TiCl_4$  a etilbenceno es 20:80 y el tiempo de extracción es 1-4 horas a 100-135°C.
24. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el disolvente orgánico es etilbenceno y la relación en volumen de  $TiCl_4$  a etilbenceno es 10:90 y el tiempo de extracción es 1-3 horas a 120-130°C.
- 20 25. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ROH se separa del soporte de  $MgCl_2$  por desalcoholización antes la reacción con el compuesto del metal de transición.
26. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa (a), la relación molar de Mg a metal de transición es entre 1:100 y 1:5.
27. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa (a), la relación molar Mg/Ti de Mg a metal de transición es entre 1:50 y 1:8.
- 25 28. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa (a), la relación molar Mg/Ti de Mg a metal de transición es entre 1:25 y 1:9.
29. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el donante interno de electrones es ftalato de diisobutilo (D~i~BP) o ftalato de di~n~butilo (D~n~BP) y la relación molar de D~i~BP o D~n~BP/Mg es entre 0,12 y 0,15.
- 30 30. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:
- en la etapa (a), un soporte de  $MgCl_2 \cdot xEtOH$ , en el que x es 3,0 a 3,3, se combina con  $TiCl_4$  a una temperatura entre -10 y +10°C;
- en la etapa (b), la mezcla se calienta a una temperatura de 40-90°C;
- en la etapa (c), el donante interno de electrones es ftalato de diisobutilo (D~i~BP);
- 35 en la etapa (d), la mezcla resultante se calienta a 100-110°C;
- en la etapa (f), el precatalizador se extrae usando extracción Soxhlet con una mezcla de etilbenceno como disolvente orgánico y  $TiCl_4$  como compuesto de un metal de transición a una temperatura de 120-130°C durante 1-3 horas; y
- en la etapa (g), el catalizador se lava con un disolvente que contiene hexano o heptano.
- 40 31. Un proceso para la polimerización de olefinas de fórmula  $CH_2=CHR^1$ , en la que  $R^1$  es hidrógeno o un radical de un hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, realizada en presencia de un catalizador producido por el proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 30.
32. Un catalizador producido por el proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 30 y que tiene una actividad de polimerización de propileno en masa mayor que 60 kg de polipropileno/g de catalizador hora.
- 45

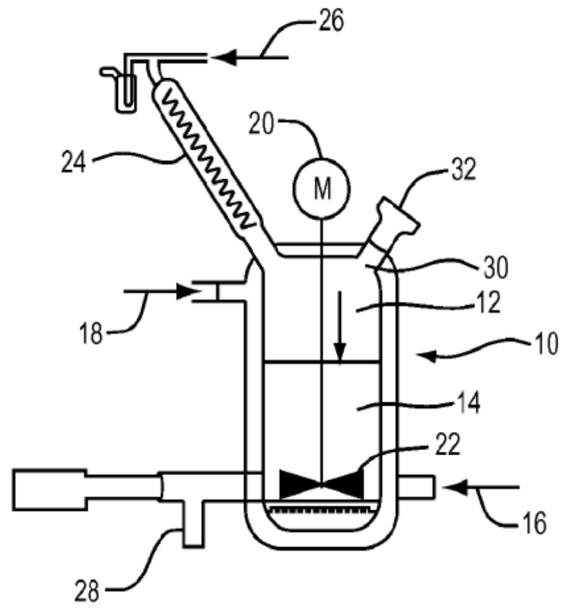


FIG. 1

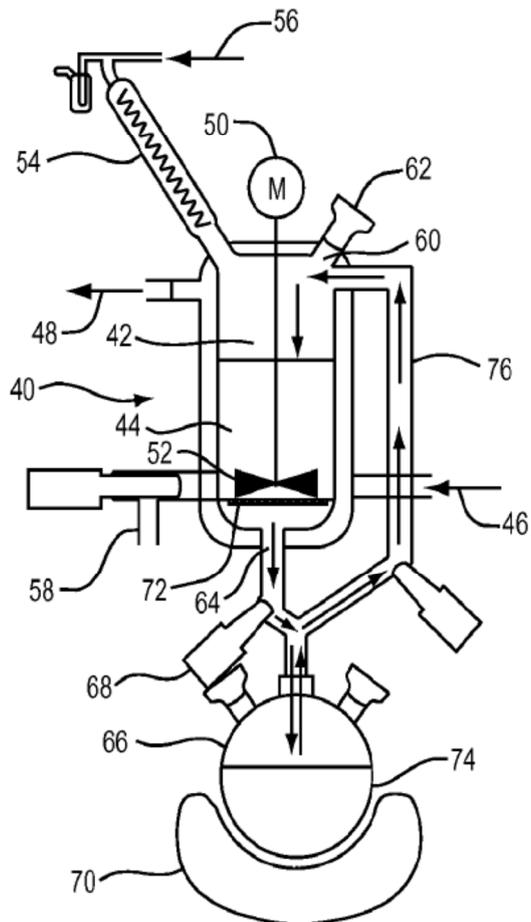
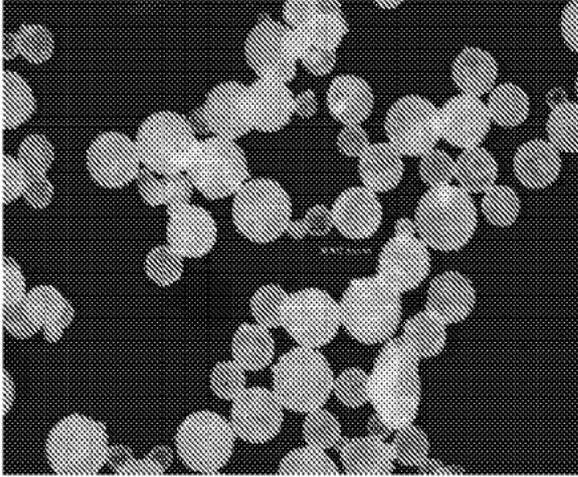


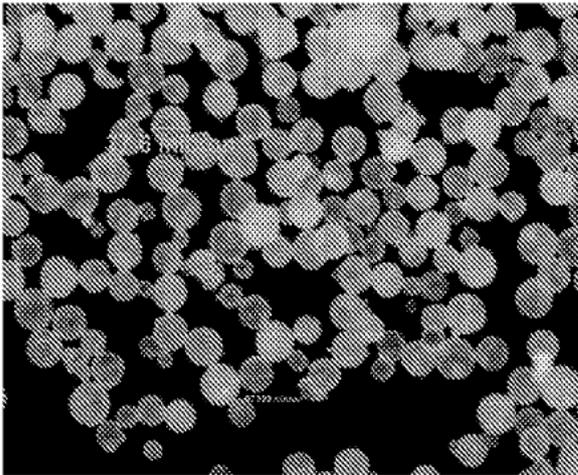
FIG. 2

**Figura 3: Fotomicrografías de  $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$  con un aumento de 100**

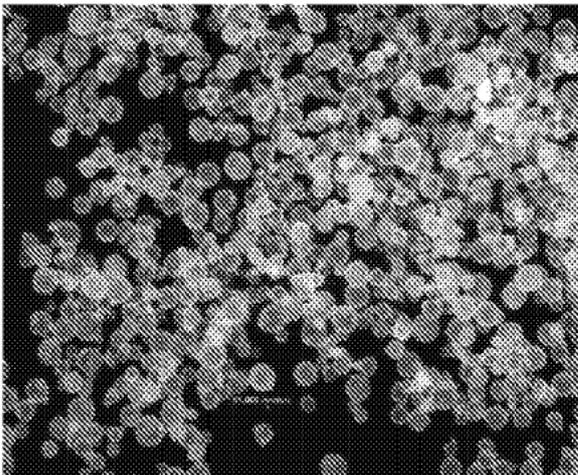
**Soporte de  $\text{MgCl}_2 \cdot 3.2\text{EtOH}$  de 90 micrómetros**



**Soporte de  $\text{MgCl}_2 \cdot 3.1\text{EtOH}$  de 60 micrómetros**

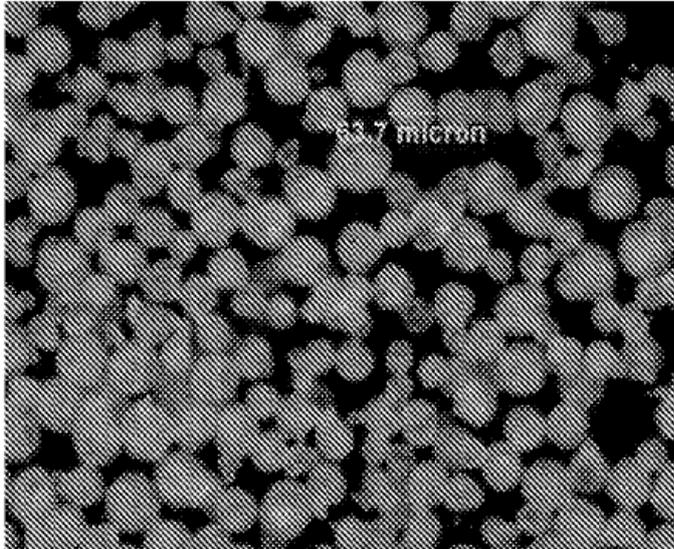


**Soporte de  $\text{MgCl}_2 \cdot 3.1\text{EtOH}$  de 40 micrómetros**

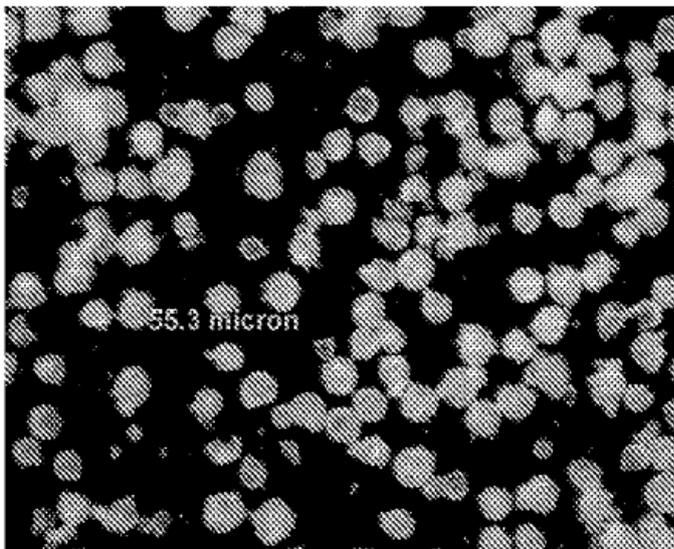


**Figura 4: Fotomicrografías de catalizadores de la invención y de catalizadores comparativos con un aumento de 100**

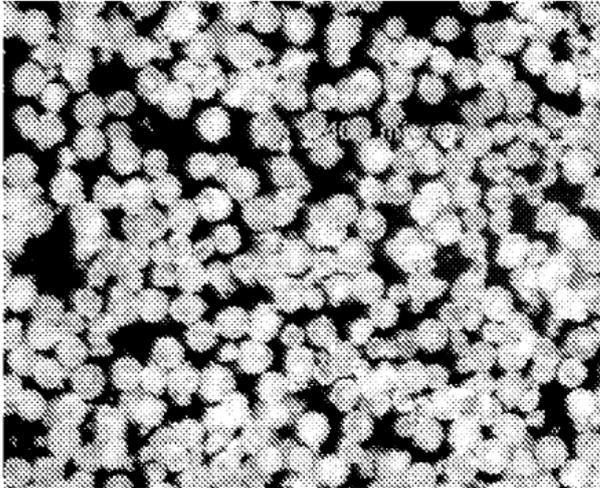
**Catalizador 78**



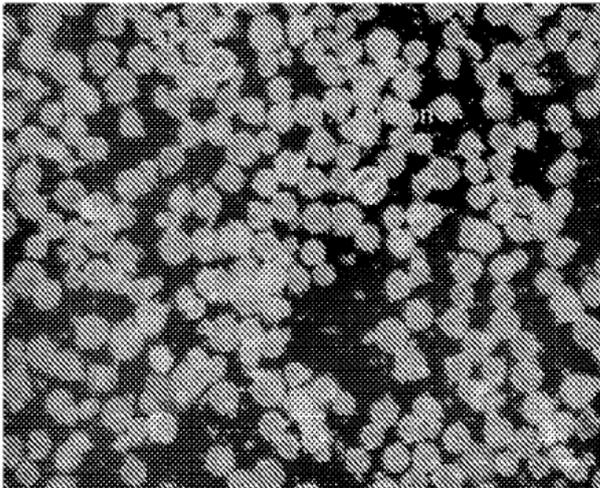
**Catalizador 95**



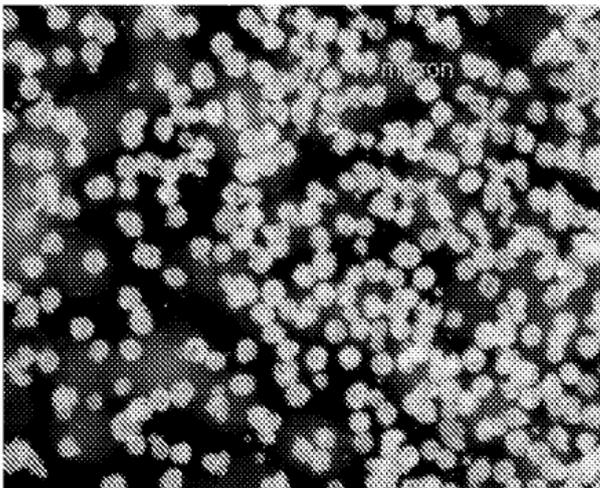
**Catalizador 105**



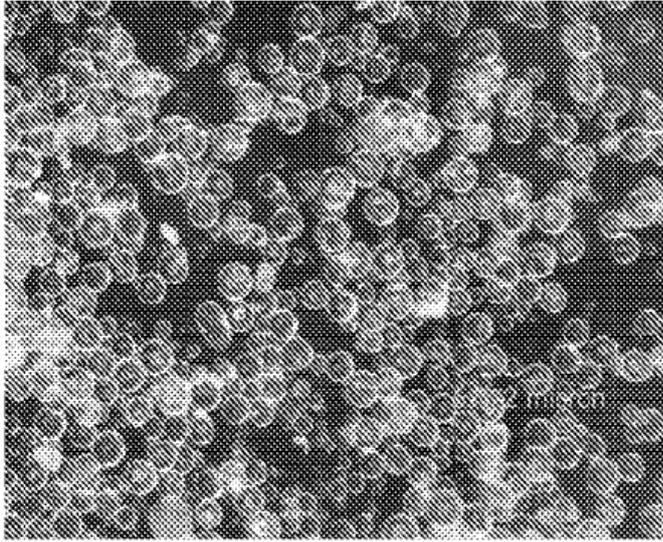
**Catalizador 107**



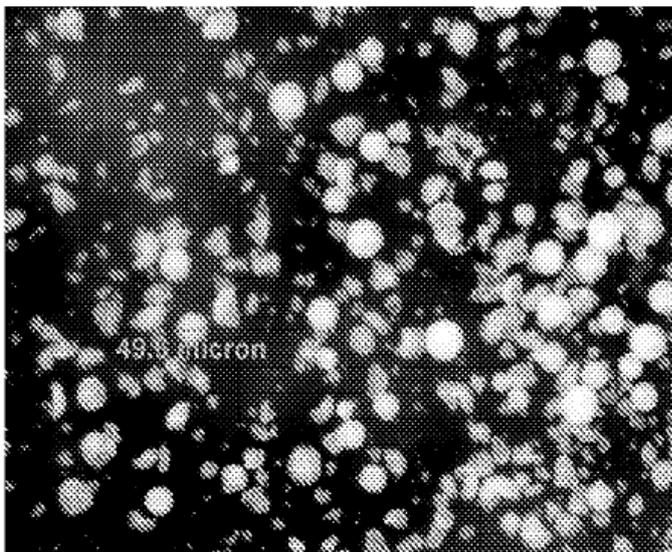
**Catalizador 20**



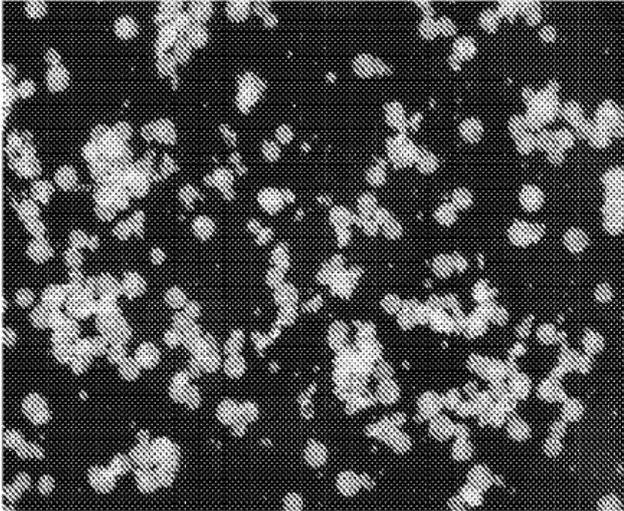
**Catalizador 137**



**Catalizador comparativo 60**

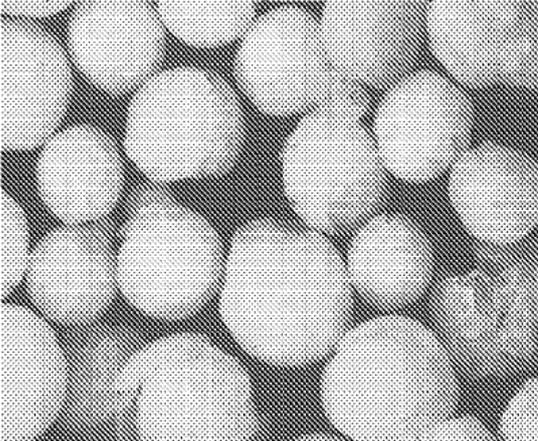


**Catalizador comparativo 40**

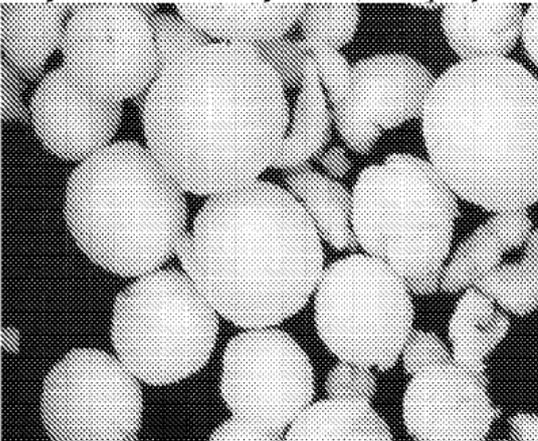


**Figura 5: Fotomicrografías de polímeros usando catalizadores y catalizadores comparativos con un aumento de 11,2**

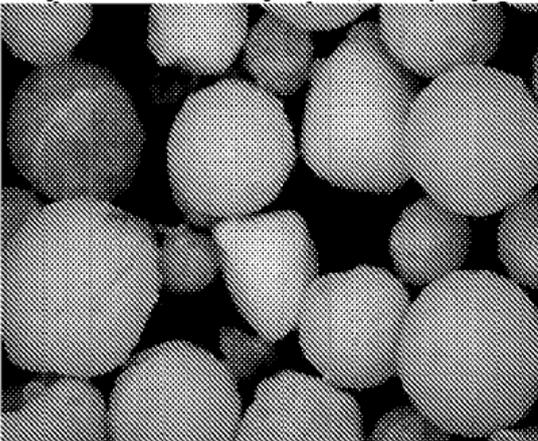
**Polímero del catalizador 73 (polimerización en masa)**



**Polímero del catalizador 89 (polimerización en masa)**



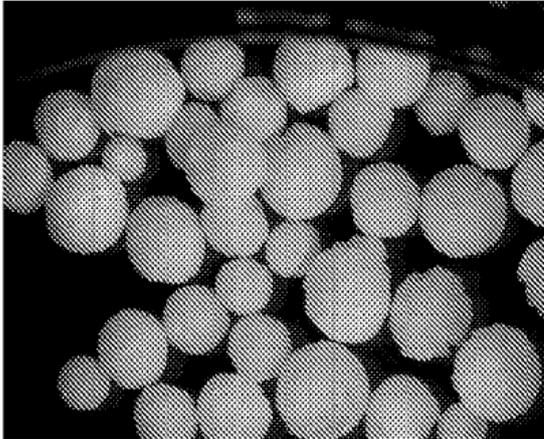
**Polímero del catalizador 95 (polimerización en masa)**



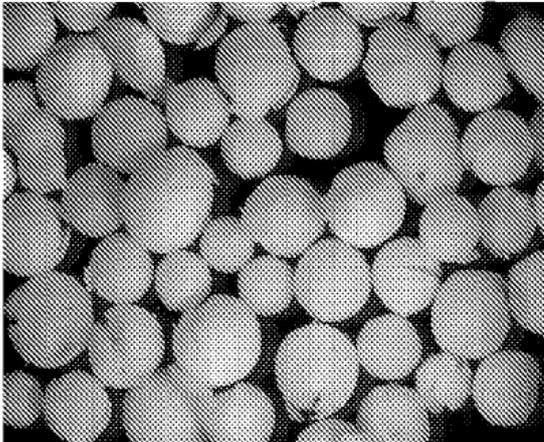
**Polímero del catalizador 93 (polimerización en fase gaseosa)**



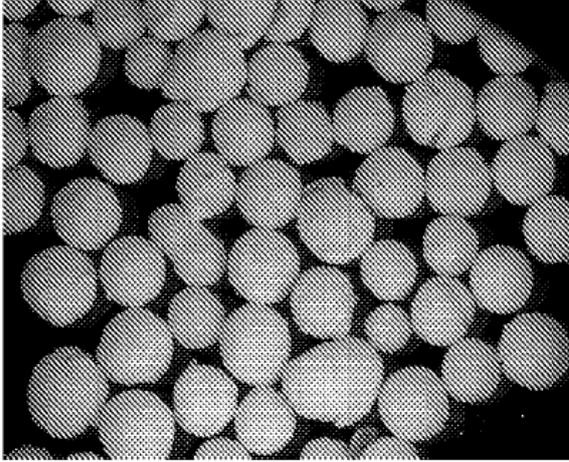
**Polímero del catalizador 95 (polimerización en fase gaseosa)**



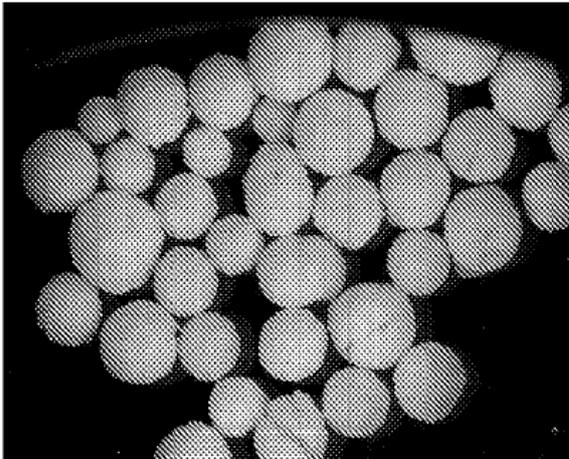
**Polímero del catalizador 73 (polimerización en fase gaseosa)**



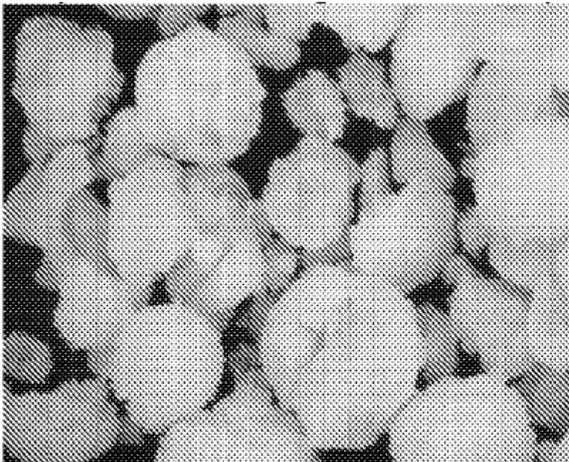
**Polímero del catalizador 103 (polimerización en fase gaseosa)**



**Polímero del catalizador 20 (polimerización en fase gaseosa)**



**Polímero del catalizador comparativo 60 (polimerización en masa)**



**Polímero del catalizador comparativo 40 (polimerización en masa)**

