

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 381**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/657** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2014 PCT/EP2014/056625**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14161905**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2014 E 14715573 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2981558**

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

30 Prioridad:

**05.04.2013 EP 13162413**

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

**19.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GUIDOTTI, SIMONA;  
LIGUORI, DARIO;  
MORINI, GIAMPIERO y  
PIEMONTESE, FABRIZIO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 625 381 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

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a componentes catalizadores para la (co)polimerización de olefinas, en particular, propileno, que comprenden Mg, Cu, Ti y elementos halógenos y al menos un compuesto donador de electrones. La presente invención se refiere además a los catalizadores obtenidos a partir de dichos componentes y a su uso en procesos para la (co)polimerización de olefinas, en particular, propileno.

Antecedentes de la invención

10 Los componentes catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas, como propileno, son ampliamente conocidos en la técnica y son del tipo Ziegler-Natta. El primer catalizador de este tipo ampliamente utilizado en la industria se basó en el uso de  $TiCl_3$  sólido obtenido por reducción de  $TiCl_4$  con alquilos de aluminio. La actividad y la estereoespecificidad de los catalizadores no fueron tan altas, de modo que el polímero tuvo que someterse a un tratamiento de separación para eliminar los residuos de catalizador y a una etapa de lavado para eliminar el polímero atáctico producido. En la actualidad, la familia de catalizadores más extendida utilizada industrialmente comprende un  
 15 componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio que brinda soporte a un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno, utilizado en combinación con un compuesto Al-alquilo. Convencionalmente, estos catalizadores se utilizan junto con un donador externo (por ejemplo, un alcoxisilano), que ayuda a obtener una mayor isotacticidad. Una de las clases preferidas de los donantes internos está constituida por los ésteres del ácido ftálico, de los cuales el ftalato de diisobutilo es el más utilizado. Los ftalatos se utilizan como donantes  
 20 internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donante externo. Este sistema de catalizador es capaz de dar buenos resultados en términos de actividad y polímeros de propileno con alta isotacticidad e insolubilidad en xileno. Sin embargo, es de interés general la posibilidad de aumentar la capacidad intrínseca de los componentes catalizadores sólidos, particularmente de aquellos basados en donantes diferentes de los ftalatos, para producir polímeros estereorregulares. De hecho, un componente catalizador intrínsecamente más estereoespecífico permitiría utilizar una  
 25 cantidad inferior de donante externo estereorregulador para alcanzar el objetivo de insolubilidad polimérica de xileno y esto, a su vez, se traduciría en la posibilidad de obtener una productividad de planta más alta.

En función de lo anterior, sería muy conveniente encontrar una manera de mejorar la estereoespecificidad de un componente catalizador sólido y, en particular, sería conveniente que este método fuera de una amplia aplicabilidad.

30 Desde el descubrimiento de los soportes a base de cloruro de magnesio se han hecho numerosos intentos de incluir en él compuestos adicionales con el fin de impartir propiedades nuevas o modificadas a los catalizadores finales.

En el documento US 4,613,655 se mezclan cantidades sustanciales (30 % en peso o más) de diferentes compuestos inorgánicos y, entre ellos,  $Cu_2Cl_2$  (tabla VII) con  $MgCl_2$  y luego se trituran en presencia de  $TiCl_4$  para producir un catalizador. Aparte del efecto de la dilución del  $MgCl_2$ , el catalizador, utilizado en la polimerización de etileno, no mostró ninguna mejora a partir de la presencia de  $Cu_2Cl_2$ .

35 En el documento JP2010-155949 se divulga la preparación de componentes catalizadores sólidos de conformidad con varias técnicas, todas las cuales tienen en común el uso de compuestos que contienen cobre en diversas etapas de preparación. Según la técnica de preparación y los ingredientes específicos, la cantidad final de Cu en el catalizador (tablas 1 y 2) y su proporción relativa con respecto al Ti pueden variar entre una relación en peso Cu/Ti de 1,91 (ej. 1, la más alta) y 0,55 (ej. 7, la más baja).

40 De conformidad con esta referencia, los componentes catalizadores que contienen Cu permiten obtener un aumento en la actividad del catalizador, mientras que la estereoespecificidad se mantiene al mismo nivel del catalizador comparativo (que no contiene Cu) o se incrementa ligeramente. Esto se confirma por la revisión llevada a cabo en los ejemplos 1-3 y el ejemplo comparativo 1 en la tabla 1 (todos los catalizadores preparados con la misma técnica), que muestran que se obtuvo un aumento en la estereoespecificidad con respecto al catalizador que no contiene Cu (Comparativo 1, CXS 2.3)  
 45 solo para los catalizadores (1-2) en los que la relación en peso Cu/Ti fue superior a 1 y, en particular, la tendencia muestra claramente una disminución lineal de la estereoespecificidad (expresada por valores crecientes de CXS, es decir, cantidad de materia soluble de baja cristalinidad) de la relación en peso Cu/Ti de 1,91 (ej. 1 CXS1.1) a la relación en peso Cu/Ti 0,77 (ej. 3, CXS 2.3, como en el ejemplo comparativo 1). Debe indicarse que cuando el catalizador se prepara a partir de una técnica diferente (ejemplo 4) no se ve en absoluto un aumento de la estereoespecificidad con

respecto al catalizador que no contiene Cu (ejemplo comparativo 2). Además, cuando el catalizador se prepara de conformidad con una otra técnica diferente y la relación en peso Cu/Ti es de 0,55, la estereoespecificidad con respecto al mismo catalizador sin Cu (ejemplo comparativo 5) es incluso ligeramente menor.

El mismo hallazgo descrito anteriormente también se informa en los documentos JP2010-155948 y JP2010-155950.

- 5 Ahora el solicitante ha encontrado sorprendentemente que es posible aumentar la estereoespecificidad de los componentes catalizadores a base de Mg, que soporta átomos de titanio y donantes a partir de su modificación con cantidades específicas de compuestos de Cu.

Sumario de la invención

- 10 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un componente catalizador sólido, que comprende Ti, Mg, Cu, Cl y un compuesto donador de electrones caracterizado por el hecho de que la relación en peso Cu/Ti es inferior a 0,5.

Descripción detallada de la invención

Preferiblemente, en el componente catalizador de la presente invención, la relación en peso Cu/Ti varía de 0,1 a 0,45.

Preferiblemente, la cantidad de Cu es inferior al 2 %, más preferiblemente, inferior al 1,5 % en función del peso total del componente catalizador sólido. La relación molar Cu/Mg varía preferiblemente entre 0,001 y 0,05.

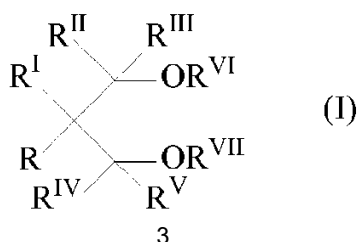
- 15 Preferiblemente, más del 60 % y más preferiblemente, más del 70 % de los átomos de titanio están en estado de valencia +4. La cantidad total de Ti es típicamente superior a 0,8 % y más preferiblemente, en el intervalo de 1,1-2,5 % en peso.

- 20 Las partículas de componente sólido tienen una morfología sustancialmente esférica y un diámetro medio de entre 5 y 150  $\mu\text{m}$ , preferiblemente, entre 20 y 100  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente, entre 30 y 90  $\mu\text{m}$ . El término morfología sustancialmente 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.

- 25 Preferiblemente, los átomos de Mg se derivan de cloruro de magnesio, preferiblemente, de dicloruro de magnesio y más preferiblemente, de dicloruro de magnesio en forma activa, lo que significa que se caracterizan por espectros de rayos X en los que la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del cloruro no activo (distancia de red de 2,56Å) disminuye en intensidad y se ensancha hasta que se fusiona total o parcialmente con la línea de reflexión, que cae a la distancia de red (d) de 2,95Å. Cuando se completa la fusión, el único pico amplio generado tiene el máximo de intensidad que se desplaza hacia ángulos inferiores a los de la línea más intensa.

- 30 Los átomos de titanio preferiblemente se derivan de compuestos de titanio de fórmula  $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$ , donde n está comprendido entre 0 y 4; X es halógeno y R es un radical hidrocarbonado, preferiblemente alquilo, y el radical tiene 1-10 átomos de carbono o un grupo COR. Entre ellos, particularmente se prefieren los compuestos de titanio que tienen al menos un enlace Ti-halógeno, como tetrahaluros de titanio o alcoholes halogenados. Los compuestos de titanio específicos preferidos incluyen  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}_3$ .

- 35 Los componentes de la invención también comprenden un compuesto donador de electrones (donante interno), seleccionado entre ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas o mezclas de estos. Las clases particularmente preferidas son ésteres de alquilo y arilo de ácidos mono o policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos, como ésteres de ácidos benzoico y ftálico y ésteres de ácidos alifáticos seleccionados entre ácidos malónico, glutárico y maleico. Los ejemplos específicos de dichos ésteres incluyen ftalato de n-butilo, ftalato de di-isobutilo, ftalato de di-n-octilo, benzoato de etilo y p-etoxi-benzoato de etilo. También, pueden usarse los diésteres divulgados en WO2010/078494 y US 7,388,061. Entre esta clase, son particularmente preferidos los derivados de 2,4-pentanodiol dibenzoato. Además, los 40 1,3 diésteres de la formula pueden ser ventajosamente utilizados:



donde R, R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup>, R<sup>IV</sup> y R<sup>V</sup> son iguales o diferentes entre sí, son radicales de hidrógeno o hidrocarburo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, y R<sup>VI</sup> y R<sup>VII</sup>, iguales o diferentes unos de otros, tienen el mismo significado de R-R<sup>V</sup>, excepto que no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos R-R<sup>VII</sup> pueden estar enlazados para formar un ciclo. Se prefieren particularmente los 1,3-diéteres, donde R<sup>VI</sup> y R<sup>VII</sup> se seleccionan entre radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 5 Preferiblemente, la cantidad final de compuesto donador de electrones en el componente catalizador sólido varía entre el 1 y el 25 % en peso, preferiblemente, en el intervalo de 3 a 20 % en peso.

10 Preferentemente, los átomos de Cu se derivan de uno o más compuestos de Cu que no tienen enlaces carbono-Cu. En particular, los compuestos de Cu pueden seleccionarse entre haluros de Cu, carbonato de Cu, acetato de Cu, nitrato de Cu, óxido de Cu, sulfato de Cu y sulfuro de Cu. Se prefieren compuestos en los que el Cu tiene la valencia +2. Entre los haluros de Cu se prefieren el dicloruro de Cu y el dibromuro de Cu. Los compuestos de Cu más preferidos son CuO, CuCl<sub>2</sub> y diacetato de Cu. Es particularmente preferido el uso de compuestos en los que el Cu tiene la valencia +2 en una cantidad tal que deje menos del 1,5 % en peso de Cu en el componente catalizador sólido final.

La preparación del componente catalizador sólido se puede llevar a cabo de conformidad con diversos métodos.

15 Según uno de estos métodos, el dicloruro de magnesio en estado anhidro, el compuesto de titanio, el compuesto de Cu y los compuestos donadores de electrones se trituran juntos en condiciones en las que tiene lugar la activación del dicloruro de magnesio. El producto así obtenido se puede tratar una o más veces con un exceso de TiCl<sub>4</sub> a una temperatura de entre 80 y 135°C. Este tratamiento se sigue con lavados con disolventes de hidrocarburos hasta que los iones de cloruro desaparecieron. Según un método adicional, el producto obtenido por comolienda del cloruro de magnesio en estado anhidro, el compuesto de titanio, el compuesto de Cu y los compuestos donadores de electrones se tratan con hidrocarburos halogenados, como 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorometano, etc. El tratamiento se lleva a cabo durante un tiempo de entre 1 y 4 horas y a una temperatura de 40°C hasta el punto de ebullición del hidrocarburo halogenado. Cualquier compuesto de Cu de la invención se puede usar en la técnica de comolienda, y CuO y CuCl<sub>2</sub> son los compuestos más preferidos. Cuando se usa la técnica de molienda para preparar el componente catalizador, la cantidad final de Cu varía preferiblemente entre 0,1 y 1,5 % en peso y los donantes internos preferidos son los ésteres alquílicos de ácidos ftálicos.

20 Según otro método preferido, el componente catalizador sólido puede prepararse a partir de la reacción de un compuesto de titanio de fórmula Ti(OR)<sub>q-y</sub>X<sub>y</sub>, donde q es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y q, preferiblemente TiCl<sub>4</sub>, con un cloruro de magnesio derivado de un aducto de fórmula MgCl<sub>2</sub>·pROH, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente de 2 a 3,5, y R es un radical hidrocarbonado que tiene 1-18 átomos de carbono. El aducto se puede preparar adecuadamente en forma esférica al mezclar alcohol y cloruro de magnesio en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). A continuación, el aducto se mezcla con un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto; de este modo, se crea una emulsión que se enfría rápidamente, lo que deriva en la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. En los documentos USP 4,399,054 y USP 4,469,648 se describen ejemplos de aductos esféricos preparados según este procedimiento. El aducto así obtenido se puede hacer reaccionar directamente con el compuesto de Ti o puede someterse previamente a una desalcoholación controlada térmicamente (80-130°C) para obtener un aducto en el que el número de moles de alcohol es generalmente inferior a 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto Ti se puede llevar a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholado o como tal) en TiCl<sub>4</sub> frío (generalmente 0°C); a continuación, la mezcla se calienta a 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con TiCl<sub>4</sub> se puede llevar a cabo una o más veces. El compuesto donador de electrones se añade en las proporciones deseadas durante el tratamiento con TiCl<sub>4</sub>. Existen varias formas de añadir el compuesto de Cu. De acuerdo con la opción preferida, el compuesto de Cu se incorpora directamente en el aducto de MgCl<sub>2</sub>·pROH durante su preparación. En particular, el compuesto de Cu se puede añadir en la etapa inicial de la preparación del aducto al mezclarlo con MgCl<sub>2</sub> y alcohol. Alternativamente, se puede añadir al aducto fundido antes de la etapa de emulsión. El compuesto de Cu preferido que se incorpora directamente al aducto de MgCl<sub>2</sub>·pROH es CuCl<sub>2</sub>, CuO y Cu(AcO)<sub>2</sub>. Cuando se usa CuO se prefiere aunque no sea estrictamente necesario usarlo en un tamaño de partícula muy pequeño y, en particular, en forma de nanopartículas, es decir partículas que tienen al menos una dimensión en el intervalo de nanómetros.

La preparación de componentes catalizadores en forma esférica se describe por ejemplo en las solicitudes de patente europeas EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 y WO98/44001.

50 Los componentes catalizadores sólidos obtenidos de conformidad con el método anterior muestran un área superficial (por el método BET) generalmente entre 20 y 500 m<sup>2</sup>/g y preferiblemente entre 50 y 400 m<sup>2</sup>/g y una porosidad total (por

el método BET) superior a 0,2 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente entre 0,2 y 0,6 cm<sup>3</sup>/g. La porosidad (método Hg) debido a los poros con radio hasta 10.000 Å generalmente varía entre 0,3 y 1,5 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente entre 0,45 y 1 cm<sup>3</sup>/g.

El componente catalizador sólido tiene un tamaño de partícula medio que varía de 5 a 120 μm y más preferiblemente, de 10 a 100 μm.

- 5 Como se ha mencionado, en cualquiera de estos métodos de preparación pueden añadirse los compuestos donadores de electrones deseados como tales o, de manera alternativa, *in situ* mediante el uso de un precursor apropiado capaz de ser transformado en el compuesto donador de electrones deseado por medio, por ejemplo, de reacciones químicas conocidas, como eterificación, alquilación, esterificación, transesterificación, etc. Sin importar el método de preparación utilizado, la cantidad final del compuesto donador de electrones es tal que su relación molar con respecto al TiCl<sub>4</sub> es de 0,01 a 2, preferiblemente de 0,05 a 1,2.
- 10

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.

- 15 En particular, uno de los objetos de la presente invención es un catalizador para la polimerización de olefinas CH<sub>2</sub>=CHR, donde R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, opcionalmente en mezcla con etileno, que comprende el producto obtenido al poner en contacto:

- (i) el componente catalizador sólido divulgado anteriormente y
- (ii) un compuesto de alquilaluminio; y
- (iii) un compuesto donante de electrones externo.

- 20 El compuesto alquil-A1 (ii) se elige preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio, como trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, como AlEt<sub>2</sub>Cl y Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, posiblemente en mezcla con los trialquilaluminios citados anteriormente.

- 25 Entre los compuestos dadores de electrones externos adecuados se incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas.

- Otra clase de donantes externos preferidos comprende compuestos de silicio de fórmula (R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>(R<sub>7</sub>)<sub>b</sub>Si(OR<sub>8</sub>)<sub>c</sub>, donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma (a + b + c) es 4; R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, y R<sub>8</sub> son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos. Son particularmente preferidos los compuestos de silicio en los que a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos y R<sub>8</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, en particular, metilo. Entre los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos se incluyen metilciclohexildimetoxisilano (donante C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano (donante D), diisopropildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)tioximetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano de metilo. Además, también se prefieren los compuestos de silicio en los que a es 0, c es 3, R<sub>7</sub> es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R<sub>8</sub> es metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos incluyen ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y metiltrimetoxisilano.
- 30
- 35

- El compuesto donador de electrones (iii) se utiliza en una cantidad tal que proporciona una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones (iii) de 0,1 a 500, preferiblemente de 1 a 300 y más preferiblemente de 3 a 100.
- 40

Por lo tanto, otro de los objetos de la presente invención es un proceso para la (co)polimerización de olefinas CH<sub>2</sub>=CHR, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, en presencia de un catalizador, que comprende el producto de la reacción entre:

- (i) el componente catalizador sólido de la invención;
  - (ii) un compuesto de alquilaluminio; y
  - (iii) opcionalmente, un compuesto donador de electrones (donante externo).
- 45

5 El proceso de polimerización se puede llevar a cabo de conformidad con técnicas conocidas, por ejemplo, polimerización en suspensión mediante el uso como diluyente de un disolvente de hidrocarburo inerte o polimerización en masa mediante el uso del monómero líquido (por ejemplo, propileno) como medio de reacción. Además, es posible llevar a cabo el procedimiento de polimerización en fase gaseosa que opera en uno o más reactores de lecho fluidificado o agitados mecánicamente.

La polimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura que oscila entre 20 y 120°C, preferiblemente entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión operativa se encuentra generalmente entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa la presión operativa se encuentra generalmente entre 1 y 8 MPa, preferentemente entre 1,5 y 5 MPa.

10 Como ya se ha explicado, el catalizador de la invención muestra, en la homopolimerización de propileno, un aumento de la actividad/estereoespecificidad, particularmente debido al aumento de la estereoespecificidad en comparación con los catalizadores de la técnica anterior que no contienen átomos de Cu o que contienen una cantidad demasiado alta de Cu. Se ha observado también que el catalizador de la invención muestra un comportamiento particularmente interesante también en la copolimerización de propileno con cantidades menores de etileno y/u otras olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  para la preparación de copolímeros de propileno que contienen hasta un 10% en peso de etileno y/o dichas olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  diferentes de propileno.

Los siguientes ejemplos se dan con el fin de ilustrar mejor la invención.

### Ejemplos

#### CARACTERIZACIONES

##### 20 Determinación de Mg, Ti (TOT) y Cu

La determinación del contenido de Mg, Ti (TOT) y Cu en el componente catalítico sólido se ha llevado a cabo mediante espectroscopia de emisión de plasma acoplada inductivamente en "I.C.P Spectrometer ARL Accuris".

25 La muestra se preparó pesando analíticamente, en un crisol de platino "Fluxy", 0,1 ÷ 0,3 gramos de catalizador y 2 gramos de mezcla de metaborato de litio/tetraborato 1/1. Después de agregar algunas gotas de solución KI, el crisol se inserta en un aparato especial "Claisse Fluxy" para la combustión completa. El residuo se recoge con una solución de  $\text{HNO}_3$  al 5% v/v y después se analizó a través de ICP a las siguientes longitudes de onda: Magnesio, 279,08 nm; Titanio, 368,52 nm; Cobre, 327,40 nm.

##### Determinación del contenido de donador interno

30 La determinación del contenido de donador interno en el compuesto catalítico sólido se realizó mediante cromatografía de gases. El componente sólido se disolvió en acetona, se añadió un patrón interno y se analizó una muestra de la fase orgánica en un cromatógrafo de gases para determinar la cantidad de donador presente en el compuesto catalizador de inicio.

##### Determinación de X.I.

35 Se colocaron 2.5 g de polímero y 250 ml de o-xileno 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 el polímero insoluble 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 y luego, por diferencia, el porcentaje X.I.

### 40 Ejemplos

#### Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido molido basado en ftalato

45 Se introdujeron dicloruro de magnesio anhidro, ftalato de diisobutilo en una cantidad que tuviera una relación molar Mg/DIBP de 17 en una fresa de cuatro bolas junto con un compuesto de cobre del tipo y la cantidad indicados en la Tabla 1. Los componentes se molieron juntos a temperatura ambiente durante 6 h. Los precursores de catalizadores sólidos resultantes se trataron con un excedente de  $\text{TiCl}_4$ : la temperatura se elevó a 100°C y se mantuvo durante 2 h. Posteriormente se detuvo la agitación, se dejó que el producto sólido se asentara y el líquido sobrenadante se separó

por sifón a 100°C. Después de que se separó el sobrenadante, se añadió  $\text{TiCl}_4$  fresco adicional para volver a alcanzar el volumen líquido inicial. Seguidamente, la mezcla se calentó a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se interrumpió nuevamente la agitación, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se desvió. El sólido se lavó seis veces con hexano anhidro en gradiente de temperatura a 60°C y una vez a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

5

#### Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido molido basado en diéter

Se introdujeron dicloruro de magnesio anhidro, 9,9-bis (metoximetil) fluoreno en una cantidad que tuviera una relación molar Mg/diéter de 17 en una fresa de cuatro bolas junto con un compuesto de cobre del tipo y la cantidad indicados en la Tabla 2. Los componentes se molieron juntos a temperatura ambiente durante 6 h. Los precursores de catalizadores sólidos resultantes se trataron con un excedente de  $\text{TiCl}_4$ : la temperatura se elevó a 100°C y se mantuvo durante 2 h. Posteriormente se detuvo la agitación, se dejó que el producto sólido se asentara y el líquido sobrenadante se separó por sifón a 100°C. Después de que se separó el sobrenadante, se añadió  $\text{TiCl}_4$  fresco adicional para volver a alcanzar el volumen líquido inicial. Seguidamente, la mezcla se calentó a 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se interrumpió nuevamente la agitación, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se desvió. El sólido se lavó seis veces con hexano anhidro en gradiente de temperatura a 60°C y una vez a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

10

15

#### Procedimiento para la preparación del aducto esférico

Se preparó un aducto de  $\text{MgC}_{12}\text{pC}_2\text{H}_5\text{OH}$  microesferoidal de conformidad con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009, pero a mayor escala y opcionalmente se agregó un compuesto de cobre del tipo y la cantidad indicados en las Tablas 3 y 4.

20

#### Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido a base de ftalato a partir del aducto esférico

En un matraz de base redonda de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, refrigerador y termómetro se introdujeron 300 ml de  $\text{TiCl}_4$  a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de enfriarse a 0°C, mientras se agitaba, se añadió secuencialmente en el matraz el ftalato de diisobutilo y 9,0 g del aducto esférico (preparado como se ha descrito anteriormente). La cantidad de donador interno cargada era la suficiente para cumplir con una relación molar Mg/donador de 8. La temperatura se elevó a 100°C y se mantuvo por dos horas. Luego, se interrumpió la agitación, se dejó que el producto sólido sedimentara y el líquido sobrenadante se desvió a 100°C. Después de que se eliminara el sobrenadante, se añadió  $\text{TiCl}_4$  fresco adicional para alcanzar el volumen de líquido inicial de nuevo. Seguidamente, la mezcla se calentó a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se interrumpió nuevamente la agitación, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se desvió. El sólido se lavó seis veces con hexano anhidro en gradiente de temperatura a 60°C y una vez a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

25

30

#### Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido a base de diéter a partir del aducto esférico

En un matraz de base redonda de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, refrigerador y termómetro se introdujeron 300 ml de  $\text{TiCl}_4$  a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de enfriarse a 0°C, mientras se agitaba, se añadieron secuencialmente en el matraz 9,9-bis (metoximetil) fluoreno y 9,0 g del aducto esférico (preparado como se ha descrito anteriormente). La cantidad de donador interno cargada era la suficiente para tener una relación molar Mg/donador de 6. La temperatura se elevó a 100°C y se mantuvo por dos horas. Luego, se interrumpió la agitación, se dejó que el producto sólido sedimentara y el líquido sobrenadante se desvió a 100°C. Después de que se eliminara el sobrenadante, se añadió  $\text{TiCl}_4$  fresco adicional para alcanzar el volumen de líquido inicial de nuevo. Seguidamente, la mezcla se calentó a aproximadamente 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se interrumpió nuevamente la agitación, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se desvió. El sólido se lavó seis veces con hexano anhidro en gradiente de temperatura a 60°C y una vez a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

35

40

#### Procedimiento general para la polimerización de propileno

Se purgó un autoclave de acero de 4 litros, equipado con agitador, manómetro, termómetro, sistema catalizador de alimentación, líneas de alimentación de monómero y camisa termostática, con flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora. Se cargó una suspensión que contenía 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de  $\text{AlEt}_3$  (6,66 mmol), 0,33 mmol de donador externo y 0,006 ÷ 0,010 g de componente catalizador sólido, previamente precontactado durante 5 minutos. Se usaron dicitlopentil dimetoxisilano, donador D, o ciclohexilmetil dimetoxisilano, donador C, como donador externo,

45

5 conforme se especifica en las Tablas 1 y 2. Todas las pruebas descritas en la Tabla 3 se llevaron a cabo con el donador C, mientras que algunas de las pruebas descritas en las Tablas 2 y 4 se llevaron a cabo sin ningún donador externo. Se cerró la autoclave y se añadió la cantidad deseada de hidrógeno (en particular, 2 NL en pruebas de donador D, 1,5 NL en pruebas de donador C y 1,25 NL en pruebas sin donador externo). Seguidamente, se agregaron 1,2 kg de propileno líquido, en condiciones de agitación. La temperatura se elevó a 70°C en aproximadamente 10 minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante dos horas. Al final de la polimerización, se removió el propileno sin reaccionar y se recuperó el polímero, que se secó a 70°C al vacío durante tres horas. A continuación, el polímero se pesó y se caracterizó.

Ejemplos 1 - 2 y ejemplos comparativos C1 - C4

10 Los componentes de catalizador sólido molido a base de ftalato se prepararon mediante el método general descrito anteriormente. Su composición y el rendimiento de polimerización de propileno relacionado se indican en la Tabla 1.

Ejemplos 3 - 5 y ejemplos comparativos C5 - C10

Los componentes de catalizador sólido molido a base de diéter se prepararon mediante el método general descrito anteriormente. Su composición y el rendimiento de polimerización de propileno relacionado se indican en la Tabla 2.

15 Ejemplos 6 - 14 y ejemplos comparativos C11 - C13

Los componentes catalíticos sólidos a base de ftalato se prepararon a partir de aductos esféricos de  $MgC_{12} \cdot pC_2H_5OH$  mediante el método general descrito anteriormente. Su composición y el rendimiento de polimerización de propileno relacionado se indican en la Tabla 3.

Ejemplos 15 - 22 y ejemplos comparativos C14 - C17

20 Los componentes catalíticos sólidos a base de diéter se prepararon a partir de aductos esféricos de  $MgC_{12} \cdot pC_2H_5OH$  mediante el método general descrito anteriormente. Su composición y el rendimiento de polimerización de propileno relacionado se indican en la Tabla 4.

Tabla 1: Componentes de catalizador sólido molido a base de ftalato

	Condiciones de fresado		Componente catalizador sólido					Polimerización		
	Compuesto de Cu	Cu/Mg % mol	Mg % en peso	Ti % en peso	Cu % en peso	DIBP % en peso	Cu/Ti % en peso/% en peso	Tipo ED	Millaje kg/g	XI % en peso
Ej. 1	CuCl <sub>2</sub>	1,2	21,4	1,9	0,51	6,5	0,26	D	54	98,2
Ej. 2								C	43	97,3
C1	CuCl <sub>2</sub>	3,8	20,4	1,7	2,00	6,7	1,18	D	24	97,7
C2								C	21	96,9
C3	Ninguno	-	20,6	2,1	-	6,8	-	D	39	97,6
C4								C	32	96,8

DIBP= ftalato de diisobutilo



Tabla 2: Componentes de catalizador sólido molido a base de diéter

	Condiciones de fresado		Componente catalizador sólido					Polimerización		
	Cu	Cu/Mg	Mg	Ti	Cu	Diéter	Cu/Ti	ED	Millaje	XI
	compuesto	% mol	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso/% en peso	tipo	Kg/g	% en peso
Ej. 3	CuCl <sub>2</sub>	1,8	20,9	1,7	0,56	5,3	0,32	D	35	97,4
Ej. 4								C	35	97,6
Ej. 5								Ninguno	48	96,1
C5	CuCl <sub>2</sub>	3,5	20,3	1,5	1,33	5,3	0,87	D	32	97,9
C6								C	32	97,5
C7								Ninguno	40	95,0
C8	Ninguno	-	22,3	1,2	-	5,2	-	D	21	97,7
C9								C	20	97,3
C10								Ninguno	34	95,0

Diéter= 9,9-bis(metoximetil)-fluoreno

Tabla 3: Componentes catalizadores sólidos a base de ftalatos a partir de aductos esféricos

	Síntesis de soporte		Composición de soporte			Componente catalizador sólido					Polimerización	
	Cu	Cu/Mg	Mg	Cu	EtOH/Mg g	Mg	Ti	Cu	DIBP	Cu/Ti	Millaje	XI
	compuesto	% mol	% en peso	% en peso	m.r.	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso/% en peso	Kg/g	% en peso
Ej. 6	CuO	2,0	10,2	0,45	2,9	18,3	2,6	0,73	11,6	0,28	74	97,9
Ej. 7		3,0	9,7	0,70	3,3	18,6	2,6	1,15	11,7	0,45	65	98,1
Ej. 8	Cu(OAC) <sub>2</sub>	1,0	10,3	0,20	2,9	19,0	2,2	0,36	10,6	0,16	74	98,3
Ej. 9		2,0	10,2	0,50	3,0	18,5	2,5	0,68	12,2	0,27	73	97,9
Ej. 10		3,0	10,3	0,75	3,0	17,8	2,6	1,26	11,3	0,48	74	97,9
Ej. 11	CuCl <sub>2</sub>	1,0	10,6	0,30	2,9	18,3	2,6	0,45	10,9	0,17	67	98,0
Ej. 12		2,0	10,3	0,55	3,0	18,4	3,0	0,93	8,8	0,31	65	98,0
Ej. 13		3,0	10,0	0,70	3,1	18,3	2,7	1,30	10,3	0,48	62	98,2
C11	Ninguno	-	10,3	-	2,9	18,8	2,9	-	13,6	-	83	97,6
Ej. 14	Cu(OAC) <sub>2</sub>	2,0	12,0	0,60	2,2	18,4	2,3	0,82	11,3	0,36	66	98,2
C12	Cu(OAC) <sub>2</sub>	3,0	12,1	0,90	2,0	18,9	2,0	1,28	8,1	0,63	62	97,6
C13	Ninguno	-	12,2	-	2,1	19,6	2,8	-	10,3	-	67	97,6

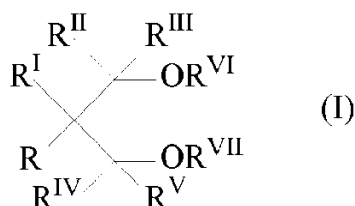
DIBP= ftalato de diisobutilo Donador externo= ciclohexilmetil dimetoxisilano (donador C)

Tabla 4: Componentes catalizadores sólidos a base de diéter a partir de aductos esféricos

	Síntesis de soporte		Composición de soporte			Componente catalizador sólido					Polimerización		
	Cu	Cu/Mg	Mg	Cu	EtOg /Mg g	Mg	Ti	Cu	Diéter	Cu/Ti	ED	Millaje	XI
	compuesto	% mol	% en peso	% en peso	m.r.	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso/% en peso	tipo	Kg/g	% en peso
Ej. 15	Cu(OAC) <sub>2</sub>	1,0	10,3	0,20	2,9	15,5	4,2	0,21	12,8	0,05	D	93	98,7
Ej. 16											Ninguno	135	97,0
Ej. 17		3,0	10,3	0,75	3,0	15,1	3,7	0,77	15,8	0,21	D	108	98,4
Ej. 18											Ninguno	140	97,5
Ej. 19	CuCl <sub>2</sub>	2,0	10,3	0,55	3,0	15,2	4,1	0,52	17,5	0,13	D	107	98,9
Ej. 20											Ninguno	145	97,9
C14	Ninguno	-	10,2	-	3,0	14,3	5,5	-	16,4	-	D	84	98,2
C15											Ninguno	143	96,0
Ej. 21	Cu(OAC) <sub>2</sub>	3,0	12,1	0,90	2,0	15,7	3,6	0,73	11,5	0,21	D	74	98,6
Ej. 22											Ninguno	120	96,2
C16	Ninguno	-	12,8	-	2,0	15,0	5,5	-	10,8	-	D	60	97,8
C17											Ninguno	97	94,0
Diéter= 9,9-bis(metoximetil)-fluoreno													

## REVINDICACIONES

1. Un componente catalizador sólido para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, opcionalmente en mezcla con etileno, que comprende Ti, Mg, Cu, Cl y un compuesto donador de electrones caracterizado por el hecho de que la relación en peso de Cu/Ti es inferior a 0,5.
- 5 2. El componente de catalizador sólido de la reivindicación 1, donde la relación en peso de Cu/Ti oscila entre 0,1 y 0,45.
3. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, donde la cantidad de Cu es inferior al 2% en peso basado en el peso total del componente catalizador sólido.
4. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, donde la relación molar de Cu/Mg oscila entre 0,001 y 0,05.
- 10 5. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, donde los átomos de Cu se derivan de uno o más compuestos de Cu que no tienen enlaces carbono-Cu.
6. El componente catalizador sólido de la reivindicación 5, donde los compuestos de Cu se pueden seleccionar entre haluros de Cu, acetato de Cu, óxido de Cu.
7. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1 o 3, donde los átomos de Cu tienen valencia +2.
- 15 8. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, donde el compuesto donador de electrones se selecciona entre ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas o mezclas de ellos.
9. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, donde el compuesto donador de electrones se elige del grupo que consiste en ésteres de alquilo y arilo de mono o policarboxílico aromáticos opcionalmente sustituidos, ésteres de ácidos malónicos, ésteres de ácidos glutáricos y ésteres de ácidos maleicos y 1,3 diéters de la fórmula:



- 20 donde R, R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup>, R<sup>IV</sup> y R<sup>V</sup> son iguales o diferentes entre sí, son radicales de hidrógeno o hidrocarburo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, y R<sup>VI</sup> y R<sup>VII</sup>, iguales o diferentes unos de otros, tienen el mismo significado de R-R<sup>V</sup>, excepto que no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos R-R<sup>VII</sup> pueden estar enlazados para formar un ciclo.
- 25 10. Un catalizador para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , donde R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, opcionalmente en mezcla con etileno, que comprende el producto obtenido al poner en contacto:
- i) un componente catalizador sólido de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7;
- (ii) un compuesto de alquilaluminio; y
- (iii) opcionalmente, un compuesto donante de electrones externo.
- 30 11. El catalizador de conformidad con la reivindicación 9, donde el compuesto alquilo-Al (ii) se selecciona entre compuestos de trialquil aluminio.
12. El catalizador de conformidad con la reivindicación 10, donde los compuestos de donantes externos se seleccionan de compuestos de silicio de fórmula  $(\text{R}_6)_a(\text{R}_7)_b\text{Si}(\text{OR}_8)_c$ , donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma (a + b + c) es 4; R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, y R<sub>8</sub> son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos.
- 35 13. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , 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 cualquiera de las reivindicaciones 10-12.

14. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 13, donde se copolimerizan el propileno y las pequeñas cantidades de etileno y/u otras olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  para producir copolímeros de propileno que contienen hasta un 10% en peso de etileno y/o dichas olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  diferentes de propileno.