

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 193**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2003 PCT/EP2003/009282**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.04.2004 WO04026920**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2003 E 03797245 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 1539839**

54 Título: **Aductos de dicloruro de magnesio-etanol y componentes catalizadores obtenidos de ellos**

30 Prioridad:

17.09.2002 EP 02078875

26.09.2002 US 413690 P

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

21.11.2017

73 Titular/es:

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

Via Soperga 14/A

20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

EVANGELISTI, DANIELE;

COLLINA, GIANNI;

FUSCO, OFELIA y

SACCHETTI, MARIO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 643 193 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

Aductos de dicloruro de magnesio-etanol y componentes catalizadores obtenidos de ellos

La presente invención se relaciona con aductos de dicloruro de magnesio/etanol que se caracterizan por tener propiedades químicas y físicas particulares. Los aductos de la presente invención son particularmente útiles como
5 precursores de componentes catalizadores para la polimerización de olefinas.

Los aductos de $MgCl_2$ •alcohol y su uso en la preparación de componentes catalizadores para la polimerización de olefinas son bien conocidos en la técnica.

Los componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, obtenidos mediante la reacción de aductos de $MgCl_2$ •nEtOH con compuestos metálicos de transición halogenados se describen en USP 4,399,054. Los aductos se
10 preparan mediante la emulsión del aducto fundido en un medio de dispersión inmiscible y el enfriamiento de la emulsión en un fluido de refrigeración para recolectar el aducto en forma de partículas esféricas. El número de moles de alcohol por mol de $MgCl_2$ es generalmente 3. Para que el catalizador sea adecuado para producir partículas poliméricas no frágiles, el contenido de alcohol del aducto se reduce, antes de la reacción con el compuesto de titanio, a valores en el rango de 2 a 2,5 moles. Como desventaja, sin embargo, la actividad catalizadora se reduce
15 significativamente.

En WO98/44009 se divulgan aductos de $MgCl_2$ •alcohol que tienen mejores características y se caracterizan por un espectro de difracción de rayos X en el cual, en el rango de 2θ ángulos de difracción entre 5° y 15° , las tres líneas de difracción principales están presentes en ángulos de difracción 2θ de $8,8 \pm 0,2^\circ$, $9,4 \pm 0,2^\circ$ y $9,8 \pm 0,2^\circ$, las líneas de difracción más intensas se encuentran en $2\theta=8,8 \pm 0,2^\circ$, la intensidad de las otras dos líneas de difracción son al
20 menos 0,2 veces la intensidad de la línea de difracción más intensa. Dichos aductos pueden ser de la fórmula $MgCl_2$ •mEtOH•nH₂O

donde m oscila entre 2,2 y 3,8 y n se encuentra entre 0,01 y 0,6. Los componentes catalizadores obtenidos de estos aductos tienen mayor actividad respecto de aquellos obtenidos de aductos de USP 4,399,054. Asimismo, en este caso, la desagregación de los aductos antes de la reacción con el compuesto de titanio (ejemplo 6) aumenta la
25 porosidad del catalizador final, pero reduce su actividad.

EP-A-700936 describe un proceso para producir componentes catalizadores sólidos para la polimerización de olefinas que comprende (A) la preparación de aductos sólidos de aductos sólidos de $MgCl_2$ •4EtOH mediante refrigeración por pulverización de una mezcla de $MgCl_2$ y etanol; (B) la remoción parcial del alcohol del aducto sólido
30 anteriormente obtenido para obtener un aducto que contiene entre 0,4 y 2,8 mol de alcohol por mol de $MgCl_2$. La Figura 2 de dicha solicitud de patente europea muestra un espectro de difracción de rayos X de los aductos preparados en (A). El pico más alto se produce a $2\theta=8,8^\circ$; dos picos menos intensos ocurren a $2\theta=9,5$ a 10° y $2\theta=13^\circ$, respectivamente. El aducto obtenido en (B) se caracteriza por un espectro de difracción de rayos X en el cual no se produce un nuevo pico a ángulos de difracción $2\theta=7$ a 8° en comparación con el espectro de difracción del aducto obtenido en (A), o aún si se produce, la intensidad del nuevo pico es 2,0 veces o menos la intensidad del pico más
35 alto presente en los ángulos de difracción $2\theta=8,5$ a 9° del espectro de difracción del aducto obtenido en (B). La Figura 3 muestra un espectro de difracción de rayos X de los aductos preparados en (B) y por ende, que contiene aproximadamente 1,7 moles de etanol. El pico más alto se produce a $2\theta=8,8^\circ$; otros picos ocurren a $2\theta=6,0$ a $6,5^\circ$, $2\theta=9,5$ a 10° y $2\theta=11$ a $11,5^\circ$.

El solicitante ha descubierto nuevos aductos de $MgCl_2$ •mEtOH que tienen propiedades químicas y físicas específicas.

Los aductos de la presente invención se pueden utilizar para preparar componentes catalizadores para la polimerización de olefinas mediante su reacción con compuestos metálicos de transición. Los componentes catalizadores obtenidos directamente de los aductos de la presente invención son capaces de producir catalizadores para la polimerización de olefinas caracterizados por una mejor actividad respecto del catalizador de la técnica anterior derivado del aducto no desagregado. Se obtiene una ventaja adicional mediante la desagregación de los
40 aductos, la cual permite la preparación de catalizadores con una porosidad más alta con respecto a la técnica anterior.

Por lo tanto, con los aductos de la invención, es posible modular las propiedades del catalizador final para obtener, en comparación con el catalizador de la técnica anterior, una mayor porosidad y misma actividad o una mayor actividad y mismo nivel de porosidad.

La presente invención se relaciona con aductos de $MgCl_2$ •mEtOH•nH₂O donde $3,4 < m \leq 4,4$, $0 \leq n \leq 0,7$, caracterizado por un espectro de difracción de rayos X tomado en la condición indicada a continuación, en el cual, en el rango de ángulos de difracción 2θ entre 5° y 10° , al menos dos líneas de difracción están presentes en ángulos de difracción 2θ de $9,3 \pm 0,2^\circ$ y $9,9 \pm 0,2^\circ$, las líneas de difracción más intensas se encuentran en 2θ de $9,3 \pm 0,2^\circ$, la intensidad de la otra línea de difracción es menor que 0,4 veces la intensidad de la línea de difracción más intensa.

Preferentemente, $3,8 < m \leq 4,2$, más preferentemente $3,9 < m \leq 4,1$ y $0 \leq n \leq 0,4$. Preferentemente, la intensidad del pico en ángulos de difracción 2θ de $9,9 \pm 0,2^\circ$ es menor que 0,3 veces la intensidad de la línea de difracción más intensa.

Preferentemente, está presente una línea de difracción adicional a ángulos de difracción 2θ de $8,1 \pm 0,2^\circ$ que tienen una intensidad menor que 0,7 veces la intensidad de la línea de difracción a ángulos de difracción 2θ de $9,9 \pm 0,2^\circ$.

Asimismo, en algunas instancias, está presente una línea de difracción adicional a ángulos de difracción 2θ de $9,1 \pm 0,2^\circ$. Esta última línea tiene una intensidad entre 0,6 a 0,9 veces, preferentemente de 0,6 a 0,8, la intensidad de la línea de difracción más intensa en el rango de ángulos de difracción 2θ entre 5° y 10° .

Los aductos de la invención son particularmente interesantes dado que muestran, en el perfil DSC tomado en las condiciones establecidas a continuación, únicamente un pico de fusión (T_m) en el rango de $90-105^\circ\text{C}$ que tienen una entalpía de fusión asociada generalmente menor que 125 J/g y preferentemente menor que 100 J/g . Si hay picos adicionales presentes en la región menor a 80°C , la entalpía de fusión asociada con ellos será menor que un 30% de la entalpía de fusión total, preferentemente menor que 20 y más preferentemente menor que un 10%. El análisis DSC se lleva a cabo utilizando el aparato y la metodología descrita a continuación.

Uno de los métodos preferidos para preparar los aductos de la presente invención comprende dispersar las partículas de dicloruro de magnesio en un líquido inerte inmiscible con y químicamente inerte al aducto fundido, calentar el sistema a una temperatura igual o mayor que la temperatura de fusión del aducto de $\text{MgCl}_2\cdot\text{etanol}$ y posteriormente agregar la cantidad deseada de alcohol en fase de vapor. La temperatura se mantiene en valores tales que el aducto se funde por completo. El aducto fundido se emulsiona posteriormente en un medio líquido que es inmiscible con y químicamente inerte a él y posteriormente se enfría poniendo en contacto el aducto con un líquido de enfriamiento inerte, obteniendo así la solidificación del producto.

El líquido en el que se dispersa MgCl_2 puede ser cualquier líquido inmiscible con y químicamente inerte al producto fundido. Por ejemplo, se pueden utilizar hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos así como aceites de silicona. Los hidrocarburos alifáticos, como aceite de vaselina, son particularmente preferidos. Después que las partículas de MgCl_2 se dispersan en el líquido inerte, la mezcla se calienta a temperaturas preferentemente mayores que 95°C y más preferentemente en el rango de $100-130^\circ\text{C}$. Convenientemente, el alcohol vaporizado se agrega a una temperatura igual o menor que la temperatura de la mezcla.

De conformidad con otro método, los aductos de la invención se preparan poniendo en contacto MgCl_2 y alcohol en ausencia del dispersante líquido inerte, calentando el sistema a la temperatura de fusión del aducto de $\text{MgCl}_2\cdot\text{alcohol}$ o por encima, y manteniendo dichas condiciones para obtener un aducto completamente fundido. En particular, el aducto se mantiene preferentemente a una temperatura igual o mayor que su temperatura de fusión, en condiciones de agitación, durante un período igual o mayor que 2 horas, preferentemente entre 2 y 15 horas, más preferentemente entre 5 y 10 horas. Dicho aducto fundido se emulsiona posteriormente en un medio líquido que es inmiscible con y químicamente inerte a él y posteriormente se enfría poniendo en contacto el aducto con un líquido de enfriamiento inerte obteniendo así la solidificación del producto. También se prefiere, antes de recuperar las partículas sólidas, dejarlas en el líquido de enfriamiento a una temperatura que oscila entre -10°C y 25°C durante un tiempo que oscila entre 1 y 24 horas. Particularmente, en este método, la solidificación del aducto en las partículas esféricas se puede obtener pulverizando el aducto de $\text{MgCl}_2\cdot\text{alcohol}$, no emulsionado, en un entorno que tiene una temperatura tan baja como para ocasionar una rápida solidificación de las partículas.

Todos estos métodos proporcionan aductos sólidos que tienen una morfología sustancialmente esférica y un diámetro promedio comprendido entre 5 y $150\mu\text{m}$ que son muy adecuados en la preparación de los componentes catalizadores esféricos para la polimerización de olefinas y en particular, para el proceso de polimerización en fase gaseosa. Con el término morfología esférica sustancial se hace referencia a aquellas partículas que tienen una relación entre el eje mayor y el menor igual o menor que 1,5 y preferentemente menor que 1,3.

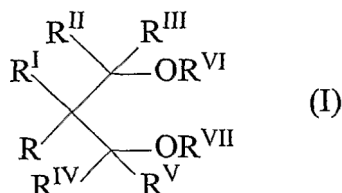
Para no exceder el valor máximo de n contemplado por la fórmula anterior, se debe prestar particular atención al contenido de agua de los reactivos. Tanto MgCl_2 como EtOH son de hecho altamente higroscópicos y tienden a incorporar agua en su estructura. Como resultado de ello, si el contenido de agua de los reactivos es relativamente alto, los aductos de $\text{MgCl}_2\cdot\text{EtOH}$ pueden contener un contenido muy alto de agua aún si el agua no ha sido agregada como un componente independiente. Los medios para controlar o disminuir el contenido de agua en sólidos o fluidos son bien conocidos en la técnica. El contenido de agua en MgCl_2 se puede disminuir, por ejemplo, secándolo en un horno a temperaturas altas o haciéndolo reaccionar con un compuesto que reacciona con agua. Como un ejemplo, se puede utilizar una corriente de HCl para remover agua de MgCl_2 . El agua de los fluidos se puede remover mediante varias técnicas como, por ejemplo, destilación o permitiendo que los fluidos entren en contacto con sustancias capaces de extraer agua como por ejemplo, tamices moleculares. Una vez que se han tomado estas precauciones, la reacción entre el cloruro de magnesio y etanol para producir los aductos de la invención puede tener lugar de conformidad con varios métodos.

Con la reacción de los compuestos metálicos de transición, los aductos de la invención forman componentes catalizadores adecuados para la polimerización de olefinas.

Los aductos pueden reaccionar como tales con el compuesto metálico de transición o, alternativamente, se pueden someter a una etapa preliminar de desagregación.

Entre los compuestos metálicos de transición, se prefieren, particularmente los compuestos de titanio de fórmula $Ti(OR)_nX_{y-n}$ en donde n está comprendido entre 0 e y; y es la valencia de titanio; X es halógeno y R es un radical hidrocarburo, preferentemente alquilo, radical que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono o un grupo COR. Entre ellos, se prefieren particularmente los compuestos de titanio que tienen al menos un enlace Ti-halógeno como tetrahaluros de titanio o halogenalcoholados. Los compuestos de titanio preferidos son $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$. Preferentemente, la reacción se produce suspendiendo el aducto en $TiCl_4$ frío (generalmente $0^\circ C$); posteriormente, la mezcla así obtenida se calienta a $80-130^\circ C$ y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. Después de ello, se remueve el exceso de $TiCl_4$ y el componente sólido se recupera. El tratamiento con $TiCl_4$ se puede realizar una o más veces.

La reacción entre el compuesto metálico de transición y el aducto también se puede llevar a cabo en presencia de un compuesto donador de electrones (donador interno), en particular, cuando se debe llevar a cabo la preparación de un catalizador estereoespecífico para la polimerización de olefinas. Dicho compuesto donador de electrones se puede seleccionar de ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas. En particular, se prefieren los ésteres de alquilo y arilo de ácidos mono o policarboxílicos, como por ejemplo ésteres de ácido benzoico, ftálico, malónico y succínico. Los ejemplos específicos de dichos ésteres son n-butilftalato, di-isobutilftalato, di-n-octilftalato, dietil 2,2-diisopropilsuccinato, dietil 2,2-diciclohexil-succinato, etil-benzoato y p-etoxi etil-benzoato. Asimismo, también se pueden usar ventajosamente los 1,3-diéteres de siguiente fórmula:



donde R, R^I , R^{II} , R^{III} , R^V y R^V iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o radicales hidrocarburo que tienen entre 1 y 18 átomos de carbono, y R^{VI} y R^{VII} , iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo de $R-R^V$ con la excepción de que no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos $R-R^{VII}$ pueden unirse para formar un ciclo. Se prefieren particularmente 1,3-diéteres en donde R^{VI} y R^{VII} se seleccionan de radicales alquilo C_1-C_4 .

El compuesto donador de electrones está presente, generalmente, en una relación molar respecto del magnesio comprendido entre 1:4 y 1:20.

Preferentemente, las partículas de los compuestos catalizadores sólidos replican aquellos de los aductos sólidos ilustrados anteriormente, y muestran así una morfología sustancialmente esférica y un diámetro promedio comprendido entre 5 y $150\mu m$.

Como se mencionó, antes de la reacción con el compuesto metálico de transición, los aductos de la presente invención también se pueden someter a un tratamiento de desagregación destinado a disminuir el contenido de alcohol y aumentar la porosidad del aducto en sí mismo. La desagregación se puede llevar a cabo de conformidad con metodologías conocidas como aquellas descritas en EP-A-395083. Dependiendo de la extensión del tratamiento de desagregación, los aductos parcialmente desagregados se pueden obtener con un contenido de alcohol que oscila generalmente entre 0,1 y 3 moles de alcohol por mol de $MgCl_2$ y una porosidad (determinada con un método Hg descrito a continuación) que oscila entre 0,05 y 2 cc/g. Dentro de esta clase, son particularmente interesantes los aductos desagregados que contienen entre 1 y 3 moles de alcohol y una porosidad entre 0,15 y 1,5 cc/g. Después del tratamiento de desagregación, los aductos reaccionan con el compuesto metálico de transición, de conformidad con las técnicas anteriormente descritas, para obtener los componentes catalizadores sólidos. Como se mencionó anteriormente, los componentes catalizadores sólidos de conformidad con la presente invención muestran una porosidad (determinada con el método Hg) mayor que $0,2 \text{ cm}^3/g$ preferentemente entre $0,25$ y $2 \text{ cm}^3/g$.

Sorprendentemente, los componentes catalizadores que comprenden el producto de reacción de un compuesto metálico de transición con un aducto de $MgCl_2$ -alcohol que, a su vez, se obtiene desagregando parcialmente los aductos de la invención, muestran propiedades mejoradas, particularmente en términos de actividad y porosidad, con respecto a los componentes catalizadores preparados de los aductos desagregados de la técnica anterior. Es particularmente interesante el catalizador obtenido mediante reacción del compuesto metálico de transición con los aductos desagregados que contienen entre 1 y 3 moles de alcohol. Los catalizadores obtenidos tienen una porosidad más alta respecto del catalizador obtenido por los aductos de la técnica anterior, como aquellos de WO98/440009, que tienen el contenido de alcohol correspondiente. Por otro lado, para la misma porosidad, el catalizador de la invención es más activo que los catalizadores de la técnica anterior.

Los componentes catalizadores de la invención forman catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas $CH_2=CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, por reacción con compuestos Al-alquilo. El compuesto Al alquilo se elige preferentemente entre compuestos de trialquilaluminio como por ejemplo 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 $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$, opcionalmente en mezcla con los compuestos de trialquilaluminio.

La relación Al/Ti es mayor que 1 y está comprendida, generalmente entre 200 y 800.

5 En el caso de la polimerización estereoregular de α -olefinas, como por ejemplo, propileno y 1-buteno, en la preparación de los catalizadores anteriormente divulgados se puede utilizar un compuesto donador de electrones (donador externo), el cual puede ser igual o diferente del compuesto utilizado como donador interno. En caso que el donador interno sea un éster de un ácido policarboxílico, en particular un ftalato, el donador externo se selecciona preferentemente de los compuestos de silano que contienen al menos un enlace Si-OR, que tiene la fórmula $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 3 y la suma (a+b+c) es 4; R^1 , R^2 , y R^3 , son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1 a 18 átomos de carbono. Se prefieren particularmente los compuestos de silicio en donde a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R^1 y R^2 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3 a 10 átomos de carbono, y R^3 es un grupo alquilo C_1-C_{10} , en particular metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano. Además, se prefieren los compuestos de silicio en donde a es 0, c es 3, R^2 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, y R^3 es metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

Asimismo, los 1,3-diéteres que tienen la fórmula anteriormente descrita se pueden utilizar como donadores externos. Sin embargo, en el caso en que se utilicen 1,3-diéteres como donadores internos, se puede evitar el uso de un donador externo, dado que la estereoespecificidad del catalizador es suficientemente alta.

20 Como se indicó anteriormente, los componentes de la invención y los catalizadores obtenidos de ellos encuentran aplicaciones en los procesos para la (co)polimerización de olefinas de fórmula $CH_2=CHR$ en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono.

25 Los catalizadores de la invención se pueden utilizar en cualquiera de los procesos de polimerización de olefinas conocidos en la técnica. Se pueden utilizar, por ejemplo, en la polimerización de suspensión utilizando como diluyente un disolvente hidrocarburo inerte, o una polimerización a granel utilizando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como medio de reacción. Además, se pueden utilizar en el proceso de polimerización llevado a cabo en fase gaseosa en uno o más reactores de lecho más fluidizado o mecánicamente agitado.

30 La polimerización se realiza generalmente a una temperatura entre 20 y 120°C, preferentemente entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se produce en fase gaseosa la presión operativa oscila generalmente entre 0,1 y 10 MPa, preferentemente entre 1 y 5 MPa. En la polimerización a granel, la presión de funcionamiento oscila generalmente entre 1 y 6 MPa, preferentemente entre 1,5 y 4 MPa.

35 Los catalizadores de la invención son muy útiles para preparar una amplia gama de productos de poliolefina. Los ejemplos específicos de los polímeros olefinicos que se pueden preparar son: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad mayor que 0,940 g/cc), que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen entre 3 y 12 átomos de carbono; polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, que tienen una densidad menor que 0,940 g/cc), y muy baja densidad y densidad ultra baja (ULDPE y VLDPE, que tienen una densidad menor que 0,920 g/cc y 0,880 g/cc) que consisten de copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen entre 3 y 12 átomos de carbono, que tienen un contenido molar de unidades derivado del etileno mayor que un 80%; polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas que tienen un contenido de unidades derivado de propileno mayor que un 85% en peso; copolímeros de propileno y 1-buteno que tienen un contenido de unidades derivado de 1-buteno compuesto de entre un 1 y un 40% en peso; copolímeros heterofásicos que comprenden una matriz de polipropileno cristalina y una fase amorfa que comprende copolímeros de propileno con etileno y otras alfa-olefinas.

Los siguientes ejemplos se brindan para ilustrar y no restringir la invención en sí misma.

45 CARACTERIZACIÓN

Las propiedades informadas a continuación han sido determinadas de conformidad con los siguientes métodos: Se realizaron espectros de difracción de rayos X con un instrumento Philips PW 1710 utilizando la radiación $CuK_{\alpha}(\lambda=1,5418\text{\AA})$ y equipado con un monocromador, un generador de tensión 40Kv, un generador de corriente 30mA, una rendija de divergencia automática y una rendija de recepción de 0,2mm. Los patrones de difracción de rayos X se registraron en el rango entre $2\theta=5^{\circ}$ y $2\theta=15^{\circ}$ con un índice de barrido de 0,02°/18 segundos. El instrumento se calibró utilizando el estándar ASTM 27-1402 para silicio. Las muestras que se analizarán se cerraron en una bolsa de polietileno de 50µm de espesor que funciona en una caja seca.

55 La medición DSC se llevó a cabo con un instrumento Perkin Elmer a un índice de barrido de 5°C/minuto en el intervalo de 5-125°C. Las cápsulas de aluminio que tienen un volumen de 40µl rellenas con las muestras en una caja seca se utilizaron para evitar hidratación de las muestras.

Porosidad y área de superficie con nitrógeno: se determinan de conformidad con el método B.E.T. (Aparato utilizado SORPTOMATIC 1900 de Carlo Erba).

Porosidad y área de superficie con mercurio:

La medición se llevó a cabo utilizando un «Porosímetro serie 2000» de Carlo Erba.

5 La porosidad se determina por absorción del mercurio bajo presión. Para la determinación se utiliza un dilatómetro calibrado (de 3 mm de diámetro) CD₃ (Carlo Erba) conectado a un depósito de mercurio y a una bomba de alto vacío (1·10⁻² mbar). Se coloca una cantidad ponderada de la muestra en el dilatómetro. El aparato posteriormente se coloca en alto vacío (<0,1 mm Hg) y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. El dilatómetro se conecta posteriormente al depósito de mercurio y se permite que el mercurio fluya lentamente hasta que alcance el nivel
10 marcado en el dilatómetro a una altura de 10 cm. La válvula que conecta el dilatómetro a la bomba de vacío se cierra y posteriormente la presión de mercurio aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 140 kg/cm². Bajo el efecto de la presión, el mercurio ingresa en los poros y el nivel baja de conformidad con la porosidad del material.

15 La porosidad (cm³/g), debido a poros de hasta 0,1nm, la curva de distribución de poros, y el tamaño promedio del poro se calculan directamente de la curva de distribución de poros integral que es una función de la reducción de volumen del mercurio y valores de presión aplicados (todos estos datos son proporcionados y elaborados por la computadora asociada al porosímetro que está equipada con un programa "MILESTONE 200/2.04" de C. Erba.

La medición DSC se llevó a cabo con un instrumento METTLER DSC 30 a un índice de barrido de 5°C/minuto en el intervalo de 5-125°C. Las cápsulas de aluminio que tienen un volumen de 40µl rellenas con las muestras en una caja seca se utilizaron para evitar hidratación de las muestras.

20 **EJEMPLOS**

Procedimiento general para la preparación del componente catalizador

25 En un reactor de acero 11 con agitador, se introdujeron 800 cm³ de TiCl₄ a 0°C; a temperatura ambiente y durante la agitación, se introdujeron 16 g del aducto junto con una cantidad de diisobutilftalato como donador interno para alcanzar una relación molar de donador/Mg de 10. Todo fue calentado a 100°C durante 90 minutos y estas
30 condiciones se mantuvieron durante 120 minutos. La agitación se detuvo y después de 30 minutos, la fase líquida se separó del sólido sedimentado manteniendo la temperatura a 100°C. Se llevó a cabo otro tratamiento del sólido agregando 750 cm³ de TiCl₄ y calentando la mezcla a 120°C durante 10 minutos y manteniendo dichas condiciones durante 60 minutos bajo agitación (500 rpm). Posteriormente, la agitación se interrumpió y después de 30 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado manteniendo la temperatura a 120°C. De allí en adelante, se realizaron
3 lavados con 500 cm³ de hexano anhidro a 60°C y 3 lavados con 500 cm³ de hexano anhidro a temperatura ambiente. El componente catalizador sólido obtenido se secó posteriormente al vacío en un entorno de nitrógeno a una temperatura entre 40 y 45°C.

Procedimiento general para la prueba de polimerización

35 Se utilizó una autoclave de acero de 4 litros con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación del catalizador, líneas de alimentación del monómero y una cubierta de termostatación. El reactor se cargó con 0,01 gr. del componente catalizador sólido, 0,76 g de TEAL, 0,076g de dicitlopentildimetoxisilano, 3,21 de propileno y 1,5,1 de hidrógeno. El sistema se calentó a 70°C durante 10 minutos bajo agitación, y se mantuvo en estas condiciones durante 120 minutos. Al final de la polimerización, el polímero se recuperó removiendo los monómeros no reactivos y se secó al vacío.

40 **EJEMPLO 1**

45 En una vasija del reactor equipada con un agitador IKA RE 166 que contiene 181,64 g de EtOH anhidro a -8°C, se introdujeron 93,26 gramos de MgCl₂ que contenía un 0,3% de agua. Una vez completada la adición de MgCl₂, la temperatura se elevó a 108°C y se mantuvo en este valor durante 3 horas. Después de ello, se introdujeron 1600 cm³ de aceite de vaselina OB55 y, mientras se mantuvo la temperatura a 108°C, la agitación aumentó a 1500 rpm y se mantuvo en dicho valor durante dos minutos. Transcurrido este tiempo, la mezcla se descargó en un recipiente que contenía hexano, y se mantuvo bajo agitación y enfrió para que la temperatura final no excediera 12°C. Después de 12 horas, las partículas sólidas del aducto de MgCl₂·EtOH recuperadas se lavaron con hexano y se secaron a 40°C al vacío. El análisis de composición mostró que contenían un 64% en peso de EtOH y un 0,4% de agua.

50 El espectro de rayos X del aducto demostró en el rango de ángulos de difracción 2θ entre 5° y 10° una línea de difracción principal presente en ángulos de difracción 2θ de 9,34° (100), y un pico lateral alrededor de 9,87 (10); el número entre paréntesis representa la intensidad I/I₀ respecto de la línea más intensa.

55 El perfil DSC mostró un pico a 95,8°C con una entalpía de fusión asociada de 102,3 J/g. El aducto se utilizó posteriormente, de conformidad con el procedimiento general, para preparar el componente catalizador, cuyas propiedades se informan en la Tabla 1. El catalizador se probó posteriormente de conformidad con el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente y dio los resultados informados en la Tabla 2.

EJEMPLO 2

5 En una vasija del reactor equipada con un agitador IKA RE 166 que contiene 181 g de EtOH anhidro a $-6,5^{\circ}\text{C}$, se introdujeron 93,14 gramos de MgCl_2 que contenían un 0,3% de agua. Una vez completada la adición de MgCl_2 , la temperatura se elevó a 108°C y se mantuvo en este valor durante 3 horas. Después de ello, se introdujeron 1600 cm^3 de aceite de vaselina OB55 y, mientras se mantuvo la temperatura a $105,5^{\circ}\text{C}$, la agitación aumentó a 1500 rpm y se mantuvo en dicho valor durante dos minutos. Transcurrido este tiempo, la mezcla se descargó en un recipiente que contenía hexano, y se mantuvo bajo agitación y enfrió para que la temperatura final no excediera 12°C . Después de 12 horas, las partículas sólidas del aducto de $\text{MgCl}_2\cdot\text{EtOH}$ recuperadas se lavaron con hexano y se secaron a 40°C al vacío. El análisis de composición mostró que contenían un 64,4 % en peso de EtOH y un 0,4% de agua.

10 El espectro de rayos X del aducto demostró en el rango de ángulos de difracción 2θ entre 5° y 10° cuatro líneas de difracción presentes en ángulos de difracción 2θ de 8,11 (10), 9,41 (100), 9,11 (76) y $9,9^{\circ}$ (16); el número entre paréntesis representa la intensidad I/I_0 respecto de la línea más intensa.

El perfil DSC mostró un pico a 98°C con una entalpía de fusión asociada de 104,4 J/g.

15 El aducto se utilizó posteriormente, de conformidad con el procedimiento general, para preparar el componente catalizador, cuyas propiedades se informan en la Tabla 1. El catalizador se probó posteriormente de conformidad con el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente y dio los resultados informados en la Tabla 2.

EJEMPLO 3

20 Se preparó un aducto de $\text{MgCl}_2\cdot\text{EtOH}$ de conformidad con el procedimiento del Ejemplo 1, el cual se desagregó térmicamente en flujo de nitrógeno hasta que el contenido de EtOH alcanzó un 40% de peso corporal. El aducto desagregado mostró una porosidad de $0,617\text{ cm}^3/\text{g}$. El aducto desagregado se utilizó posteriormente, de conformidad con el procedimiento general, para preparar el componente catalizador, cuyas propiedades se informan en la Tabla 1. El catalizador se utilizó posteriormente en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se informan en la Tabla 2.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

25 En una vasija del reactor equipada con un agitador IKA RE 166 que contiene 139,16 g de EtOH anhidro a temperatura ambiente, se introdujeron 94,64 gramos de MgCl_2 que contenía un 0,3% de agua. Una vez completada la adición de MgCl_2 , la temperatura se elevó a 125°C y se mantuvo en este valor durante 3 horas. Después de ello, se introdujeron 1600 cm^3 de aceite de vaselina OB55 y, mientras se mantuvo la temperatura a 125°C , la agitación aumentó a 1500 rpm y se mantuvo en dicho valor durante dos minutos. Transcurrido este tiempo, la mezcla se descargó en un recipiente que contenía hexano, y se mantuvo bajo agitación y enfrió para que la temperatura final no excediera 12°C . Después de 12 horas, las partículas sólidas del aducto de $\text{MgCl}_2\cdot\text{EtOH}$ recuperadas se lavaron con hexano y se secaron a 40°C al vacío. El análisis de composición mostró que contenían un 58,5 % en peso de EtOH y un 0,3% de agua.

35 El aducto se utilizó posteriormente, de conformidad con el procedimiento general, para preparar el componente catalizador, cuyas propiedades se informan en la Tabla 1. El catalizador se probó posteriormente de conformidad con el procedimiento de polimerización general descrito anteriormente y dio los resultados informados en la Tabla 2.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

40 Un aducto de $\text{MgCl}_2\cdot\text{EtOH}$ preparado de conformidad con el procedimiento del Ejemplo comparativo 1 se desagregó térmicamente en flujo de nitrógeno hasta que el contenido de EtOH alcanzó un 40% de peso corporal. El aducto desagregado mostró una porosidad de $0,3\text{ cm}^3/\text{g}$.

TABLA 1

| Ejemplo | % en peso de Ti | % en peso de Mg | % en peso de ID | Porosidad Cm^3/g |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|
| 1 | 2,9 | 18,1 | 12,8 | n.d. |
| 2 | 3 | 18,5 | 12,5 | n.d. |
| 3 | 2,6 | 17,9 | 6,7 | 0,821 |
| Comp. 1 | 3 | 14,5 | 19,4 | n.d. |
| Comp. 2 | 2,8 | 19,2 | 6 | 0,562 |

TABLA 2

| Ejemplo | Actividad | I.I: | Densidad aparente |
|---------|-----------|------|-------------------|
| 1 | 75 | 97,6 | 0.435 |
| 2 | 72 | 97,5 | 0,42 |
| 3 | 21 | 96,5 | 0,32 |
| Comp. 1 | 58 | 97,7 | 0,445 |
| Comp. 2 | 17,5 | 96,5 | 0,325 |

REIVINDICACIONES

1. Un aducto de $MgCl_2 \cdot mEtOH \cdot nH_2O$ donde $3,4 < m \leq 4,4$, $0 \leq n \leq 0,7$, caracterizado por un espectro de difracción de rayos X, tomado en condiciones establecidas en la descripción, en donde, en el rango de ángulos de difracción 2θ entre 5° y 10° , al menos dos líneas de difracción están presentes en ángulos de difracción 2θ de $9,3 \pm 0,2^\circ$, y $9,9 \pm 0,2^\circ$, las líneas de difracción más intensas son aquellas a 2θ de $9,3 \pm 0,2^\circ$, la intensidad de la otra línea de difracción es menor que 0,4 veces la intensidad de la línea de difracción más intensa.
2. El aducto de conformidad con la reivindicación 1, en el cual $3,8 < m \leq 4,2$ y $0 \leq n \leq 0,4$.
3. El aducto de conformidad con la reivindicación 2, en el cual la intensidad del pico en ángulos de difracción 2θ de $9,9 \pm 0,2^\circ$ es menor que 0,3 veces la intensidad de la línea de difracción más intensa.
4. El aducto de conformidad con la reivindicación 1, que muestra, en el espectro de rayos X, una línea de difracción adicional a ángulos de difracción 2θ de $8,1 \pm 0,2$ que tienen una intensidad menor que 0,7 veces la intensidad de la línea de difracción a ángulos de difracción 2θ de $9,9 \pm 0,2^\circ$.
5. El aducto de conformidad con la reivindicación 1, que muestra, en el perfil DSC, tomado en las condiciones establecidas en la descripción únicamente un pico de fusión en el rango de la región de $90-105^\circ C$.
6. El aducto de conformidad con la reivindicación 5, en el cual el pico de fusión tiene una entalpía de fusión asociada menor que $125 J/g$.
7. El aducto de conformidad con la reivindicación 6, en el cual la entalpía de fusión asociada al pico es menor que $110 J/g$.
8. El aducto de conformidad con la reivindicación 1 en la forma de partículas esféricas.
9. Un componente catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto de la reacción entre un compuesto metálico de transición y un aducto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
10. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 10, en el cual el metal de transición se selecciona entre los compuestos de titanio de fórmula $Ti(OR)_nX_{y-n}$ en el cual n está comprendido entre 0 e y; y es la valencia de titanio; X es halógeno y R es un radical alquilo, que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono o un grupo COR.
11. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 11, en el cual el compuesto de titanio se selecciona entre $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$.
12. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 10, en el cual la reacción entre el compuesto metálico de transición y el aducto se produce en presencia de un compuesto donador de electrones.
13. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 12, en el cual el compuesto donador de electrones se selecciona de ésteres, éteres, aminas y cetonas.
14. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 13, en el cual el donador de electrones se selecciona de los ésteres de alquilo o arilo de ácidos mono o policarboxílicos.
15. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 13, en el cual el donador de electrones se selecciona de 1,3 diéteres de fórmula:



- donde R, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV} y R^V iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o radicales hidrocarburo que tienen entre 1 y 18 átomos de carbono, y R^{VI} y R^{VII}, iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado de R-R^V con la excepción de que no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos R-R^{VII} pueden unirse para formar un ciclo.
16. Un componente catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto de la reacción entre un compuesto metálico de transición y un aducto de $MgCl_2$ -etanol parcialmente desagregado obtenido mediante desagregación de los aductos de conformidad con la reivindicación 1.
17. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 16, en el cual el aducto de $MgCl_2$ -etanol parcialmente desagregado contiene entre 0,1 y 3 moles de etanol por mol de $MgCl_2$.

18. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 17, en el cual el aducto parcialmente desagregado tiene una porosidad tomada en condiciones establecidas en la descripción que oscila entre 0,05 y 2 cc/g.
- 5 19. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 17, en el cual el aducto parcialmente desagregado contiene entre 1 y 3 moles de alcohol por mol de $MgCl_2$ y una porosidad que oscila entre 0,15 y 0,1,5 cc/g.
20. El catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto de la reacción entre el componente catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 19 y un compuesto de organoaluminio.
- 10 21. El catalizador para la polimerización de olefinas de conformidad con la reivindicación 20, en el que el compuesto de organoaluminio es un compuesto Al-trialquilo.
22. El catalizador para la polimerización de olefinas de conformidad con la reivindicación 21, que comprende un donador externo.
- 15 23. El catalizador para la polimerización de olefinas de conformidad con la reivindicación 22, en el cual el donador externo se selecciona de compuestos de silano que contienen al menos un enlace Si-OR, que tiene la fórmula $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 3 y la suma (a+b+c) es 4; R^1 , R^2 , y R^3 , son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1 a 18 átomos de carbono.
24. Un proceso para la polimerización de olefinas de fórmula $CH_2=CHR$, en la cual R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, producido en presencia de un catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23.

20