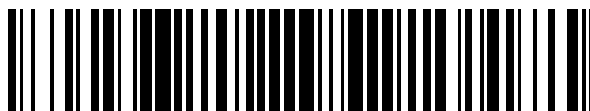


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 868**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/02** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012 E 12198801 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2746306**

54 Título: **Procatalizador de Ziegler Natta soportado para la polimerización de etileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.02.2018**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)  
Wagramerstrasse 17-19  
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**JAYARATNE, KUMUDINI;  
HÄMÄLÄINEN, ELINA y  
KALLIO, KALLE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 653 868 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

Procatalizador de Ziegler Natta soportado para la polimerización de etileno

5 La presente invención se refiere a un procatalizador de Ziegler Natta soportado para la polimerización de etileno, en particular a uno que comprende un donante de electrones especial así como a un proceso para preparar el mismo. La invención también se refiere al uso de un procatalizador con dichas características para producir polímeros de etileno de alto peso molecular.

Antecedentes de la invención

10 El etileno, solo o con otros monómeros olefínicos insaturados frecuentemente se polimeriza en presencia de composiciones catalizadoras, que esencialmente tienen dos componentes: un compuesto de un metal de transición que pertenece a cualquiera de los grupos 4 a 6 de la Tabla Periódica de los Elementos (IUPAC 2007) que frecuentemente se denomina un procatalizador, y un compuesto de un metal que pertenece a los Grupos 1, 2 o 13 de dicha tabla que es el cocatalizador. Esta clase de composición catalizadora de Ziegler-Natta se ha desarrollado adicionalmente depositando el procatalizador sobre un soporte más o menos inerte y particulado y agregando a la  
15 composición catalizadora varios aditivos en las etapas de su preparación, entre otros compuestos donadores de electrones.

La composición catalizadora que se utiliza para la producción de los (co-)polímeros de etileno determina entre otras cosas las propiedades de los polímeros. Por lo tanto, la composición catalizadora permite realizar un "ajuste a medida" de las propiedades de las resinas que se producen.

20 Para el ajuste a medida las propiedades de los polímeros de etileno que se producen ya se había sugerido el uso de catalizadores de ZN que comprenden un donante interno, como el THF (tetrahidrofurano).

Por ejemplo WO 00/58374 divulga catalizadores de ZN que comprenden THF, mediante lo cual el propósito primario del THF es reducir el nivel de carga electrostática en el medio de polimerización de manera tal que no ocurra la aglomeración de las partículas de polímero.

25 US 5,055,535 divulga un método para controlar el MWD de los homopolímeros y copolímeros de polietileno usando un catalizador de ZN que comprende un donante de electrones que se selecciona entre los monoéteres (por ejemplo tetrahidrofurano). El monoéter, por ejemplo el tetrahidrofurano, se agrega al componente catalítico y el cocatalizador, en último lugar, al comenzar la reacción de polimerización y en ninguna circunstancia los monoéteres se deben poner en contacto con el componente catalítico sin que esté presente el cocatalizador en el medio.

30 EP 1780225 A1 sugiere la posibilidad de un ajuste a medida de las propiedades de a polímero de etileno multimodal usando un catalizador de ZN modificado para influir sobre la distribución de pesos moleculares (MWD, por las siglas en inglés de Molecular Weight Distribution) de un componente de mayor peso molecular (HMW, por las siglas en inglés de higher molecular weight) mientras que esencialmente no se afecta el MWD del componente de menor peso molecular (LMW, por las siglas en inglés de Menor Molecular Weight). El donante de electrones presente en los  
35 catalizadores de ZN que se utiliza es preferiblemente tetrahidrofurano, por lo cual el catalizador de ZN preferiblemente se preforma y luego se pone en contacto con un donante de electrones y opcionalmente se seca.

EP 2610273 A se refiere un componente catalizador de la polimerización de olefinas de metal del Grupo 2/metal de transición particulado que comprende un 1,3-diéter especial como donante interno, a un proceso para preparar el mismo y al uso de un componente catalizador con dichas características para preparar un catalizador que se utiliza en la polimerización de olefinas.

40 Sin embargo, aunque se ha realizado un gran trabajo de desarrollo en el campo de los catalizadores de Ziegler-Natta para producir polietileno, aún siguen existiendo algunos problemas que se deben resolver.

45 Un problema que se encuentra frecuentemente con los catalizadores de Ziegler-Natta del arte anterior es que es difícil de producir un homo- o copolímero de etileno de alto peso molecular. Los polietilenos de alto peso molecular muestran entre otras cosas una tenacidad mejorada. Sin embargo, a medida que aumenta el peso molecular del polietileno, usualmente se reduce la procesabilidad de la resina.

50 Además, hoy en día, las políticas de HSE (por las siglas en inglés de Health, Safety and Environment, es decir salud, seguridad y medio ambiente) son un factor importante en la producción de catalizadores y otros polímeros. En otras palabras los polímeros deben satisfacer los estrictos requerimientos de salud y ambientales de las instituciones nacionales e internacionales. Una clase de sustancias que se han considerado compuestos potencialmente dañinos son los ftalatos, que comúnmente se han utilizado como donadores internos de electrones en los catalizadores del

tipo de Ziegler-Natta.

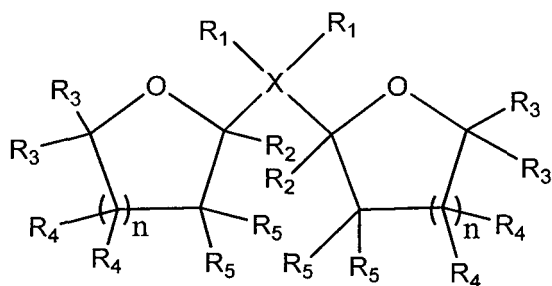
También se ha reconocido que el tetrahidrofurano es una sustancia peligrosa.

5 Debido a dichas razones aún es deseable encontrar donadores internos alternativos que no incluyan ftalatos ni/o tetrahidrofurano y que permitan obtener polímeros con las propiedades que se desean, es decir, un alto peso molecular.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención ha sido proveer un procatalizador de Ziegler-Natta y su fabricación, que sea ambientalmente sostenible y permita la preparación de polímeros de etileno de alto peso molecular.

10 Sorprendentemente, dichos objetos se pueden resolver usando un procatalizador de Ziegler-Natta soportado con un compuesto especial de bi-(anillo oxigenado) como donante interno, que se agrega durante la preparación del catalizador.

Dichos compuestos de bi-(anillo oxigenado) tienen la fórmula (I)



donde en la fórmula (I):

X es C o Si,

15 Los R1 pueden ser el mismo o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo C1-C8 alquilo lineal o ramificado, o un grupo C3-C8 alquileno,

y R2 a R5 son el mismo o son diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo C1-C8 alquilo lineal o ramificado, o C3-C8 alquileno,

mediante lo cual dos o más de R1 a R5 pueden formar un anillo,

20 n es el mismo para ambos anillos oxigenados y puede ser 0, 1 o 2,

donde los dos anillos oxigenados pueden ser, individualmente, saturados o insaturados.

25 Dichos compuestos se conocen, por ejemplo a partir de EP 2495266 A1, WO-2011/157742 o WO 2011/087841 as aleatorizador/agente polar/modificador en la preparación de basada en solución de caucho de estireno-butadieno con alto contenido de estireno y alto contenido de vinilo o de EP 183538 A1 como diluyente reactivo en resinas epoxi.

Descripción de la invención

Por lo tanto, la presente invención provee un procatalizador de Ziegler-Natta soportado para la polimerización de etileno según se define en la reivindicación 1.

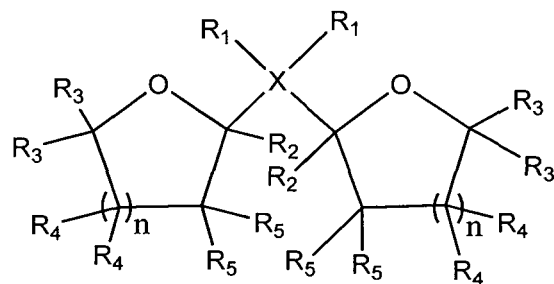
30 Por lo tanto la presente invención provee además un proceso para preparar un procatalizador de Ziegler-Natta soportado para la polimerización de etileno según se define en la reivindicación 1.

De esta manera, la presente invención provee un procatalizador de Ziegler-Natta soportado para la polimerización de etileno, donde dicho procatalizador comprende

a) un metal de los Grupos 1 a 3, preferiblemente un metal del Grupo 2, más preferiblemente Mg cuyo contenido (determinado mediante análisis por ICP) se encuentra dentro el rango entre 5.0 y 22.0 % en peso, preferiblemente entre 6.0 y 20 % en peso, más preferiblemente entre 6.5 y 18 % en peso

5 b) un metal del Grupo 13 o 14, preferiblemente un metal del Grupo 13, más preferiblemente Al cuyo contenido (determinado mediante análisis por ICP) se encuentra dentro el rango entre 0.1 y 5.0 % en peso, preferiblemente entre 0.2 y 4.0% en peso, más preferiblemente entre 0.3 y 3.5 % en peso

c) y un donante interno que se selecciona entre compuestos de bi-(anillo oxigenado) de fórmula (I)



donde

10 X es C o Si,

Los R1 pueden ser el mismo o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo C1-C8 alquilo lineal o ramificado, o un grupo C3-C8 alquileno,

y R2 a R5 son el mismo o son diferentes y pueden ser hidrógeno, o un grupo C1-C8 alquilo lineal o ramificado, o C3-C8 alquileno,

15 mediante lo cual dos o más de R1 a R5 pueden formar un anillo,

n es el mismo para ambos anillos oxigenados y puede ser 0, 1 o 2,

donde los dos anillos oxigenados pueden ser, individualmente, saturados o insaturados, o una mezcla de isómeros de los mismos,

20 d) un metal de los Grupos 4 a 6, preferiblemente un metal del Grupo 4, más preferiblemente Ti cuyo contenido (determinado mediante análisis por ICP) se encuentra dentro el rango entre 1.0 y 10.0 % en peso, preferiblemente entre 1.5 y 8.5 % en peso, más preferiblemente entre 2.0 y 7.0 % en peso

25 Según se usa aquí el término "procatalizador de Ziegler Natta (ZN)" se utiliza con la intención de referirse a un componente catalizador formado a partir de un compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989), un compuesto de metal de los Grupos 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC), un compuesto del Grupo 13 o 14 de la Tabla Periódica (IUPAC) y un donante interno.

30 Los compuestos de metal de los Grupos 1 a 3 se seleccionan entre el grupo que comprende, preferiblemente que consiste en: dialquil-metal y alquil-metal-alcóxidos. Además se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en dialquiloxi-metal, diariloxi-metal, alquiloxi-metal-haluros, ariloxi-metal-haluros, alquil-metal-alcóxidos, aril-metal-alcóxidos y alquil-metal-arilóxidos. Preferiblemente el compuesto de metal de los Grupos 1 a 3 es preferiblemente un compuesto de metal del Grupo 2 y más preferiblemente un compuesto de magnesio.

Aún más preferiblemente el compuesto de magnesio es el producto de la reacción de un dialquil magnesio (R6)2Mg y un alcohol R7OH.

El compuesto dialquil magnesio tiene la fórmula (R6)2Mg, donde los dos R6 son el mismo o son diferentes y pueden ser un grupo C1-C20 alquilo o C5-C10 arilo lineal o ramificado o cíclico.

35 apropiadamente el grupo C1-C20 alquilo y el grupo C5-C12 arilo pueden ser un alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo,

cicloalquilalquilo, arilo, arilalquilo, o alquilarilo, donde "alquilo", utilizado por sí solo o como parte de otra opción puede ser lineal o ramificado y "arilo" es un anillo de 5-12 átomos de carbono, apropiadamente fenilo o naftilo.

Preferiblemente los dos R6 pueden ser independientemente un C2-C10 alquilo lineal o ramificado.

5 Los alquil magnesio típicos son etil butil magnesio, dibutil magnesio, dipropil magnesio, propil butil magnesio, dipentil magnesio, butil pentil magnesio, butil octil magnesio y dioctil magnesio. Aún más preferiblemente, un R6 es un grupo butilo y el otro R6 es un grupo etilo o octilo, es decir el compuesto de dialquil magnesio es butil octil magnesio o etil butil magnesio.

10 El alcohol tiene la fórmula R7OH donde R7 es un grupo C1-C20 alquilo lineal o ramificado o cíclico o un grupo C5-C10 arilo. Apropiadamente, el grupo C1-C20 alquilo y el grupo C5-C12 arilo pueden ser un alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, arilalquilo, o alquilarilo, donde "alquilo", que se utiliza por sí solo o como parte de otra opción puede ser lineal o ramificado y "arilo" es un anillo de 5-12 átomos de carbono, apropiadamente fenilo o naftilo.

15 Los C1-C5 alcoholes típicos son metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, sec.-butanol, tert-butanol, alcohol n-amílico, alcohol iso-amílico, alcohol sec-amílico, alcohol tert-amílico, dietil carbinol, alcohol sec-isoamílico, tert-butil carbinol, ciclohexanol.

Los alcoholes C6-C10 típicos son hexanol, 2-etil-1-butanol, 4-metil-2-pentanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 4-heptanol, 2,4- dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 5-nonanol, diisobutil carbinol, 1-decanol y 2,7-di metil-2-octanol.

20 Los >C10 alcoholes típicos son n-1-undecanol, n-1-dodecanol, n-1-tridecanol, n-1-tetradecanol, n-1 -pentadecanol, 1-hexadecanol, n-1-heptadecanol y n- 1-octadecanol.

Los alcoholes pueden ser insaturado, con la condición de que los mismos no actúen como venenos para el catalizador.

Los alcoholes preferibles son aquellos de fórmula R7OH en los cuales R7 es un grupo C2-C16 alquilo lineal o ramificado, aún más preferiblemente un grupo C4-C12 alquilo lineal o ramificado, en particular 2-etil-1-hexanol.

25 el producto de la reacción del dialquil magnesio (R6)2Mg y un alcohol R7OH tiene la fórmula Mg(OR7)2-n(R6)n (II).

En la fórmula (II) R6 y R7 se definen de la misma manera que se describió anteriormente y pueden ser independientemente un grupo C1-C20 alquilo o un grupo C5-C12 arilo, donde el grupo alquilo o arilo opcionalmente pueden estar sustituidos con halógeno.

Además, en la Fórmula (II)  $0 < n < 2$ .

30 Dicho compuesto de magnesio de fórmula (II) se puede obtener comercialmente o, preferiblemente, se puede preparar por reacción de un compuesto dialquil magnesio de la fórmula R6Mg, según se describió anteriormente con el alcohol R7OH, según se definió antes.

La proporción molar dialquil magnesio /alcohol es de entre 1:1 y 1:4, preferiblemente entre 1:1.5 y 1:3.5, más preferiblemente entre 1:1.7 y 1:2.0.

35 La reacción del dialquil magnesio y el alcohol puede tener lugar a cualquier temperatura pero preferiblemente ocurre a una baja temperatura, por ejemplo 0-40°C, especialmente a la temperatura ambiente.

40 Preferiblemente el compuesto del Grupo 13 o 14 es un compuesto del Grupo 13, más preferiblemente un compuesto de aluminio o un compuesto de boro y aún más preferiblemente un compuesto de aluminio. De una manera particularmente preferible el compuesto de aluminio es un compuesto de aluminio de la fórmula Al(alquil)xX3-x (III), donde el alquilo es un grupo alquilo de entre 1 y 12 átomos de C, preferiblemente entre 1 y 8 átomos de C, más preferiblemente entre 1 y 6 átomos de C, X es halógeno, preferiblemente cloro y  $0 < x \leq 3$ , preferiblemente x es 1 o 2. El grupo alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico, o una mezcla de dichos grupos.

45 Los compuestos de aluminio apropiados son cloruros de dialquil aluminio o dicloruros de alquil aluminio o compuestos de trialquil aluminio, por ejemplo cloruro de dimetil aluminio, cloruro de dietil aluminio, cloruro de diisobutil aluminio, dicloruro de etil aluminio, dicloruro de metil aluminio y trietilaluminio o mezclas de los mismos.

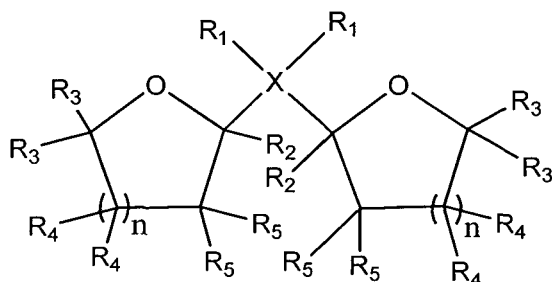
Preferiblemente como compuestos de aluminio se utilizan dicloruros de alquil aluminio, más preferiblemente dicloruro

de etil aluminio (EADC).

- 5 El compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6 es preferiblemente un compuesto de un metal de transición del Grupo 4 y más preferiblemente un compuesto de titanio. De una manera particularmente preferible el compuesto de titanio es un compuesto de titanio que contiene halógeno de la fórmula  $X_yTi(OR_8)_4-y$  (IV), donde  $R_8$  es un C1-C20 alquilo, preferiblemente un grupo C2-C10 alquilo y más preferiblemente un grupo C2-C8 alquilo, X es halógeno, preferiblemente cloro e y es 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 3 o 4 y más preferiblemente 4.

Los compuestos de titanio apropiados incluyen monocloruros de trialcoxi titanio, dicloruro de dialcoxi titanio, tricloruro de alcoxi titanio y tetracloruro de titanio. Preferiblemente se utiliza tetracloruro de titanio.

- 10 El donante interno se selecciona entre compuestos de bi-(anillo oxigenado) de fórmula (I) o mezclas de isómeros de los mismos:



En la fórmula (I) X es C o Si,

Los R1 pueden ser el mismo o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo C1-C8 alquilo lineal o ramificado, o un grupo C3-C8 alquileno,

- 15 y R2 a R5 son el mismo o son diferentes y pueden ser hidrógeno, o un grupo C1-C8 alquilo lineal o ramificado, o C3-C8 alquileno,

mediante lo cual dos o más de R1 a R5 pueden formar un anillo,

n es el mismo para ambos anillos oxigenados y puede ser 0, 1 o 2,

donde los dos anillos oxigenados pueden ser, individualmente, saturados o insaturados.

- 20 Algunos ejemplos de grupos C1-C8 alquilo lineal o ramificado son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.-butilo, tert-butilo, pentilos, hexilo, y otros similares.

Algunos ejemplos del Grupo C3-C8 alquileno son pentileno, butilenos y otros similares.

En la fórmula (I) X es preferiblemente C.

- 25 Dos o más de R1 a R5 también pueden formar un anillo. Si se forman uno o más anillos con los residuos R1 a R5, los mismos preferiblemente estarán formados por R3 y R4 y/o R4 y R5.

Preferiblemente los residuos R1 a R5 no forman anillos.

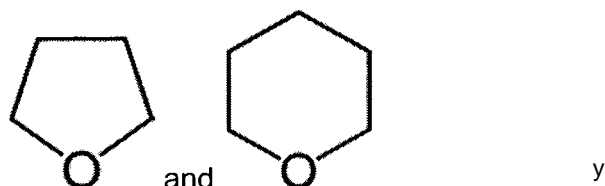
Los dos R1 preferiblemente son el mismo y pueden ser un C1 a C4 alquilo lineal, más preferiblemente metilo o etilo y aún más preferiblemente ambos R1 son metilo.

- 30 R2 a R5 preferiblemente son el mismo o son diferentes y pueden ser H o un C1 a C2 alquilo, más preferiblemente solo hasta cuatro de los residuos R2 a R5 son metilo, y los otros son H y aún más preferiblemente R2 a R5 son todos H.

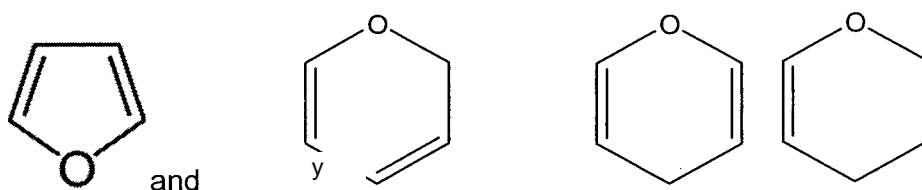
Para ambos anillos oxigenados n es el mismo y es 0, 1 o 2, preferiblemente 1 o 2 y más preferiblemente 1. Además, ambos anillos oxigenados preferiblemente son saturados o insaturados, más preferiblemente ambos anillos

oxigenados son saturados.

Algunos ejemplos de anillos oxigenados saturados son:



5 Algunos ejemplos de anillos oxigenados insaturados son:



10 Algunos ejemplos de donadores internos apropiados son 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano, 2,2-di(2-tetrahidropiranyl)propano, 2,2-di(2-(3,4-dihidro-2H-piranyl))propano, 2,2-di(2-piranyl)propano, 2,2-di(2-furan)-propano, así como sus compuestos alcanos análogos, como el butano, hexano etc.

Los procatalizadores de ZN de la invención están sobre un soporte.

De acuerdo con la presente invención existen dos clases posibles de soporte.

En primer lugar, el soporte puede ser un óxido inorgánico convencional (por ejemplo sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina y sílice-titania) o cloruro de magnesio.

15 En segundo lugar, el soporte es un vehículo de  $MgCl_2$  especial que consiste en  $MgCl_2/Et-Al(O-R)_2$ , que se forma in situ según se describe en WO2004/055068.

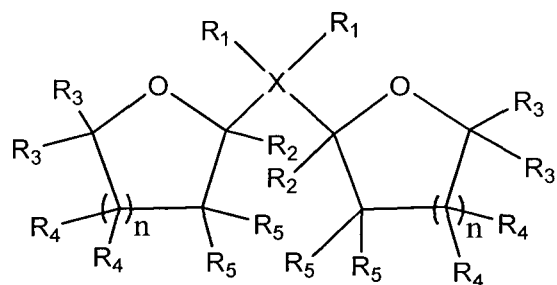
Los procatalizadores de ZN soportados sobre un óxido inorgánico se pueden preparar por cualquier método convencional conocido en el arte.

En principio, un procatalizador con dichas características se prepara depositando:

20 a) un compuesto de metal de los Grupos 1 a 3, preferiblemente un compuesto de metal del Grupo 2 y más preferiblemente un compuesto de magnesio de fórmula  $Mg(OR)_2-n(R_6)_n$  (II), donde cada uno de  $R_7$  y  $R_6$  es independientemente un grupo C1-C20 alquilo que opcionalmente puede estar sustituido con halógeno y  $0 \leq n < 2$

25 b) un compuesto de metal del Grupo 13 o 14, preferiblemente un compuesto de metal del Grupo 13 y más preferiblemente un compuesto de Al con la fórmula  $Al(alquilo)_xX_{3-x}$  (III), donde el alquilo es un grupo alquilo con entre 1 y 12 átomos de C, X es halógeno y  $0 \leq x \leq 3$ ,

c) un donante interno que se selecciona entre compuestos de bi-(anillo oxigenado) de fórmula (I)



donde X es C o Si,

Los R1 pueden ser el mismo o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo C1-C8 alquilo lineal o ramificado, o un grupo C3-C8 alquileno,

5 y R2 a R5 son el mismo o son diferentes y pueden ser hidrógeno, o un grupo C1-C8 alquilo lineal o ramificado, o C3-C80 alquileno,

mediante lo cual dos o más de R1 a R5 pueden formar un anillo,

n es el mismo para ambos anillos oxigenados y puede ser 0, 1 o 2,

10 donde los dos anillos oxigenados pueden ser, individualmente, saturados o insaturados, o una mezcla de isómeros de los mismos, y

d) un compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6, preferiblemente un compuesto de metal de transición del Grupo 4 y más preferiblemente un compuesto de titanio que contiene halógeno de la fórmula  $X_yTi(OR_8)_{4-y}$  (IV), donde R8 es un grupo C2-C20 alquilo, X es halógeno e y es 1, 2, 3 o 4

sobre un soporte inorgánico particulado.

15 Existen varias maneras posibles de depositar los componentes catalizadores (a) a (d) sobre un soporte de catalizador inorgánico apropiado, es decir poniendo en contacto en forma consecutiva al soporte con los compuestos mencionados anteriormente, según se describe en EP 0 688 794, EP 0 835 887, WO 99/51646 o WO 00/44795, o preparando antes una solución a partir de todos los componentes y luego poniendo en contacto a la solución con un soporte, según se describe en WO 01/55230, o primero poniendo en contacto a los compuestos (a) y (b) en solución, mediante lo cual el soporte se impregna en la solución que se obtiene como resultado y después de eso impregnando el soporte con los compuestos (c) y (d), como se ha descrito también en WO 01/55230, donde todas dichas referencias se incorporan aquí en toda su extensión.

La Variante I, de acuerdo con EP 0 688 794 EP 0 835 887, WO 99/51646 o WO 00/44795, comprende los siguientes pasos:

25 - el soporte inorgánico se pone en contacto con el compuesto de metal del Grupo 13 o 14, preferiblemente el compuesto de metal del Grupo 13 y más preferiblemente el haluro de alquil aluminio de fórmula (III) para dar un primer producto de reacción,

30 - el primer producto de la reacción se pone en contacto con el compuesto de metal de los Grupos 1 a 3, preferiblemente el compuesto de metal del Grupo 2 y más preferiblemente con el compuesto de magnesio de fórmula (II) para dar un segundo producto de reacción,

- poner en contacto el segundo producto de la reacción con el compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6, preferiblemente el compuesto de metal de transición del Grupo 4 y más preferiblemente el compuesto de titanio de fórmula (IV) para dar dicho procatalizador.

35 Preferiblemente, el compuesto de metal de los Grupos 1 a 3, más preferiblemente el compuesto de metal del Grupo 2 y aún más preferiblemente el compuesto de magnesio de fórmula (II) primero se pone en contacto con el donante interno de fórmula (I) o una mezcla de isómeros del mismo para dar un producto intermediario y luego el primer producto de la reacción se pone en contacto con este producto intermediario para dar un segundo producto de reacción, que luego se continúa poniendo en contacto con el compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6,



preferiblemente el compuesto de metal de transición del Grupo 4 y más preferiblemente el compuesto de titanio de fórmula (IV).

5 El compuesto de metal de los Grupos 1 a 3, el compuesto preferido de metal del Grupo 2 y el compuesto más preferido de magnesio de fórmula (II), el compuesto de metal del Grupo 13 o 14, el compuesto preferido de metal del Grupo 13 y el compuesto más preferido de aluminio de fórmula (III), el compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6, el compuesto preferido de metal de transición del Grupo 4 y el compuesto más preferido de titanio de fórmula (IV) y el donante interno de fórmula (I) se han descrito y definido anteriormente.

10 En una forma de realización adicional de la Variante (I) es preferible formar primero un intermediario sólido poniendo en contacto a los compuestos (a) y (b) con el soporte inorgánico. Se apreciará que el soporte inorgánico, el compuesto (a) y el compuesto (b) se pueden poner en contacto en cualquier orden. Luego, el producto intermediario que se obtiene como resultado que contiene a los compuestos (a) y (b) sobre el soporte inorgánico se pone en contacto con el compuesto (d). Luego, este producto se continúa poniendo en contacto con el compuesto (c) donante de electrones o una mezcla de isómeros del mismo para producir el procatalizador.

15 Otro método preferido consiste en formar el producto intermediario que contiene a los compuestos (a) y (b) y el soporte inorgánico como antes, y luego poner en contacto este intermediario con el compuesto (c) donante de electrones o una mezcla de isómeros del mismo. Luego, este producto del contacto se continúa poniendo en contacto con el compuesto (d) para producir el procatalizador.

20 El procatalizador que se obtiene se puede lavar después de cualquier etapa de la síntesis, usando métodos conocidos en el arte, como por ejemplo filtración o decantación. Por lo tanto, se puede llevar a cabo una etapa de lavado después del tratamiento con el compuesto (c) donante de electrones, después del tratamiento de titanación y/o como un último paso de la síntesis. Como líquidos de lavado se pueden utilizar hidrocarburos inertes, como por ejemplo pentano, hexano o heptano.

La Variante II, de acuerdo con WO 01/55230, comprende los siguientes pasos:

25 - hacer reaccionar el compuesto de metal de los Grupos 1 a 3, preferiblemente el compuesto de metal del Grupo 2 y más preferiblemente el compuesto de magnesio de fórmula (II) con el compuesto de metal del Grupo 13 o 14, preferiblemente el compuesto de metal del Grupo 13 y más preferiblemente el haluro de alquil aluminio de fórmula (III) en un solvente hidrocarburo no polar en el cual es soluble dicho compuesto de metal de los Grupos 1 a 3, preferiblemente el compuesto de metal del Grupo 2 y más preferiblemente el compuesto de magnesio para producir una solución (A)

30 - poner en contacto la solución (A) con el compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6, preferiblemente el compuesto de metal de transición del Grupo 4 y más preferiblemente el compuesto de titanio de fórmula (IV) para producir una solución (B) y

- poner en contacto a la solución (B) con el soporte inorgánico para dar dicho procatalizador.

35 Preferiblemente primero se pone en contacto el compuesto de metal de los Grupos 1 a 3, más preferiblemente el compuesto de metal del Grupo 2 y aún más preferiblemente el compuesto de magnesio de fórmula (II) con el donante interno de fórmula (I) o una mezcla de isómeros del mismo para dar un producto intermediario y luego dicha producto intermediario se hace reaccionar con el compuesto de metal del Grupo 13 o 14, preferiblemente el compuesto de metal del Grupo 13 y más preferiblemente el haluro de alquil aluminio de fórmula (III) según se describió anteriormente.

40 En una forma de realización adicional también es posible agregar el donante interno de fórmula (I) o una mezcla de isómeros del mismo a la solución (B), antes de poner en contacto a la solución (B) con el soporte inorgánico.

45 El compuesto de metal de los Grupos 1 a 3, el compuesto preferido de metal del Grupo 2 y el compuesto más preferido de magnesio de fórmula (II), el compuesto de metal del Grupo 13 o 14, el compuesto preferido de metal del Grupo 13 y el compuesto más preferido de aluminio de fórmula (III), el compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6, el compuesto preferido de metal de transición del Grupo 4 y el compuesto más preferido de titanio de fórmula (IV) y el donante interno de fórmula (I) se han descrito y definido anteriormente.

La Variante III, de acuerdo con WO 01/55230, comprende los siguientes pasos:

- primero poner en contacto a los compuestos (a) y (b) en solución,

- mediante lo cual el soporte se impregna en la solución que se obtiene como resultado y

- después de eso impregnar el soporte con los compuestos (c) y (d).

- 5 Los solventes no polares apropiados para las Variantes (II) y (III) son compuestos de bajo punto de ebullición que contienen entre cinco y ocho átomos de carbono, que se pueden eliminar fácilmente del componente sólido del catalizador. Dichos compuestos son, entre otros, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, ciclopentanos, ciclohexanos, cicloheptanos y algunos compuestos aromáticos, como por ejemplo tolueno. Los solventes especialmente preferidos son n-pentano o n-hexano o n-heptano. Por ejemplo, el solvente es n-heptano.
- En cada método de preparación, según se describió anteriormente, los componentes (a), (b) y (d) se pueden agregar en proporciones molares conocidas en el arte y de esa manera se pueden variar y optimizar en un amplio rango para obtener los mejores resultados que sea posible. Sin embargo, se prefieren las siguientes cantidades.
- 10 Preferiblemente en el procatalizador sólido final, la proporción molar Mg:Ti puede ser, por ejemplo, de entre 10:1 y 1:10, preferiblemente entre 5:1 y 1:1. La proporción molar de Ti:Al puede ser, por ejemplo, de entre 10:1 y 1:2, por ejemplo a partir de entre 3:1 y 1:1.
- La proporción molar de donante interno a Ti es preferiblemente de entre 0.005 y 10.0 y más preferiblemente entre 0.01 y 10.0 y aún más preferiblemente entre 0.05 y 5.0
- 15 El soporte inorgánico puede ser, como se mencionó antes, un óxido inorgánico convencional (por ejemplo sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina y sílice-titania) o cloruro de magnesio y es preferiblemente un soporte de óxido inorgánico, como por ejemplo sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina y sílice-titania. Más preferiblemente, el soporte de óxido inorgánico es sílice.
- 20 El material de soporte preferiblemente tiene un tamaño de partícula promedio y distribución de tamaños de partícula, porosidad y área superficial específicos apropiados. Se obtienen resultados especialmente buenos si el material de soporte tiene un área superficial específica de entre 10 y 1000 m<sup>2</sup>/g de soporte y un volumen de poro de 0.1-10 ml/g de soporte. Opcionalmente, el material de soporte puede estar pretratado químicamente, por ejemplo por sililación o por tratamiento con compuestos de alquil aluminio.
- 25 El área superficial, el volumen de poro y el tamaño de partícula de la sílice se pueden seleccionar de acuerdo con los requerimientos del proceso de polimerización específico, en el cual se utilizarán los catalizadores. Típicamente, se pueden usar partículas de sílice con un área superficial dentro el rango entre aproximadamente 10 y aproximadamente 700 m<sup>2</sup>/g (método BET), volumen de poro dentro el rango entre aproximadamente 0.1 y aproximadamente 6.0 cm<sup>3</sup>/g y tamaño de partícula promedio dentro el rango entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 µm.
- 30 Además, se prefiere que el material de soporte esté calcinado, es decir tratado con calor al aire y luego con un gas no reactivo por ejemplo el nitrógeno. Este tratamiento preferiblemente se realiza a una temperatura mayor de de 100°C, más preferiblemente 200°C o mayor, por ejemplo 200-900°C, en particular aproximadamente 600°C. El tratamiento de calcinación preferiblemente se efectúa durante varias horas, por ejemplo entre 2 y 30 horas, más preferiblemente aproximadamente 10 horas.
- 35 Algunos ejemplos de materiales de soporte apropiados que se pueden obtener comercialmente, son, por ejemplo, ES747JR, que produce y comercializa Ineos Silicas (anteriormente Crossfield), y SP9-491, Sylopol 55SJ, que produce y comercializa Grace, etc.
- Otros procatalizadores preferidos adicionales de la presente invención comprenden un vehículo especial de MgCl<sub>2</sub> que consiste en MgCl<sub>2</sub>/EtAl(O-R)<sub>2</sub> según se describe en WO2004/055068.
- 40 En este caso el procatalizador sólido de la presente invención se prepara poniendo en contacto:
- [A] un complejo sólido de magnesio y aluminio que contiene magnesio, halógeno, aluminio y un donante interno con
- [B] un compuesto de titanio
- Primero, a continuación se describe el complejo sólido de magnesio y aluminio (= soporte de catalizador) que contiene magnesio, halógeno, aluminio y un donante interno:
- 45 Dicho complejo se puede obtener de una manera análoga a la descrita en WO 2004/055068 de la siguiente manera:
- (a1) agregar a una solución de un compuesto de magnesio de la fórmula (II):

Mg(OR7)<sub>2-n</sub>(R6)<sub>n</sub>, donde cada R6 y R7 representa independientemente un grupo C1-C20 alquilo y  $0 \leq n < 2$ , un donante interno de fórmula (I) o una mezcla de isómeros del mismo y

(a2) poner en contacto la solución de (a1) con una solución de un compuesto de fórmula (III):

5 Al(alquil)<sub>x</sub>X<sub>3-x</sub>, donde cada alquilo representa independientemente un alquilo de entre 1 y 6 átomos de carbono; X es independientemente un halógeno;  $0 \leq x < 3$ ,

(a3) separar el producto de reacción solidificado de la mezcla de reacción y opcionalmente lavar el producto con una solución de lavado entre una vez y 4 veces, preferiblemente hasta tres veces.

Una posibilidad adicional para obtener el complejo es

(b1) agregar a una solución de un compuesto de magnesio de la fórmula (II):

10 Mg(OR7)<sub>2-n</sub>(R6)<sub>n</sub>, donde cada R6 y R7 representa independientemente un grupo C1-C20 alquilo y  $0 \leq n < 2$ , una solución de un compuesto de fórmula (III):

Al(alquil)<sub>x</sub>X<sub>3-x</sub>, donde cada alquilo representa independientemente un alquilo de entre 1 y 6 átomos de carbono; X es independientemente un halógeno;  $0 \leq x < 3$ ,

15 (b2) separar el producto de reacción solidificado de la mezcla de reacción y opcionalmente lavar el producto con una solución de lavado entre una vez y 4 veces, preferiblemente hasta tres veces, mediante lo cual el donante interno o bien primero se premezcla con la solución del compuesto de fórmula (III) o bien se agrega después de poner en contacto la solución de un compuesto de magnesio de la fórmula (II) con la solución de un compuesto de fórmula (III).

20 Por lo tanto, el soporte de catalizador preparado de acuerdo con este método comprende un producto de reacción formado por lo menos a partir de:

1) Compuesto (1): un compuesto de magnesio de la fórmula (II):

Mg(OR7)<sub>2-n</sub>(R6)<sub>n</sub>,

donde R6 y R7 se definen de la misma manera que se describió anteriormente y  $0 \leq n < 2$ .

25 En una forma de realización preferida de la invención, se utiliza un compuesto de magnesio de fórmula Mg(OR7)<sub>2-n</sub>(R6)<sub>n</sub> (II), donde R6 y R7 se definen de la misma manera que se describió anteriormente; que se puede obtener comercialmente o, preferiblemente, es una mezcla de reacción de un compuesto de alquil magnesio de fórmula Mg(R6)<sub>2</sub> donde cada R6 se define según se describió anteriormente, con un alcohol R7OH, donde R7 se define según se describió anteriormente;

2) Compuesto (2): el donante interno de fórmula (I) según se definió antes y

30 3) Compuesto (3): un compuesto que contiene halógeno y aluminio de fórmula (III):

Al(alquil)<sub>x</sub>X<sub>3-x</sub>,

donde alquilo y X se definen de la misma manera que se describió anteriormente y  $0 \leq x < 3$ .

El donante interno de fórmula (I) se agrega preferiblemente a una solución de compuesto (1), es decir del compuesto de magnesio de fórmula (II).

35 La solución que se obtiene de dicha manera se agrega después a una solución de compuesto (3) para causar la solidificación (precipitación) del producto sólido de la reacción.

Para ambos pasos se prefiere un agregado lento con mezcla. Con agregado lento aquí se desea hacer referencia a que el agregado se realiza gradualmente, por ejemplo gota a gota o de otra manera similar, para causar una reacción con una solidificación uniforme como se sabe en el arte.

40 Una solución (1) que contiene el compuesto de magnesio de fórmula Mg(OR7)<sub>2-n</sub>(R6)<sub>n</sub> (II), donde R6 y R7 se definen de la misma manera que se describió anteriormente y  $0 \leq n < 2$ , se prepara en primer lugar:

poniendo en contacto, en un solvente hidrocarburo (por ejemplo heptano), un compuesto de fórmula  $Mg(R6)_2$ , donde R6 se define según se describió anteriormente, por ejemplo cada R6 es independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo o octilo, por ejemplo di(n-butil) magnesio, n-butil sec-butil magnesio, butil etil magnesio o butil octil magnesio, preferiblemente butil octil magnesio (BOMAG),

- 5 con un alcohol de fórmula  $R7OH$ , donde R7 se define según se describió anteriormente. Preferiblemente R7 es un grupo C2-C16 alquilo lineal o ramificado, aún más preferiblemente un grupo C4-C12 alquilo lineal o ramificado, en particular 2-etil-1-hexanol.

10 Los alcoholes que se pueden usar para transformar el compuesto de alquil magnesio en un compuesto de magnesio soluble en un solvente hidrocarburo, se conocen en el arte o una persona con experiencia los puede determinar fácilmente mediante. Dicho contacto se efectúa a una temperatura entre 0 y 100°C, preferiblemente a entre 10 y 40°C, por ejemplo a entre 20 y 30°C. La reacción se puede completar calentando el sistema hasta entre 50 y 100°C durante entre 10 y 100 min. Preferiblemente el alcohol se agrega a la solución de Mg. La proporción molar de dialquil Mg a  $R7OH$  (Mg: $R7OH$ ) es preferiblemente de entre 1:1 y 1:4, más preferiblemente entre 1:1 y 1:3.5, por ejemplo entre 1:1.5 y 1:3.5, especialmente entre 1:1.8 y 1:3.1.

- 15 La solución (2) del compuesto de aluminio que contiene halógeno se prepara disolviendo en un solvente hidrocarburo según se define más adelante (por ejemplo tolueno) un compuesto de fórmula

$Al(alquil)_xX_{3-x}$  (III),

20 donde alquilo y X se definen de la misma manera que se describió anteriormente y x puede ser o no un número entero  $0 \leq x < 3$ ; por ejemplo cloruro de dimetil aluminio, cloruro de dietil aluminio, cloruro de diisobutil aluminio, dicloruro de etil aluminio y dicloruro de metil aluminio, preferiblemente dicloruro de etil aluminio (EADC). Dichas soluciones también se pueden obtener comercialmente, en cuyo caso se las puede diluir adicionalmente, si se desea, con un solvente según se define más adelante.

A la mezcla de reacción (1) preparada, es decir a la solución (1) que contiene Mg-compuesto, se le agrega después lentamente el donante interno.

- 25 La solución que se obtiene de dicha manera se agrega después lentamente a la solución de Al (2).

Se ha descubierto que para obtener las propiedades beneficiosas del material de soporte, el producto de reacción sólido que se obtiene se debería recuperar de la mezcla de reacción de las soluciones (1) y (2) antes de usarlo como soporte.

30 El paso de recuperación se puede efectuar de diversas maneras que incluyen la separación del producto sólido de la reacción del medio de reacción líquido, por ejemplo por filtración, decantación o succión, y lavado del producto sólido con una solución de lavado por ejemplo a partir de una manera conocida en el arte, antes de utilizarlo como material de soporte.

35 Para una persona con experiencia es evidente que la eficiencia del lavado se puede variar dentro del alcance de la invención, dependiendo del efecto del lavado que se desee y se puede controlar, por ejemplo, mediante el número de los pasos de lavado, la temperatura, el o los solventes que se utilizan para el lavado, la cantidad de la solución de lavado y el tiempo de lavado. La temperatura del lavado puede ser, por ejemplo, de entre 0 y 100°C, apropiadamente entre 20 y 100°C, por ejemplo entre 40 y 80°C, como por ejemplo 55 - 70°C. De esta manera, la duración de un lavado (por ejemplo el tiempo de mezcla de la suspensión en una solución de lavado) depende del efecto que se desee y se puede seleccionar de manera acorde. El efecto del lavado depende de la eficiencia de la separación del material sólido de la solución.

40 Agregar las soluciones de los compuestos que se usan como materias primas:

El término "solución" se entiende aquí ampliamente de manera que incluye a las soluciones preparadas (a) a partir de uno o más de los compuestos formadores del soporte en forma líquida (líquido a la temperatura ambiente o una masa fundida preparada a una mayor temperatura) y/o (b) a partir de solvente(s) orgánico(s).

- 45 Las soluciones se forman apropiadamente usando un solvente orgánico que disuelve a los compuestos.

Los Solventes preferidos incluyen hidrocarburos inertes, por ejemplo C5-C20 hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos, lineales o ramificados, preferiblemente C6-C12 hidrocarburos, donde los sistemas de anillos pueden contener hidrocarburo, por ejemplo sustituyentes C1-C6 alquilo, como por ejemplo ciclohexano, hexano, heptano, octano o tolueno, o cualquier mezcla de los mismos. Por ejemplo, se pueden usar alcanos lineales o ramificados, por

ejemplo hexano, heptano u octano.

Agregar la solución de lavado:

5 Como solución de lavado se puede usar por ejemplo cualquier solvente orgánico conocido en el arte o mezclas de los mismos. Los solventes preferibles incluyen a los hidrocarburos que se definieron antes, por ejemplo pentano, hexano o heptano, en particular heptano.

10 También hay otros pasos de tratamiento adicionales del producto sólido de la reacción que son posibles después de la combinación de las soluciones (1) y (2) (es decir después de la reacción de precipitación) antes del paso de recuperación de la invención o durante el mismo. Dicho tratamiento incluye por ejemplo un paso de calentamiento de la mezcla de reacción después de la solidificación a una temperatura elevada, por ejemplo a hasta 100°C, como por ejemplo entre 40 y 80°C, apropiadamente entre 50 y 75°C, durante un período de tiempo apropiado, como por ejemplo a partir de entre 5 minutos y 24 horas, por ejemplo entre 10 y 720 minutos, como por ejemplo entre 20 y 360 minutos, antes del paso de recuperación.

15 La proporción molar de aluminio a magnesio en el material de soporte se ajusta para mantenerla dentro de un rango deseable por medio del paso de recuperación de la invención, es decir separando los sólidos del medio de reacción líquido y lavando los sólidos según se describió anteriormente. En particular, el producto de reacción sólido que se obtiene se lava con una solución de lavado, y, de ser necesario, se puede repetir el procedimiento de lavado hasta obtener la proporción deseable. La proporción se puede monitorear entre los lavados, de ser necesario, por ejemplo analizando las muestras de soporte de alguna manera convencional los contenidos del producto relevante de la reacción o el medio de reacción, por ejemplo el % en moles de Mg y el % en moles de Al en el material de vehículo que se forma.

20 Después del paso de recuperación de la invención, el producto sólido de la reacción se puede utilizar como un material de soporte para compuestos catalíticamente activos adicionales, es decir titanio para formar un componente catalizador de polimerización final, como por ejemplo el procatalizador de ZN sólido que se utiliza de acuerdo con la invención.

25 Por lo tanto, en el método para preparar el procatalizador sólido de Ziegler-Natta de la invención, el soporte de catalizador, preparado según se describió anteriormente, se suspende en un solvente orgánico y se trata con un compuesto de titanio. El paso de tratamiento preferiblemente se efectúa de una manera conocida en el arte.

30 El compuesto de titanio que se emplea para la preparación del procatalizador también es soluble en el hidrocarburo líquido y, en general, es un compuesto en el cual el titanio tiene su máxima valencia, es decir valencia 4. El compuesto de titanio que se emplea puede ser un compuesto de la fórmula general  $Ti(OR)_4-yX_y$  en el cual R8 y X se definen de la misma manera que se describió anteriormente, e y es un número entero o fraccionario dentro del rango entre 0 y 4. Entre dichos compuestos, se puede emplear tetracloruro de titanio o tetra-isopropóxido de titanio.

Preferiblemente se utiliza tetracloruro de titanio.

35 Generalmente, en las partículas finales de procatalizador sólido, la proporción molar de Mg:Ti puede ser, por ejemplo, de entre 10:1 y 1:10, preferiblemente menor de 6:1, por ejemplo entre menor de 6:1 y 1:1.

La proporción molar de Ti:Al puede ser, por ejemplo, de entre 20:1 y 1:2, por ejemplo entre 5:1 y 1:1. Las proporciones se pueden determinar de una manera conocida en el arte.

El procatalizador soportado preparado de esa manera opcionalmente se lava en entre 1 y 4 pasos de lavado y después de eso se recupera.

40 Preferiblemente los procatalizadores sólidos tienen un tamaño de partícula promedio dentro el rango entre 2 y 200  $\mu m$ , más preferiblemente entre 5 y 150  $\mu m$  y aún más preferiblemente entre 10 y 50  $\mu m$ .

El procatalizador final, por ejemplo el procatalizador de ZN, que se obtiene de acuerdo con cualquiera de los métodos descritos anteriormente se combina con un cocatalizador.

45 Los cocatalizadores apropiados son opcionalmente cocatalizadores de alquil aluminio halogenado de fórmula (V)  $(C_1-C_4\text{-alquil})_p\text{-AlX}_3\text{-p}$ , donde X es cloro, bromo, yodo o flúor y p es 1, 2 o 3.

Los grupos C1-C4 alquilo pueden ser lineales o ramificados o cíclicos, o una mezcla de dichos grupos.

X es preferiblemente cloro o bromo, aún más preferiblemente X es cloro.

Los cocatalizadores apropiados son por ejemplo trimetil aluminio (TMA), trietil aluminio (TEA) cloruro de dimetil aluminio (DMAC), cloruro de dietil aluminio (DEAC), cloruro de diisobutil aluminio (DIBAC), dicloruro de etil aluminio (EADC), dicloruro de metil aluminio (MADC).

Un cocatalizador preferido de acuerdo con la invención es el trietilaluminio.

- 5 En la composición catalizadora de ZN para la polimerización que se utiliza de acuerdo con la presente invención, la proporción molar entre el aluminio en dicho cocatalizador y el titanio de dicho procatalizador es preferiblemente 1:1 - 100:1, más preferiblemente 2:1 - 50:1 y aún más preferiblemente 3:1 - 40:1.

10 El procatalizador y el cocatalizador se pueden poner en contacto entre sí antes de introducirlos en el reactor de polimerización. Sin embargo, es igualmente posible introducir en el reactor los dos componentes catalizadores por separado.

El procatalizador de la presente invención se puede utilizar en un proceso para producir homo- o copolímero de etileno. En particular, el proceso para producir homo- o copolímero de etileno comprende los siguientes pasos

- (a) introducir el procatalizador según se definió antes en un reactor de polimerización,
- (b) introducir un cocatalizador capaz de activar dicho procatalizador en el reactor de polimerización,
- 15 (c) introducir etileno, opcionalmente C3-C20  $\alpha$ -olefinas y opcionalmente hidrógeno en el reactor de polimerización
- (d) mantener dicho reactor de polimerización en unas condiciones tales que permitan producir un homo- o copolímero de etileno.

20 La composición catalizadora de Ziegler-Natta de acuerdo con la presente invención es así especialmente apropiada para un proceso para la producción de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno en el cual se copolimerizan monómeros de etileno y C3-C20 alfa olefina en presencia de la composición catalizadora de la invención.

Los copolímeros de etileno se producen copolimerizando monómeros de etileno con una o más unidades de comonómeros de alfa-olefina.

25 Las unidades de alfa-olefina del comonómero de las resinas de polietileno preferiblemente se seleccionan entre C3-C20 alfa-olefinas, más preferiblemente se seleccionan entre C4-C10 alfa-olefinas, como por ejemplo 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, así como dienos, como por ejemplo butadieno, 1,7-octadieno y 1,4-hexadieno, o olefinas cíclicas, como por ejemplo norborneno, y cualquier mezcla de los mismos.

Aún más preferiblemente, el comonómero es 1-buteno y/o 1-hexeno.

30 Si el producto final que se desea son copolímeros, el contenido de comonómero de los copolímeros de etileno puede variar dentro de amplios rangos dependiendo de las propiedades del polímero que se deseen.

Por lo tanto, el contenido de comonómero puede variar entre 0.1 % en peso y hasta 20 % en peso, preferiblemente entre 0.5 y 15% en peso y más preferiblemente entre 1.0 y 10 % en peso

35 Además, polímero con amplio rango de MFR se puede producir, por ejemplo a partir de MFR2 con entre 1 y 300 g/10 min, preferiblemente entre 2 y 200 g/10 min y más preferiblemente entre 5 y 100 g/10 min, un MFR21 entre 0.1 y 15 g/10 min, preferiblemente entre 0.5 y 10 g/10 min y más preferiblemente entre 1 y 5 g/10 min. (190°C, carga de entre 2.16 y 21 kg, respectivamente).

Generalmente se prefiere que los polímeros que se producen tengan menores valores de MFR, porque cuanto menores sean los valores de MFR, mayor será el peso molecular.

40 El peso molecular de los copolímeros de polietileno que se producen usando el procatalizador de la invención es de por lo menos 160 000 g/mol, preferiblemente por lo menos 180 000 g/mol y más preferiblemente por lo menos 190 000 g/mol.

45 El uso del procatalizador de la invención soportado da copolímeros de polietileno con un peso molecular, que es por lo menos 30%, preferiblemente por lo menos 45% y más preferiblemente por lo menos 60% mayor que el peso molecular de un copolímero de polietileno que se produce con un procatalizador sin el donante interno de la fórmula

(I).

El sistema catalizador de la invención se puede utilizar para producir polímeros de etileno, con a densidad de entre aproximadamente 900 y 965 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente entre 905 y 930 kg/m<sup>3</sup>.

5 Los procesos de polimerización, donde los componentes catalizadores de la invención son útiles comprenden por lo menos una etapa de polimerización, donde la polimerización típicamente se lleva a cabo en solución, en suspensión o en fase gaseosa. Típicamente, el proceso de polimerización comprende etapas de polimerización o reactores adicionales. En una forma de realización en particular el proceso contiene por lo menos una zona de reacción en suspensión y por lo menos una zona de reacción en fase gaseosa, donde cada zona comprende por lo menos un reactor y donde todos los reactores están dispuestos en cascada. En una forma de realización preferida en particular el proceso de polimerización para polimerizar etileno opcionalmente con comonómeros, como propileno u otras alfa-olefinas, comprende por lo menos un reactor en suspensión y por lo menos un reactor en fase gaseosa dispuesto en dicho orden.

15 La polimerización en fase gaseosa se puede realizar en un reactor en lecho fluidizado, en un reactor rápido en lecho fluidizado o en un reactor en lecho sedimentado o en cualquier combinación de los mismos. Cuando se utiliza una combinación de reactores, entonces el polímero se transfiere desde un reactor de polimerización a otro. Además, una parte del polímero procedente de una etapa de polimerización o todo el mismo se puede enviar de retorno a una etapa de polimerización anterior. Típicamente el reactor en fase gaseosa de polimerización se opera a una temperatura dentro del rango entre 50 y 100°C, preferiblemente entre 65 y 90°C. La presión es apropiadamente de entre 10 y 40 bar, preferiblemente entre 15 y 30 bar.

20 La polimerización se puede realizar también en un reactor en suspensión. Luego, las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y disperso dentro de las partículas, se suspenden en el hidrocarburo fluido. La suspensión se agita para permitir la transferencia de reactivos desde el fluido hacia el interior de las partículas.

25 La polimerización usualmente tiene lugar en un diluyente inerte, típicamente un diluyente de hidrocarburo por ejemplo metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos etc., o sus mezclas. Preferiblemente el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición con entre 1 y 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos. Un diluyente especialmente preferido es el propano, posiblemente conteniendo cantidades minoritarias de metano, etano y/o butano.

30 Durante la polimerización en suspensión, la temperatura es típicamente de entre 50 y 115°C, preferiblemente entre 60 y 110°C y en particular entre 70 y 100°C. La presión es de entre 1 y 150 bar, preferiblemente entre 10 y 100 bar.

La polimerización en suspensión se puede realizar en cualquier reactor conocido de los que se utilizan para la polimerización en suspensión. Dichos reactores incluyen un reactor continuo de tanque agitado y un reactor de tipo bucle. Se prefiere especialmente llevar a cabo la polimerización en un reactor de tipo bucle.

35 A veces es ventajoso realizar la polimerización en suspensión sobre la temperatura y la presión críticas de la mezcla fluida. Dicha operación se ha descrito en US-A-5391654. En dicha operación, la temperatura es típicamente de entre 85 y 110°C, preferiblemente entre 90 y 105°C y la presión es de entre 40 y 150 bar, preferiblemente entre 50 y 100 bar.

El proceso además puede comprender pre- y post reactores.

40 Los pre-reactores comprenden típicamente reactores de pre-polimerización. El propósito de la prepolimerización es polimerizar una pequeña cantidad de polímero sobre el catalizador a una baja temperatura y/o una baja concentración de monómero. Mediante la prepolimerización es posible mejorar el rendimiento del catalizador en suspensión y/o modificar las propiedades del polímero final. El paso de prepolimerización se puede realizar en suspensión o en fase gaseosa. Preferiblemente, la prepolimerización se realiza en suspensión.

45 Por lo tanto, el paso de prepolimerización se puede realizar en un reactor de tipo bucle. Luego, la prepolimerización preferiblemente se realiza en un diluyente inerte, típicamente un diluyente de hidrocarburo por ejemplo metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos etc., o sus mezclas. Preferiblemente el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición con entre 1 y 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos.

50 La temperatura en el paso de prepolimerización es típicamente de entre 0 y 90°C, preferiblemente entre 20 y 70°C y más preferiblemente entre 30 y 60°C.

La polimerización se puede llevar a cabo de manera continua o por lotes, preferiblemente la polimerización se lleva a cabo de manera continua.

El copolímero de polietileno puede mostrar además una distribución de pesos moleculares unimodal, bimodal o multimodal.

5 Los polímeros unimodales se pueden producir en una polimerización en una etapa, aunque es posible más de una etapa, pero entonces en cada etapa se producen polímeros con aproximadamente el mismo peso molecular. Según se dijo anteriormente, es posible realizar cualquier tipo de polimerización.

Los copolímeros de polietileno bimodales o multimodales se pueden producir en procesos en reactores dobles o multietapas que son conocidos en el arte.

10 Se pueden usar diferentes combinaciones para producir polímeros multimodales, por ejemplo en procesos de polimerización en fase gas-gas, en fase en suspensión-suspensión, fase en suspensión-gas; donde el preferido es el proceso en fase en suspensión-gas.

15 Los polímeros multimodales con respecto a la distribución de pesos moleculares (MWD) se producen en un proceso multietapas, donde se producen (componentes) polímeros de menor peso molecular y de mayor peso molecular en diferentes pasos de polimerización, en cualquier orden.

Si el componente de menor peso molecular se produce en la primera etapa y el componente de mayor peso molecular se produce en el segundo paso, esto se denomina modalidad normal.

Al contrario, si el componente de menor peso molecular se produce en la segunda etapa y el componente de mayor peso molecular se produce en el primer paso, esta se denomina modalidad inversa.

20 Preferiblemente, el proceso de acuerdo con la invención se realiza en la modalidad normal.

Más preferiblemente la producción de los componentes de menor peso molecular y de mayor peso molecular se lleva a cabo como una combinación de polimerización en suspensión para el componente de menor peso molecular y polimerización en fase gaseosa para el componente de mayor peso molecular.

25 De esta manera, la primera etapa se lleva a cabo en la fase en suspensión y produce preferiblemente el componente de menor peso molecular. La segunda etapa se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en una fase en suspensión, pero preferiblemente se lleva a cabo en la fase gaseosa. Preferiblemente la segunda etapa produce el componente de mayor peso molecular. En un proceso de polimerización preferido una etapa de fase en suspensión es seguida de una etapa en fase gaseosa.

30 Un proceso multietapas preferido para producir (co)polímeros de etileno es un proceso en un "circuito-en fase gaseosa", como por ejemplo el desarrollado por Borealis (que se conoce como la tecnología BORSTAR®) que ha sido descrito por ejemplo en la literatura de patentes, por ejemplo en WO-A-92/12182 y WO-A-96/18662.

## EXPERIMENTOS

### 1.) MÉTODOS:

#### Índice de fluidez

35 El índice de fluidez (MFR por las siglas en inglés de Melt Flow Rate, es decir 'velocidad del flujo de la masa fundida') se determina de acuerdo con ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la capacidad de fluir, y por lo tanto de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menores serán la viscosidad del polímero y el peso molecular. El MFR se determina a 190°C para el polietileno. Se puede determinar para diferentes cargas por ejemplo 2.16 kg (MFR2), 5 kg (MFR5) o 21.6 kg (MFR21).

40 GPC: Promedios de peso molecular, distribución de pesos moleculares, e índice de polidispersidad (Mn, Mw, MWD, PDI)

45 Se determinaron los promedios de peso molecular (Mw, Mn), la distribución de pesos moleculares (MWD) y su amplitud, descrita por el índice de polidispersidad,  $PDI = Mw/Mn$  (donde Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC por las siglas en inglés de Gel Permeation Chromatography) de acuerdo con ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se utilizó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con detector de índice de refracción diferencial y viscosímetro en



- línea con las siguientes columnas 2 x GMHXL-HT y 1x G7000HXL-HT TSK-gel de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/L de 2,6-Di tert butil-4-metilfenol) como solvente a 140 °C y con un caudal constante de 1 ml/min. Para cada análisis se inyectaron 209.5 µL de solución de muestra. El conjunto de columnas se calibró usando una calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con por lo menos 15 estándares de poliestireno (PS) de MWD estrecha dentro el rango entre 1 kg/mol a 12 000 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP se utilizan de acuerdo con ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 0.5 - 4.0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (el mismo que la fase móvil) y manteniendo durante un máximo de 3 horas a un máximo de 160 °C con una suave agitación continua antes de introducir la muestra en el instrumento de GPC.
- 10 Se midió la densidad de acuerdo con ISO 1183-187. La preparación de la muestra se realizó mediante moldeo por compresión de acuerdo con ISO 1872-2:2007.

Contenido de comonomero de PE (FTIR)

- 15 El contenido de comonomero se determinó de una manera conocida en base a una determinación por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) usando un espectrómetro IR Nicolet Magna 550 junto con software Nicolet Omnic FTIR.

- 20 A partir de las muestras se moldearon por compresión unas películas con un espesor de entre aproximadamente 220 y 250 µm. A partir de las muestras de calibración con un contenido conocido del comonomero se hicieron películas similares. Se midieron los espesores en por lo menos cinco puntos de la película. Luego se lijaron las películas para eliminar los reflejos. Las películas no se tocaron con las manos desnudas para evitar la contaminación. Para cada muestra y muestra de calibración se prepararon por lo menos dos películas. Las películas se prensaron a partir de pellets usando una prensa de película Graceby Specac a 150 °C usando un tiempo de precalentamiento de 3 + 2 minutos, 1 minuto tiempo de compresión y un tiempo de enfriamiento de entre 4 y 5 minutos. Para las muestras de muy alto peso molecular se puede prolongar el tiempo de precalentamiento o se puede aumentar la temperatura.

- 25 El contenido de comonomero se determinó a partir de la absorbancia para un número de onda de aproximadamente 1378 cm<sup>-1</sup>. El comonomero que se utilizó en las muestras de calibración fue el mismo que el comonomero presente en las muestras. El análisis se llevó a cabo usando la resolución de 2 cm<sup>-1</sup>, el número de onda abarcó el rango entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup> y el número de barridos fue de 128. Se corrieron por lo menos dos espectros para cada película.

- 30 El contenido de comonomero se determinó a partir del espectro para el rango de números de onda entre 1430 y 1100 cm<sup>-1</sup>. La absorbancia se mide como la altura del pico seleccionando las denominadas líneas de base corta o larga o ambas. La línea de base corta se dibuja a aproximadamente 1410 - 1320 cm<sup>-1</sup> a través de los puntos de mínima y la línea de base larga aproximadamente entre 1410 y 1220 cm<sup>-1</sup>. Es necesario realizar calibraciones específicamente para cada tipo de línea de base. Además, es necesario que el contenido de comonomero de la muestra desconocida se encuentre dentro del rango de los contenidos de comonomero de las muestras de calibración.

De las muestras de calibración se obtiene una línea recta de la siguiente manera:

$$C_i = k \cdot \frac{A_{1378,i}}{s_i} + b$$

donde C<sub>i</sub> es el contenido de comonomero de la muestra de calibración i

A<sub>1378,i</sub> es la absorbancia a aproximadamente 1378 cm<sup>-1</sup> de la muestra i

- 40 Si es el espesor de la película hecha con la muestra de calibración i

k es la pendiente de la línea de calibración (que se obtiene por un análisis de regresión), y

b es la ordenada al origen de la línea de calibración (que se obtiene por un análisis de regresión).

Usando los parámetros k y b que se obtienen de esa manera, el contenido de comonomero de las muestras se obtuvo de

$$C_x = k \cdot \frac{A_{1378,x}}{s_x} + b$$

donde  $C_x$  es el contenido de comonomero de la muestra desconocida

$A_{1378,x}$  es la absorbancia a aproximadamente 1378  $\text{cm}^{-1}$  de la muestra desconocida

$s_x$  es el espesor de la película hecha con la muestra desconocida

- 5  $k$  es la pendiente de la línea de calibración que se obtiene de las muestras de calibración según se expresó anteriormente,  $b$  es la ordenada al origen de la línea de calibración que se obtiene de las muestras de calibración.

El método da el contenido de comonomero como % en peso o como % en moles, dependiendo de lo que se haya utilizado en la calibración. Si se calibra correctamente, el mismo enfoque también se puede utilizar para determinar el número de grupos metilo, es decir,  $\text{CH}_3$  por cada 1000 átomos de carbono.

## 10 Análisis por ICP (Al, Mg, Ti)

El análisis elemental de un catalizador se llevó a cabo tomando una muestra sólida de masa  $M$ , enfriando sobre hielo seco. Las muestras se diluyeron hasta un volumen conocido,  $V$ , disolviendo en ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 65 %, 5 % del  $V$ ) y agua recién desionizada (desionizada) (5 % del  $V$ ). La solución se diluyó adicionalmente con agua desionizada hasta el volumen final,  $V$ , y se dejó estabilizar durante dos horas.

- 15 El análisis se corrió a la temperatura ambiente usando un Espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente Thermo Elemental iCAP 6300 (ICP-OES) que se calibró usando un blanco (una solución de  $\text{HNO}_3$  al 5 %), y estándares de 0.5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, Mg y Ti en soluciones de  $\text{HNO}_3$  al 5 %.

- 20 Inmediatamente antes del análisis, se vuelve a establecer la pendiente de la calibración usando el blanco y 100 ppm de estándar, y se toma una muestra para control de calidad (20 ppm de Al, Mg y Ti en una solución de  $\text{HNO}_3$  al 5 %, 3 % de HF en agua desionizada) para confirmar la nueva pendiente. La muestra de QC también se corre después de cada 5a muestra y al final de un conjunto de análisis previsto.

- 25 El contenido de Mg se monitoreó usando la línea a los 285.213 nm y el contenido de Ti usando la línea a los 336.121 nm. El contenido de aluminio se monitoreó mediante la línea a los 167.079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra para ICP fue de entre 0-10 ppm (calibrado solo a 100 ppm) y mediante la línea a los 396.152 nm para concentraciones de Al mayores de 10 ppm.

Los valores que se informan son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se retro-relacionan con el catalizador original dando entrada en el software a la masa original de muestra y el volumen de dilución.

## 30 Análisis mediante GC de donante y 2-EHA de catalizador libre de ftalato

Se llevó a cabo el análisis del donante de un catalizador tomando una muestra sólida de masa  $M$ , y se le agregaron aproximadamente 2 ml de diclorometano como solvente. Luego de esto, se agregó al vial aproximadamente 1 ml de agua desionizada. Por último, se agregó una masa conocida  $N$ , de nonano como estándar interno. Luego se sonicó la mezcla durante 15 min, para asegurar la completa disolución.

- 35 Después de sonicar la muestra, se la deja sedimentar en dos fases y se toma una alícuota de la fase orgánica, que luego se filtra a través de un filtro de nailon de 0.45  $\mu\text{m}$  a un vial apropiado para el cromatógrafo de gases.

- 40 El análisis se lleva a cabo en un sistema cromatógrafo de gases Perkin Elmer Auto XL que contiene a inyector con bucle divisor y detector de ionización de llama. La columna es una DB-1, de 30 m de longitud con un diámetro interior de 0.32 mm y un espesor de fase de 0.25  $\mu\text{m}$ . El sistema permanece a 40 °C durante 5 minutos antes de comenzar una rampa a 10 °C/min hasta 250 °C, el sistema se mantiene a dicha temperatura durante otros 4 minutos. De ser necesario la temperatura del pico se puede elevar a 300 °C.

Los resultados se calculan de la siguiente manera.

$$\text{Componente (\% en peso)} = \frac{A_x * F * N}{A_y * F_{std} * M} * 100$$

donde:

A<sub>x</sub> = área del componente

F = factor del componente

5 N = masa del estándar interno (nonano), mg

A<sub>y</sub> = área del estándar interno (nonano)

F<sub>std</sub> = factor del estándar interno (nonano)

M = masa de la muestra, mg

## EJEMPLOS

### 10 Ejemplo 1: Preparación del catalizador:

#### a) Preparación del compuesto alcoholato de Mg

15 Se dispusieron 35.7 ml de 2-etilhexanol (de Sigma-Aldrich) en un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador mecánico. A este alcohol se le agregaron 137.0 ml de BOMAG (Mg(Bu)<sub>1,5</sub>(Oct) o.e. una solución al 20 % en heptano), de Chemtura, dentro de los 77 minutos con agitación (proporción molar de alcohol / Mg = 1.9). Durante el agregado, los contenidos del reactor se mantuvieron por debajo de los 25 °C. Después del agregado de BOMAG, se continuó mezclando la solución de reacción a 25 °C durante otros 60 minutos. Luego se elevó la temperatura de la mezcla de reacción a 60 °C dentro de los 17 minutos y se mantuvo a dicha temperatura durante 60 minutos con agitación, en cuyo momento se completó la reacción. La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente para obtener 122 g del compuesto alcóxido de Mg como un líquido incoloro.

#### 20 b) Preparación del material catalizador soportado

25 Se dispusieron 5.9 ml de EADC (25% solución en tolueno) en un reactor de vidrio equipado con un agitador mecánico a 25°C. La velocidad de mezcla se estableció a 170 rpm. Se premezclaron 20 ml de solución de compuesto de alcóxido de magnesio preparado según se describió anteriormente, y 0.26 ml del donante 2.2-di(2-tetrahidrofuril)propano, CAS no 89686-69-1, provisto por TCI durante diez minutos a la temperatura ambiente, y esta mezcla se agregó lentamente al EADC manteniendo la temperatura de la reacción a aproximadamente 24°C. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60°C dentro de los 18 minutos y la temperatura se mantuvo a 60°C durante otros 30 minutos. Se detuvo la agitación, la mezcla de reacción se dejó sedimentar a 60 °C durante 15 minutos y el líquido se extrajo con un sifón. El soporte que se obtuvo como resultado se enfrió a la temperatura ambiente y se lavó de la siguiente manera,

#### 30 Lavado 1

Se agregaron 20 ml de heptano, se agitó durante 10 minutos, el soporte se dejó sedimentar durante 10 minutos y la capa superior de líquido se extrajo con un sifón.

#### Lavado 2

35 Se agregaron 20 ml de heptano, se agitó durante 10 minutos, el soporte se dejó sedimentar durante 19.5 horas y la capa superior de líquido se extrajo con un sifón para obtener 22.1 g del material de soporte.

Este material de soporte se utilizó en el siguiente paso de titanación.

#### Titanación del material de soporte

40 Se dispusieron 22.1 g del material de soporte sintetizado como se dijo antes en un reactor de vidrio equipado con un agitador mecánico a 25°C. La velocidad de mezcla se estableció a 170 rpm y se agregaron 0.76 ml de TiCl<sub>4</sub> al material de soporte. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60°C dentro de los 18 minutos y la

temperatura se mantuvo a 60°C durante otros 30 minutos. Se detuvo la agitación, la mezcla de reacción se dejó sedimentar a 60 °C durante 35 minutos y el líquido se extrajo con un sifón. El sólido que se obtuvo como resultado se enfrió a la temperatura ambiente y se lavó de la siguiente manera:

Lavado 1

- 5 Se agregaron 20 ml de heptano, se agitó durante 15 minutos, el material sólido se dejó sedimentar durante 30 minutos y la capa superior de líquido se extrajo con un sifón.

Lavado 2

Se agregaron 20 ml de pentano, se agitó durante 15 minutos, el material sólido se dejó sedimentar durante 30 minutos y la capa superior de líquido se extrajo con un sifón.

- 10 Por último la temperatura se aumentó hasta 60°C y el catalizador sólido se secó a dicha temperatura durante 1.5 horas bajo un flujo de nitrógeno para obtener 1.3g del catalizador como un sólido sensible al aire.

### **EJEMPLO COMPARATIVO CE1**

Material de soporte

- 15 Se dispusieron 6.2 ml de EADC (25% solución en tolueno) en un reactor de vidrio equipado con un agitador mecánico a 25°C. La velocidad de mezcla se estableció a 170 rpm. Se agregaron lentamente 20 ml de solución de alcóxido de magnesio preparado según se describió anteriormente al EADC dentro de los 10 minutos manteniendo la temperatura de la reacción a aproximadamente 22°C. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60°C dentro de los 18 minutos y la temperatura se mantuvo a 60°C durante otros 30 minutos. Se detuvo la agitación, la mezcla de reacción se dejó sedimentar a 60°C durante 15 minutos y el líquido se extrajo con un sifón. El soporte que se obtuvo como resultado se enfrió a la temperatura ambiente y se lavó de la siguiente manera:

Lavado 1

Se agregaron 20 ml de heptano, se agitó durante 10 minutos, el soporte se dejó sedimentar durante 35 minutos y la capa superior de líquido se extrajo con un sifón.

Lavado 2

- 25 Se agregaron 20 ml de heptano, se agitó durante 10 minutos, el soporte se dejó sedimentar durante 71 horas y la capa superior de líquido se extrajo con un sifón para obtener 22.5 g del material de soporte.

Este material de soporte se utilizó en el siguiente paso de titanación.

Titanación del material de soporte

- 30 Se dispusieron 22.5 g del material de soporte sintetizado como se dijo antes en un reactor de vidrio equipado con un agitador mecánico a 25°C. La velocidad de mezcla se estableció a 170 rpm y se agregaron 0.81 ml de TiCl<sub>4</sub> al material de soporte. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60°C dentro de los 17 minutos y la temperatura se mantuvo a 60°C durante otros 30 minutos. Se detuvo la agitación, la mezcla de reacción se dejó sedimentar a 60 °C durante 35 minutos y el líquido se extrajo con un sifón. El sólido que se obtuvo como resultado se enfrió a la temperatura ambiente y se lavó de la siguiente manera:

- 35 Lavado 1

Se agregaron 20 ml de heptano, se agitó durante 10 minutos, el material sólido se dejó sedimentar durante 30 minutos y la capa superior de líquido se extrajo con un sifón.

Lavado 2

- 40 Se agregaron 20 ml de pentano, se agitó durante 10 minutos, el material sólido se dejó sedimentar durante 30 minutos y la capa superior de líquido se extrajo con un sifón.

Por último la temperatura se aumentó hasta 60°C y el catalizador sólido se secó a dicha temperatura durante 1.5 horas bajo un flujo de nitrógeno para obtener 4.97 g del catalizador como un sólido sensible al aire.

**EJEMPLO COMPARATIVO CE2**

Material de soporte

5 Se dispusieron 5.9 ml de EADC (25% solución en tolueno) en un reactor de vidrio equipado con un agitador mecánico a 25°C. La velocidad de mezcla se estableció a 170 rpm. Se premezclaron 20 ml de solución de alcóxido de magnesio preparado según se describió anteriormente, y 0.23 ml de THF durante diez minutos a la temperatura ambiente, y esta mezcla se agregó lentamente al EADC dentro de los 14 minutos manteniendo la temperatura de la reacción a aproximadamente 24°C. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60°C dentro de los 18 minutos y la temperatura se mantuvo a 60°C durante otros 30 minutos. Se detuvo la agitación, la mezcla de reacción se dejó sedimentar a 60 °C durante 15 minutos y el líquido se extrajo con un sifón. El soporte que se obtuvo como resultado se enfrió a la temperatura ambiente y se lavó de la siguiente manera:

Lavado 1

Se agregaron 20 ml de heptano, se agitó durante 10 minutos, el soporte se dejó sedimentar durante 10 minutos y la capa superior de líquido se extrajo con un sifón.

Lavado 2

15 Se agregaron 20 ml de heptano, se agitó durante 10 minutos, el soporte se dejó sedimentar durante 20 horas y la capa superior de líquido se extrajo con un sifón para obtener 22 g del material de soporte.

Este material de soporte se utilizó en el siguiente paso de titanación.

Titanación del material de soporte

20 Se dispusieron 22 g del material de soporte sintetizado como se dijo antes en un reactor de vidrio equipado con un agitador mecánico a 25°C. La velocidad de mezcla se estableció a 170 rpm y se agregaron 0.76 ml de TiCl4 al material de soporte. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60°C dentro de los 18 minutos y la temperatura se mantuvo a 60°C durante otros 30 minutos. Se detuvo la agitación, la mezcla de reacción se dejó sedimentar a 60 °C durante 35 minutos y el líquido se extrajo con un sifón. El sólido que se obtuvo como resultado se enfrió a la temperatura ambiente y se lavó de la siguiente manera:

25 Lavado 1

Se agregaron 20 ml de heptano, se agitó durante 15 minutos, el material sólido se dejó sedimentar durante 30 minutos y la capa superior de líquido se extrajo con un sifón.

Lavado 2

30 Se agregaron 20 ml de pentano, se agitó durante 15 minutos, el material sólido se dejó sedimentar durante 30 minutos y la capa superior de líquido se extrajo con un sifón.

Por último la temperatura se aumentó hasta 60°C y el catalizador sólido se secó a dicha temperatura durante 2 horas bajo un flujo de nitrógeno para obtener 1.94 g del catalizador como un sólido sensible al aire.

TABLA 1:

Catalizador	Ti (% en peso)	Mg (% en peso)	Al (% en peso)	2-EHA (% en peso)
CE1	5.14	5.35	0.77	12
CE 2	4.60	7.32	0.89	7.3
Ej. 1	4.14	14.1	1.64	6.3

35 **Ejemplo 2:**

## Copolimerización de eteno-buteno

5  
10

Todas las polimerizaciones se realizaron en un reactor semicontinuo de acero inoxidable de 3L. En todos los experimentos de polimerización se utilizaron 1.25L de propano y cocatalizador de alquil aluminio (TEA). El procedimiento de la polimerización se realizó de la siguiente manera: se agregaron 1.25L de propano y la cantidad que se deseaba de hidrógeno y los contenidos del reactor se agitaron y se calentó hasta la temperatura de la corrida (85°C). Luego se introdujeron el cocatalizador y el catalizador junto con la cantidad que se deseaba de comonomero de 1-buteno y etileno. El etileno se alimentó a demanda para mantener la presión especificada durante toda la duración especificada para la corrida de polimerización (60 minutos). El reactor se mantuvo y controló a la temperatura que se deseaba para la corrida (85°C) durante toda la polimerización. Al completar la reacción, se detuvo el flujo de etileno y se venteó lentamente la presión en el reactor. Se abrió el reactor y el polímero que se obtuvo como producto se recolectó y se secó en campana durante toda la noche.

Tabla 2: Resultados de la copolimerización

Catalizador	Cantidad de catalizador (mg)	Rendimiento (g)	Actividad (kgPE/gCa t.h)	1-buteno (% en peso)	MFR21 (g/10 min)	Mw	Densidad (kg/m3)
CE 1	11.3	212	19	7.7	28	121,000	0.9169
CE 2	10.5	163	16	6.6	12	137,000	0.9175
Ej. 1	17.6	144	8	5	3	200,000	0.9172

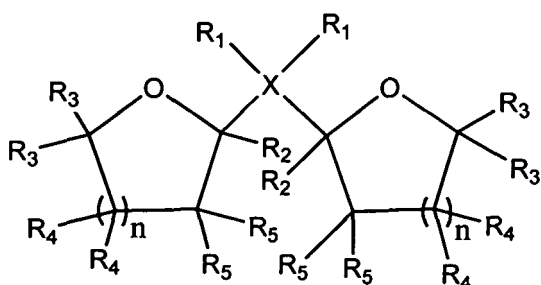
15

Como cocatalizador se utilizó TEA con Al/Ti (mol/mol) = 20, con H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> (mol/kmol) = 50, 1-buteno/C<sub>2</sub> (mol/kmol) = 750 y una concentración de etileno en el reactor del 5 % en moles.

De la tabla 2, se puede ver claramente que con el catalizador de la invención se obtiene un mayor Mw es decir un menor MFR, en comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2 en condiciones de polimerización similares.

## REIVINDICACIONES

1. Un procatalizador de Ziegler-Natta soportado para la polimerización de etileno, donde dicho procatalizador comprende
- 5 a) un metal de los Grupos 1 a 3, preferiblemente un metal del Grupo 2, más preferiblemente Mg cuyo contenido (determinado mediante análisis por ICP) se encuentra dentro el rango entre 5.0 y 22.0 % en peso, preferiblemente entre 6.0 y 20 % en peso, más preferiblemente entre 6.5 y 18 % en peso
- b) un metal del Grupo 13 o 14, preferiblemente un metal del Grupo 13, más preferiblemente Al cuyo contenido (determinado mediante análisis por ICP) se encuentra dentro el rango entre 0.1 y 5.0 % en peso, preferiblemente entre 0.2 y 4.0% en peso, más preferiblemente entre 0.3 y 3.5 % en peso
- 10 c) y un donante interno que se selecciona entre compuestos de bi-(anillo oxigenado) de fórmula (I)



X es C o Si,

Los R1 pueden ser el mismo o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo C1-C8 alquilo lineal o ramificado, o un grupo C3-C8 alquileno,

- 15 y R2 a R5 son el mismo o son diferentes y pueden ser hidrógeno, o un grupo C1-C8 alquilo lineal o ramificado, o C3-C8 alquileno,
- mediante lo cual dos o más de R1 a R5 pueden formar un anillo,
- n es el mismo para ambos anillos oxigenados y puede ser 0, 1 o 2, preferiblemente 1 o 2,
- donde los dos anillos oxigenados pueden ser, individualmente, saturados o insaturados,
- 20 o una mezcla de isómeros de los mismos,

- d) un metal de los Grupos 4 a 6, preferiblemente un metal del Grupo 4, más preferiblemente Ti cuyo contenido (determinado mediante análisis por ICP) se encuentra dentro el rango entre 1.0 y 10.0 % en peso, preferiblemente entre 1.5 y 8.5 % en peso, más preferiblemente entre 2.0 y 7.0 % en peso

- 25 2. Un procatalizador de Ziegler-Natta soportado de acuerdo con la reivindicación 1 donde en la Fórmula (I) X es C, ambos R1 son el mismo y son un C1-C4 alquilo lineal, R2 a R5 son el mismo o son diferentes y pueden ser H o un C1 a C2 alquilo, para ambos anillos oxigenados n es 1 y ambos anillos oxigenados son saturados.

3. Un procatalizador de Ziegler-Natta soportado de acuerdo con la reivindicación 1 donde en la Fórmula (I) X es C, ambos R1 son el mismo y son metilo, hasta cuatro de los residuos R2 a R5 son metilo y los residuos restantes son H, para ambos anillos oxigenados n es 1 y ambos anillos oxigenados son saturados.

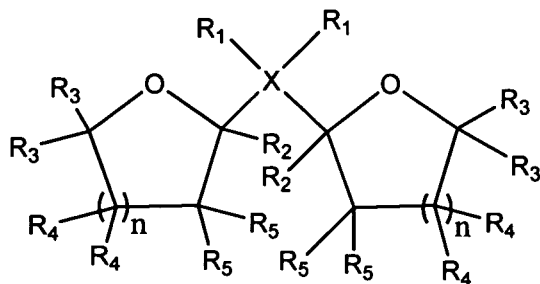
- 30 4. Un proceso para preparar un procatalizador soportado de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende depositar

a) un compuesto de metal de los Grupos 1 a 3, preferiblemente un compuesto de metal del Grupo 2 y más preferiblemente un compuesto de magnesio de fórmula  $Mg(OR_7)_2-n(R_6)_n$  (II), donde cada uno de R7 y R6 es independientemente un grupo C1-C20 alquilo que opcionalmente puede estar sustituido con halógeno y  $0 < n < 2$

b) un compuesto de metal del Grupo 13 o 14, preferiblemente un compuesto de metal del Grupo 13 y más preferiblemente un compuesto de Al con la fórmula  $\text{Al}(\text{alquilo})_x\text{X}^{3-x}$  (III), donde el alquilo es un grupo alquilo con entre 1 y 12, X es halógeno y 0

$\leq x \leq 3$ ,

5 c) un donante interno que se selecciona entre compuestos de bi-(anillo oxigenado) de fórmula (I)



X es C o Si,

Los R1 pueden ser el mismo o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo C1-C8 alquilo lineal o ramificado, o un grupo C3-C8 alquileno,

10 y R3 a R5 son el mismo o son diferentes y pueden ser hidrógeno, o un grupo C1-C8 alquilo lineal o ramificado, o C3-C8 alquileno,

mediante lo cual dos o más de R1 a R5 pueden formar un anillo,

n es el mismo para ambos anillos oxigenados y puede ser 0, 1 o 2, preferiblemente 1 o 2,

donde los dos anillos oxigenados pueden ser, individualmente, saturados o insaturados, y

15 d) un compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6, preferiblemente un compuesto de metal de transición del Grupo 4 y más preferiblemente un compuesto de titanio que contiene halógeno de la fórmula  $\text{XyTi}(\text{OR}_8)_4-y$  (IV), donde R8 es un grupo C2-C20 alquilo, X es halógeno e y es 1, 2, 3 o 4

sobre un soporte inorgánico particulado.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, donde el soporte inorgánico es sílice o cloruro de magnesio.

20 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, donde el procatalizador se prepara mediante el siguiente procedimiento

- en primer lugar, poner en contacto el soporte inorgánico con el compuesto de Al con la fórmula  $\text{Al}(\text{alquilo})_x\text{X}^{3-x}$  (III), donde el alquilo es un grupo alquilo con entre 1 y 12, X es halógeno y  $0 < x < 3$  para dar un primer producto de la reacción;

25 - luego poner en contacto el primer producto de la reacción con un compuesto de magnesio de fórmula  $\text{Mg}(\text{OR}_7)_2-n(\text{R}_6)_n$  (II), donde cada uno de R7 y R6 es independientemente un grupo C1-C20 alquilo que opcionalmente puede estar sustituido con halógeno y  $0 < n < 2$  para dar un segundo producto de la reacción;

- poner en contacto el segundo producto de la reacción con el compuesto de titanio que contiene halógeno de la fórmula  $\text{XyTi}(\text{OR}_8)_4-y$  (IV), donde R8 es un grupo C2-C20 alquilo, X es halógeno e y es 1, 2, 3 o 4,

30 mediante lo cual el compuesto de magnesio de fórmula  $\text{Mg}(\text{OR}_7)_2-n(\text{R}_6)_n$  (II) primero se pone en contacto con el donante interno de la fórmula (I) o una mezcla de isómeros del mismo antes de ponerlo en contacto con el primer producto de la reacción.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, donde el procatalizador se prepara mediante el siguiente procedimiento



- poner en contacto el soporte inorgánico con el compuesto de Al con la fórmula  $\text{Al}(\text{alquilo})_x\text{X}_{3-x}$  (III), donde el alquilo es un grupo alquilo con entre 1 y 12, X es halógeno y  $0 < x < 3$  y el compuesto de magnesio de fórmula  $\text{Mg}(\text{OR}_7)_2\text{-n}(\text{R}_6)_n$  (II), donde cada uno de R7 y R6 es independientemente un grupo C1-C20 alquilo que opcionalmente puede estar sustituido con halógeno y  $0 < n < 2$  en cualquier orden para formar un primer intermediario sólido
- 5 - y poner en contacto el primer intermediario sólido con el donante interno de la fórmula (I) o ya sea una mezcla de isómeros del mismo y después de eso con el compuesto de titanio que contiene halógeno de la fórmula  $\text{X}_y\text{Ti}(\text{OR}_8)_4\text{-y}$  (IV), donde R8 es un grupo C2-C20 alquilo, X es halógeno e y es 1, 2, 3 o 4,
- o poner en contacto ya sea el primer intermediario sólido con el compuesto de titanio que contiene halógeno de la fórmula  $\text{X}_y\text{Ti}(\text{OR}_8)_4\text{-y}$  (IV), donde R8 es un grupo C2-C20 alquilo, X es halógeno e y es 1, 2, 3 o 4, y luego con el donante interno de la fórmula (I) o una mezcla de isómeros del mismo.
- 10 8. Un proceso para preparar un procatalizador soportado de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende los siguientes pasos
- 1.) preparar un complejo sólido de magnesio y aluminio que contiene magnesio, halógeno, aluminio y un donante interno de la fórmula (I) o una mezcla de isómeros de los mismos mediante el siguiente procedimiento:
- 15 (a1) agregar a una solución de un compuesto de magnesio de la fórmula (II):
- $\text{Mg}(\text{OR}_7)_2\text{-n}(\text{R}_6)_n$ , donde cada R6 y R7 representa independientemente un grupo C1-C20 alquilo y  $0 \leq n < 2$ , un donante interno de fórmula (I) o una mezcla de isómeros del mismo y
- (a2) poner en contacto la solución de (a1) con una solución de un compuesto de fórmula (III):
- $\text{Al}(\text{alquilo})_x\text{X}_3\text{-x}$ , donde cada alquilo representa independientemente un alquilo de entre 1 y 6 átomos de carbono; X es independientemente un halógeno;  $0 \leq x < 3$ ,
- 20 (a3) separar el producto de reacción solidificado de la mezcla de reacción y opcionalmente lavar el producto con una solución de lavado entre una vez y 4 veces, preferiblemente hasta tres veces,
- 2) después de eso tratar dicho complejo sólido de magnesio y aluminio con un compuesto de titanio que contiene halógeno de la fórmula  $\text{X}_y\text{Ti}(\text{OR}_8)_4\text{-y}$  (IV), donde R8 es un grupo C2-C20 alquilo, X es halógeno e y es 1, 2, 3 o 4, y
- 25 3) opcionalmente llevar a cabo entre 1 y 4 pasos de lavado y recuperar el procatalizador soportado.
9. Un proceso para preparar un procatalizador soportado de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende los siguientes pasos
- 1.) preparar un complejo sólido de magnesio y aluminio que contiene magnesio, halógeno, aluminio y un donante interno de la fórmula (I) o una mezcla de isómeros de los mismos mediante el siguiente procedimiento:
- 30 (b1) agregar a una solución de un compuesto de magnesio de la fórmula (II):
- $\text{Mg}(\text{OR}_7)_2\text{-n}(\text{R}_6)_n$ , donde cada R6 y R7 representa independientemente un grupo C1-C20 alquilo y  $0 \leq n < 2$ , una solución de un compuesto de fórmula (III):
- $\text{Al}(\text{alquilo})_x\text{X}_3\text{-x}$ , donde cada alquilo representa independientemente un alquilo de entre 1 y 6 átomos de carbono; X es independientemente un halógeno;  $0 < x < 3$ ,
- 35 (b2) separar el producto de reacción solidificado de la mezcla de reacción y opcionalmente lavar el producto con una solución de lavado entre una vez y 4 veces, preferiblemente hasta tres veces,
- mediante lo cual el donante interno o bien primero se premezcla con la solución del compuesto de fórmula (III) o se agrega después de poner en contacto la solución de un compuesto de magnesio de la fórmula (II) con la solución de un compuesto de fórmula (III).
- 40 10. Un sistema catalizador que comprende un procatalizador soportado de acuerdo con la reivindicación 1 y un cocatalizador que opcionalmente se selecciona entre compuestos alquil aluminio halogenados de la fórmula (V) (C1-C4-alquil)p-Al-X3-p, donde X es cloro, bromo, yodo o flúor y p es 1, 2 o 3.

11. El uso del catalizador según se define en la reivindicación 10 para polimerizar etileno opcionalmente con comonómeros C3 a C20.

12. Un proceso para producir homo- o copolímeros de etileno, donde dicho proceso comprende los siguientes pasos:

- 5 (a) introducir el procatalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en un reactor de polimerización,
- (b) introducir un cocatalizador capaz de activar dicho procatalizador en el reactor de polimerización,
- (c) introducir etileno, opcionalmente C3-C20  $\alpha$ -olefinas y opcionalmente hidrógeno en el reactor de polimerización
- (d) mantener dicho reactor de polimerización en unas condiciones tales que permitan producir un homo- o copolímero de etileno.