

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 489**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 10/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2004 PCT/EP2004/012746**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2005 WO05047343**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2004 E 04797792 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 1682587**

54 Título: **Componente de catalizador sólido mejorado**

30 Prioridad:

**14.11.2003 IT MI20032206**

**10.09.2004 IT MI20041722**

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

**05.03.2018**

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)**

**Piazza Boldrini 1**

**20097 San Donato Milanese (MI) , IT**

72 Inventor/es:

**CONTI, GIUSEPPE;**

**ADESSO, CORRADO;**

**MENCONI, FRANCESCO y**

**MASI, FRANCESCO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 657 489 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**

Componente de catalizador sólido mejorado

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un componente sólido mejorado de catalizador para la (co)polimerización de etileno.

5 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un componente sólido de catalizador basado en titanio, magnesio y cloro, que posiblemente también comprende un sólido inerte, adecuado para efectuar procedimientos de polimerización y copolimerización de etileno, en especial en fase gas, para obtener polietilenos lineales, preferiblemente que tienen de baja a ultra baja densidad.

10 Como es conocido, los polietilenos lineales de baja densidad (también denominados LLDPE) forman un grupo de polímeros termoplásticos ampliamente usados en numerosas aplicaciones prácticas, debido a su buena combinación de propiedades reológicas, mecánicas y térmicas que los hacen adecuados para procesado en estado fundido para la fabricación de hojas y películas mono- y multicapa que tienen buena facilidad de soldado, resistencia al desgarro y a la perforación, flexibilidad y transparencia.

15 Estos polietilenos consisten en copolímeros de etileno con cantidades que varían de 0,1 a 20% en moles de uno o más monómeros (comonómeros) seleccionados de alfa-olefinas primarias que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, que a veces también contienen propileno en cantidades mucho menores con respecto a dichas alfa-olefinas. Estos se obtienen por medio de variantes seleccionadas de forma exacta de procedimientos de polimerización de Ziegler-Natta, mediante la polimerización de etileno en una mezcla con cantidades adecuadas de los comonómeros deseados, de modo que, basándose en las relaciones de reactividad relativas y otros factores que dependen de las características del catalizador y condiciones de procedimiento, se inserta una determinada cantidad de las alfa-olefinas anteriores en la cadena formada por las unidades monoméricas de etileno. Basándose en la cantidad y tipo de comonómero insertado y su distribución, que a menudo es totalmente estadística, se obtienen LLDPE con diferentes propiedades.

20 Métodos y otros detalles de lo que se especifica antes pueden encontrarse fácilmente en la gran cantidad de publicaciones sobre la materia, entre las cuales, puede citarse, por ejemplo, el tratado "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons Ed, Segunda Edición (1986), volumen 6, páginas 429-453.

25 Los catalizadores de Ziegler-Natta adecuados para formar copolímeros de etileno sustancialmente lineales, que tienen un peso molecular alto, consisten generalmente en un componente sólido, que comprende un compuesto de los elementos del grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica, preferiblemente titanio, vanadio o cromo, en contacto con un alquil aluminio o un cloruro de alquil aluminio. Se han propuesto numerosas variaciones y alternativas, entre las cuales la introducción de un soporte de catalizador activo, que consiste en dicloruro de magnesio con una morfología compleja, es particularmente importante.

30 El documento US 3.642.746, por ejemplo, describe un componente sólido de catalizador obtenido por contacto de un compuesto de metal de transición con cloruro de magnesio tratado con un donante de electrones. Según la patente de Estados Unidos 4.421.674 se obtiene un componente sólido de catalizador por contacto de un compuesto de metal de transición con un producto secado por pulverización de una solución de cloruro de magnesio en etanol.

35 Según la patente UK 1.401.708, se obtiene un componente sólido de catalizador por interacción de un haluro de magnesio, un compuesto de metal de transición no halogenado y un haluro de aluminio. Las patentes de Estados Unidos 3.901.863 y 4.292.200 describen componentes sólidos de catalizador obtenidos poniendo en contacto entre sí un compuesto de magnesio no halogenado, un compuesto de metal de transición no halogenado y un haluro de aluminio. El producto así obtenido es un cloruro mixto cuya estructura cristalina tiene imperfecciones de red que son adecuadas como centros activos de polimerización de etileno y alfa-olefinas.

40 La patente de Estados Unidos 4.843.049 y la solicitud de patente europea EP-243.327, describen un componente sólido de catalizador que contiene titanio, magnesio, aluminio, cloro y grupos alcoxilo, muy activo en procedimientos de (co)polimerización de etileno, llevados a cabo a baja presión y temperatura, mediante la técnica de suspensión y, respectivamente, a alta presión y temperatura, en recipientes o reactores tubulares. Estos componentes sólidos se obtienen generalmente mediante secado por pulverización de una solución etanólica de cloruro de magnesio para obtener un soporte activo que reacciona secuencialmente con un tetra-alcóxido de titanio o con tetracloruro de titanio y cloruro de alquil aluminio, respectivamente.

45 El artículo publicado en "Polymer" vol. 34(16), 1993, páginas 3514-3519, muestra el efecto de la adición de ciertas cantidades de compuestos próticos al co-catalizador, que consisten en un trialquil aluminio, en la formación de catalizadores de polimerización sólidos basados en Ti y Hf soportados sobre cloruro de magnesio. Por lo general se observa una disminución en la actividad junto con un aumento en el peso molecular del polímero obtenido.

50 También se conocen en la técnica catalizadores, en los cuales el compuesto de metal de transición está fijado a un vehículo sólido, de naturaleza orgánica o inorgánica, opcionalmente tratados física y/o químicamente de modo que se obtiene una morfología adecuada. Ejemplos de estos vehículos sólidos son compuestos oxigenados de metales

bivalentes (tales como óxidos, sales inorgánicas oxigenadas y carboxiladas), o hidroxí cloruros o cloruros de metales bivalentes, especialmente cloruro de magnesio.

Componentes sólidos de catalizador obtenidos activando un complejo que contiene magnesio, titanio, halógeno, grupos alcoxilo y un donante de electrones, con un haluro de aluminio, se conocen particularmente en la técnica.

5 Este tipo de complejos puede depositarse sobre un soporte, especialmente un soporte poroso y activarse a continuación para dar componentes sólidos de catalizador que son particularmente adecuados para la polimerización o copolimerización de etileno en fase gaseosa. Para esta técnica conocida, se hará referencia a lo que se describe e ilustra en las patentes US 4.293.673, US 4.302.565, US 4.302.566, US 4.303.771, US 4.354.009, US 4.359.561, US 4.370.456, US 4.379.758, US 4.383.095 y US 5.290.745.

10 El patente US 6.200.923 (Garoff et al.) se refiere a una composición que contiene magnesio, titanio, un halógeno y un éster de ácido carboxílico y un procedimiento para su preparación, que es activo en la polimerización, por ejemplo, de etileno, propileno y otras alfa-olefinas. La composición es soluble al menos en un tetrahaluro de titanio líquido y/o una sustancia orgánica y tiene composición química  $(MgX^3_2)_xTiX^4_4(R(COOR')_n)_y$ , donde  $X^3$  es un halógeno;  $X^4$  es un halógeno;  $R(COOR')_n$  es un éster de ácido carboxílico que contiene 8-n átomos de carbono, siendo R un grupo hidrocarbonado  $C_1-C_{34}$  n-valente sustituido o no sustituido, siendo R' un grupo alquilo  $C_1-C_{20}$  y siendo n un número entre 1 y 4; x está entre 0,5 y 4,0; e y está entre 0,8/n y 2,4/n.

Incluso si estos procedimientos y catalizadores permiten obtener polietilenos en forma granular con una buena productividad industrial, gracias a la polimerización llevada a cabo en fase gas, estos han demostrado no ser totalmente satisfactorios en lo que se refiere a las características reológicas del material en partículas, debido a la presencia de productos finos, la friabilidad de los gránulos y una cierta pegajosidad residual, que tiende a producir áreas de aglomeración. Sería deseable, por otro lado, mejorar adicionalmente la productividad de estos procedimientos, en términos de cantidad de polímero obtenida por unidad de peso de catalizador.

Un problema adicional que se deriva de la pegajosidad residual de determinados polietilenos, en especial de los polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE), que se ha observado, se refiere al transporte, almacenamiento y posterior procesado de estos materiales tanto en forma granular, debido a la posible formación de bloques o aglomerados, como en forma de películas, debido a la dificultad de separar y desenrollar las bobinas de película.

Se encuentran inconvenientes particularmente graves cuando los anteriores procedimientos en fase gas se usan para la producción de polietilenos lineales que tienen una densidad igual o menor de 0,915 g/ml, especialmente entre 0,900 y 0,912 g/ml, que se usan ampliamente en el área de películas. En este caso, de hecho, no solo hay un aumento en los problemas relacionados con la pegajosidad residual del granulado, que tiende a que se deforme o aglomere, haciendo el transporte, almacenamiento y posteriores operaciones de procesado del material difíciles debido a la posible formación de aglomerados, o como resultado de la dificultad de separar y desenrollar las bobinas de película, sino que la propia etapa de polimerización se lleva a cabo con una cierta dificultad, y casi es impracticable a escala industrial por debajo de una densidad de 0,910, debido al aumento de peso del lecho fluido, hasta su posible colapso. Por esta razón, la producción de LLDPE que tiene una densidad menor de 0,915 (también conocido como VLDPE) todavía se consigue con procedimientos en suspensión, solución o alta presión, en los que, sin embargo, todavía hay inconvenientes relacionados con el uso de un medio líquido que actúa como diluyente.

Un procedimiento y catalizador capaces de producir polietilenos dentro de un intervalo de densidad de baja a muy baja, que tengan tales características para permitir que se adopte el método en fase gas, representarían indudablemente una mejora considerable. Sería también muy deseable conseguir una alta productividad del procedimiento, para aumentar los volúmenes de producto y reducir la cantidad de impurezas residuales del catalizador.

Se ha encontrado ahora que es posible obtener componentes sólidos de catalizador Ziegler-Natta en un soporte preparado a partir de cloruro de magnesio solubilizado en un compuesto polar, por medio de un procedimiento sencillo y conveniente que permite obtener catalizadores con actividad catalítica y selectividad mejoradas para proporcionar un copolímero de etileno que tiene excelentes propiedades reológicas y mecánicas y una pegajosidad residual extremadamente reducida, incluso después de largos períodos de almacenamiento a temperaturas de hasta 50°C. En particular, se ha encontrado que se obtiene una pegajosidad significativamente menor para polietilenos lineales que tienen densidad igual o menor de 0,950 g/ml, y además, la obtención de los polietilenos con densidades tan bajas como de 0,900 a 0,915 g/ml ha sido posible mediante un procedimiento en fase gas.

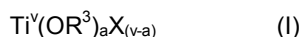
De acuerdo con esto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un componente sólido de catalizador para la (co)polimerización de etileno, que comprende titanio, magnesio, cloro, un compuesto prótico organo-oxigenado  $D_p$  y un compuesto aprótico neutro donante de electrones D, en los siguientes intervalos molares:

55  $Mg/Ti = 1,0-50;$   $D/Ti = 1,0-15;$

$Cl/Ti = 6,0-100;$   $D_p/D = 0,05-3,$

donde el titanio está en estado de oxidación +3, que comprende las siguientes etapas en sucesión:

- (a) formación de una mezcla y disolución, en un compuesto aprótico donante de electrones D, de un cloruro de magnesio y un compuesto de titanio que tiene la fórmula (I):



donde cada  $\text{R}^3$  representa un radical hidrocarbilo o acilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono;

5 cada X está seleccionado de cloro, bromo o yodo;

v es 3, y representa el estado de oxidación del titanio,

a es un número que varía de 0 a v,

con una relación molar entre magnesio y titanio que varía de 1/1 a 50/1;

- 10 (b) separación parcial del compuesto D de dicha mezcla preparada en la etapa (a) hasta que se obtiene un residuo, sólido a temperatura ambiente, donde la relación D/Ti varía de 1,5 a 40,

(c) formación de una suspensión de dicho residuo sólido en un medio hidrocarbonado líquido,

- 15 (d) adición a dicha suspensión de un  $\text{D}_p$  prótico organo-oxigenado, en una cantidad tal que la relación molar  $\text{D}_p/\text{D}$  varía de 0,1 a 1,2, preferiblemente de 0,2 a 1,2, y mantener la mezcla hasta que se forma el componente sólido de catalizador deseado, donde dicha etapa (d) se lleva a cabo calentando la mezcla hasta una temperatura que varía de 40 a 100°C, durante un período de tiempo que varía de 5 minutos a 5 horas.

De acuerdo con una forma de realización preferida, también se añade un sólido inerte I a la solución en (a), en una forma granular adecuada, que tiene la función de soporte y/o favorecer la producción de la morfología deseada en el componente sólido de la presente invención.

20 El componente sólido obtenido de acuerdo con el procedimiento de la presente invención permite obtener catalizadores, con una actividad extremadamente alta, pero por encima de todo selectividad hacia la formación de polímeros y copolímeros de etileno con una morfología, distribución de peso molecular y el posible comonomero en la cadena que dan lugar al complejo en una combinación de propiedades altamente deseables tales como: excelente reología, con una sensibilidad a la cizalla de acuerdo con la norma ASTM D1238-01, al menos mayor de 20, y preferiblemente que varía de 25 a 40; una alta resistencia mecánica, resistencia al desgarro, resistencia a la tracción, resistencia a la perforación; una baja pegajosidad residual de la película. Con este propósito, dicho componente sólido debe someterse a un procedimiento de activación por contacto y reacción con compuestos de alquil aluminio, en una o más etapas, antes de permitir la formación del catalizador de polimerización deseado.

25 Como es habitual, de acuerdo con la presente solicitud de patente, toda referencia a elementos, radicales, sustituyentes, compuestos o partes de los mismos, incluidas en un grupo, también comprende referencia a cualquier mezcla de elementos del grupo entre sí.

30 Dicho componente sólido se caracteriza preferiblemente por los siguientes intervalos de relación molar entre los constituyentes:

$$\text{Mg/Ti} = 1,5-10; \quad \text{D/Ti} = 3,0-8,0;$$

$$\text{Cl/Ti} = 10-25; \quad \text{D}_p/\text{D} = 0,1-2,0.$$

35 Incluso más preferiblemente, dichas relaciones  $\text{D}_p/\text{D}$  varían de 0,2 a 1,0.

El titanio está presente en el componente sólido en estado de oxidación +3.

40 De acuerdo con una forma de realización preferida, de 10 a 90%, preferiblemente de 20 a 70% en peso del componente sólido puede consistir en dicho sólido inerte I, siendo el porcentaje restante la parte catalíticamente activa. El sólido inerte puede incluirse convenientemente en el componente sólido, introduciendo el mismo, en proporciones deseadas, durante la etapa (a) de dicho método de preparación.

45 El compuesto aprótico donante de electrones D puede ser cualquier compuesto orgánico, líquido bajo condiciones de procedimiento de la etapa (a), que tenga una capacidad de coordinación debido a la presencia de un heteroátomo seleccionado de compuestos no metálicos de los grupos 15 y 16, preferiblemente un compuesto orgánico que tenga de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 10, más preferiblemente que contenga al menos un átomo de oxígeno unido a un átomo de carbono. Compuestos D son aquellos que pertenecen a los grupos de cetonas, éteres, ésteres, aminas, amidas, tioésteres y xantanos, alifáticos o aromáticos, lineales o cíclicos. Se prefieren éteres, cetonas y ésteres, especialmente los éteres cíclicos. Ejemplos típicos son dibutil éter, dihexil éter, metiletil cetona, diisobutil cetona, tetrahidrofurano, dioxano, acetato de etilo, butirolactona o una mezcla de los mismos.

50 El compuesto prótico organo-oxigenado  $\text{D}_p$ , de acuerdo con la presente invención, es un compuesto capaz de liberar

un protón ácido bajo condiciones de basicidad de media a alta, por ejemplo, un compuesto con  $pK_a \leq 16$ .  $D_p$  está seleccionado preferiblemente de compuestos que tienen la siguiente fórmula (II):



donde:

5 R es un radical alifático, cicloalifático o aromático, opcionalmente fluorado, que contiene de 1 a 30 átomos de carbono,

A está seleccionado de grupos divalentes que tienen la fórmula  $CR^1R^2$ , CO, SCO y SO, preferiblemente CO o  $CR^1R^2$ , donde cada  $R^1$  y  $R^2$  es independientemente hidrógeno o un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente CO

10 m es 0 o 1.

En particular dicho  $D_p$  está seleccionado de alcoholes y ácidos orgánicos, alifáticos o aromáticos, preferiblemente alifáticos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono. Ejemplos típicos de compuestos adecuados para el propósito son: alcohol etílico, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol isobutílico, alcohol amílico, alcohol bencílico, fenol, alcohol fenil butílico, alcohol decílico, alcohol neopentílico, alcohol ciclohexílico, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dietilenglicol monometil éter, ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico, ácido hexanoico, ácido 2-etil hexanoico, ácido versático (mezcla de ácidos), ácido fenil butírico, ácido adípico, éster monometílico del ácido succínico, o mezclas de los mismos.

El procedimiento para la preparación de dicho componente sólido de catalizador comprende una primera etapa (a) en la que una mezcla del compuesto de titanio que tiene la fórmula (I) y dicloruro de magnesio se prepara en un líquido que comprende el compuesto donante de electrones D. La relación atómica entre magnesio y titanio es sustancialmente la misma que la del componente sólido deseado, es decir, varía de 1,0 a 50. El compuesto donante D es introducido en la mezcla en cantidades que son al menos suficientes para disolver la mayoría de los compuestos anteriores durante la etapa (a). Por lo general es preferible que al menos 50% de dichos compuestos se disuelvan, más preferiblemente al menos 80%, e incluso es más preferible que toda la cantidad de cloruro de magnesio quede en solución. Se usan preferiblemente relaciones molares de D/Ti que varían de 5 a 100, más preferiblemente de 10 a 50.

El compuesto de titanio que tiene la fórmula (I) usado para obtener el presente componente sólido de catalizador está seleccionado adecuadamente de modo que sea al menos parcialmente soluble en el compuesto donante de electrones D en las condiciones de procedimiento adoptadas en la etapa (a). El grupo  $R^3$  está seleccionado preferiblemente de grupos alquilo o acilo que tienen de 2 a 15, más preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono. X es preferiblemente cloro. Compuestos de titanio adecuados son cloruros y bromuros, por ejemplo,  $TiCl_3$ , y alcoholatos o carboxilatos de titanio.

Tricloruro de titanio es un compuesto sólido menos soluble en los compuestos donantes D, con respecto a  $TiCl_4$ , aunque se ha encontrado que aún es adecuado para la formación del componente sólido deseado, incluso si no está totalmente disuelto en la etapa (a).

El cloruro de magnesio introducido en la etapa (a) puede estar en cualquier forma cristalina, amorfa o mixta. Se usa preferiblemente cloruro de magnesio anhidro. Puede obtenerse  $MgCl_2$  amorfo o semiamorfo con diferentes métodos conocidos, por ejemplo, mediante secado por pulverización de soluciones en un alcohol, por ejemplo, alcohol etílico o butílico. El cloruro de magnesio así obtenido puede contener una cantidad residual de alcohol, normalmente menos del 5% en peso, y es más rápidamente soluble en el donante D.

De acuerdo con una forma de realización particular, el cloruro de magnesio introducido en la etapa (a) puede formarse al menos parcialmente *in situ* en la misma etapa (a), mediante la reacción de magnesio metálico con un compuesto de titanio +4, preferiblemente tetracloruro de titanio, que se reduce correspondientemente a  $Ti^{+3}$ . En este caso, la mezcla de reacción se filtra preferiblemente antes de que se complete la adición de los constituyentes en la etapa (a). Una técnica de este tipo se describe, por ejemplo, en la anterior patente US 5.290.745.

El orden de adición de los componentes en la preparación de la mezcla de la etapa (a) no es relevante. Ambos, compuesto de Ti y  $MgCl_2$  pueden introducirse opcionalmente en la mezcla en forma de una solución en un compuesto D adecuado, que también puede no ser el mismo. El compuesto donante D puede, si fuera necesario, mezclarse también con un líquido inerte diferente, tal como, por ejemplo, un compuesto hidrocarbonado aromático, normalmente en una relación en volumen de hasta 1/1.

La etapa (a) comprende convenientemente mantener la mezcla formada antes a una temperatura que varía de temperatura ambiente hasta la temperatura de ebullición del compuesto donante D, típicamente de 50 a 120°C, durante un tiempo que varía de unos pocos minutos a 24 horas, con el fin de disolver la máxima cantidad posible de dichos compuestos de Ti y Mg.

De acuerdo con un aspecto particularmente preferido de la presente invención, la mezcla obtenida al final de la etapa (a) puede comprender también, en suspensión, una cantidad de sólido inerte I en forma granular, que puede tener diversas funciones tales como, por ejemplo, mejorar las propiedades mecánicas del gránulo de catalizador, soportar el sólido catalítico con el fin de aumentar la superficie catalítica disponible de forma efectiva, o puede actuar como agente espesante en la posterior etapa (b) para la preparación del sólido catalítico. Sólidos inertes adecuados para este propósito son determinados polímeros en forma de gránulo o de polvo tales como poliestireno o poliéster, posiblemente modificados de acuerdo con la técnica conocida. Se usan preferiblemente sólidos inorgánicos tales como sílice natural o de síntesis, en sus diversas variedades, también disponibles comercialmente, óxido de titanio, silico-aluminatos, carbonato de calcio, cloruro de magnesio (en una forma sustancialmente insoluble) o una combinación de los mismos. Dichos sólidos inertes I están preferiblemente en forma granular con dimensiones de gránulo promedio que varían de 10  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ , y una estrecha distribución de tamaño. Una sílice típicamente adecuada para el propósito es sílice microesferoidal (tamaño 20-100  $\mu\text{m}$ ) que tiene una superficie específica por BET que varía de 150 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , una porosidad total igual o mayor de 80% y un radio de poro promedio de 50 a 200 Å.

La cantidad de sólido inerte añadida a la mezcla en (a) se selecciona normalmente por expertos normales basándose en la función del sólido inerte en el catalizador o en su preparación. Tales cantidades se usan convenientemente para obtener al final de la preparación un contenido de producto inerte que varía de 10 a 90%, preferiblemente de 20 a 70%, en peso con respecto al peso total del componente sólido. En particular, si el sólido inerte es introducido principalmente como un agente espesante, se prefieren tales cantidades para obtener un contenido final de producto inerte de 25 a 50% en peso. Si el sólido inerte se usa principalmente como soporte, la cantidad del producto final varía preferiblemente de 40 a 60% en peso.

El procedimiento para introducir el sólido inerte I en la mezcla de la etapa (a) no es crítico. El sólido puede añadirse al donante D antes del resto de compuestos, o después de su disolución y posible filtración de la solución. En una forma de realización preferida, el sólido inerte, particularmente sílice, se pone en suspensión en una parte del compuesto D y opcionalmente se calienta durante unos pocos minutos bajo agitación, antes de añadirse a la mezcla que contiene los compuestos de Ti y Mg y el resto de cantidad de D.

Al final de la etapa (a), la mezcla obtenida se separa en la etapa (b) de la mayoría del compuesto donante de electrones D, hasta que se obtiene la relación molar D/Ti deseada, por medio de cualquiera de las procedimientos técnicos adecuados de la técnica para este propósito, por ejemplo, por precipitación mediante la adición de un exceso de un compuesto hidrocarbonado, tal como hexano o heptano, o por evaporación. Se obtiene al final un residuo, bien sólido o con una consistencia pastosa.

Para este propósito puede usarse cualquiera de las técnicas conocidas, tales como evaporación súbita, destilación, evaporación en corriente, secado por pulverización, siendo el último el preferido. En una forma de realización, la evaporación por medio de secado por pulverización comprende calentar la mezcla (solución o suspensión) hasta una temperatura próxima a la temperatura de ebullición y hacer pasar la misma a través de una boquilla en una cámara que opera por debajo de presión atmosférica, o en la que se hace circular un gas inerte. De este modo, se obtienen gránulos, que tienen el tamaño deseado, generalmente con un diámetro que varía de 10 a 200  $\mu\text{m}$ .

En el sólido obtenido al final de dicha etapa (b), esencialmente todo el titanio está adsorbido y físicamente dispersado sobre el cloruro de magnesio.

En la posterior etapa (c), el residuo de la etapa (b) se añade a un líquido inerte en el que la parte sólida es esencialmente insoluble. Líquidos inertes adecuados son generalmente compuestos hidrocarbonados, opcionalmente halogenados, por ejemplo, fluorados, en particular hidrocarburos alifáticos, cíclicos o lineales tales como hexeno, ciclohexano, heptano, decano.

Si se ha introducido un líquido inerte en la etapa (a), este puede evaporarse junto con el compuesto D, o, especialmente, si tiene una temperatura de ebullición mayor que D, puede quedar parcialmente en la mezcla con el residuo sólido, formando así directamente la suspensión obtenida al final de la etapa (c). La cantidad de líquido en la etapa (c) no es crítica pero la relación sólido/líquido puede variar convenientemente de 10 a 100 g/l.

Se ha encontrado que el compuesto donante D queda unido de forma estable al residuo sólido anterior, bajo condiciones normales de temperatura, y no se elimina en cantidades significativas lavando con un líquido inerte tal como el usado para la suspensión en la etapa (c).

De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, el residuo sólido obtenido en la etapa (b) anterior, o también la suspensión en el líquido inerte de la etapa (c), puede obtenerse como se describe en las patentes US 4.302.566, US 4.354.009 o US 5.290.745, en particular en relación con la preparación del denominado "precursor".

Por consiguiente, el componente sólido de catalizador para la (co)polimerización de etileno, que comprende titanio, magnesio, cloro y compuesto prótico organo-oxigenado  $D_p$ , y un compuesto aprótico neutro donante de electrones D, en los siguientes intervalos de relación molar:

$$\text{Mg/Ti} = 1,0-50; \quad \text{D/Ti} = 1,0-15;$$

Cl/Ti = 6,0-100;  $D_p/D = 0,05-3$ ,

donde el titanio está en estado de oxidación +3, también puede obtenerse modificando de acuerdo con dicha etapa (d) o dichas etapas (c) y (d) en sucesión, un precursor de catalizador, que comprende titanio, magnesio, cloro, un compuesto aprótico donante de electrones D y opcionalmente un compuesto sólido inerte I, en el que los constituyentes están en las siguientes relaciones molares:

Mg/Ti = 1-50;  $D/Ti = 2,0-20$ ;  $Cl/Ti = 6-100$ ;

preferiblemente

Mg/Ti = 1,5-10;  $D/Ti = 4,0-12$ ;  $Cl/Ti = 10-30$ ;

y dicho sólido inerte I está en una cantidad que varía de 0 a 95%, preferiblemente de 20 a 60% en peso con respecto al peso total del precursor.

En la etapa (d) del procedimiento de acuerdo con la presente invención, un compuesto aprótico  $D_p$  que contiene al menos un átomo de hidrógeno con características débilmente ácidas, como se define antes, se añade a la suspensión obtenida de acuerdo con dicha etapa (c). Dicho compuesto  $D_p$  se añade en una cantidad tal que la relación molar con el compuesto donante de electrones varía de 0,1 a 1,2, preferiblemente de 0,2 a 1,2, incluso más preferiblemente de 0,3 a 0,7.

El compuesto prótico organo-oxigenado  $D_p$  reacciona con el sólido presente en la suspensión sustituyendo parcialmente el donante D hasta que se alcanza el equilibrio, es decir, cuando la relación  $D_p/D$  en el líquido permanece constante. El compuesto  $D_p$  se añade preferiblemente en una cantidad molar igual a o incluso menor que la cantidad de D unida efectivamente al sólido obtenido en la etapa (c), o en cualquier caso al precursor sólido. La reacción se lleva a cabo convenientemente calentando la mezcla hasta un valor que varía de 40 a 100°C, más preferiblemente de 60 a 80°C, durante un período que varía de 5 minutos a 5 horas. La reacción alcanza el equilibrio generalmente en tiempos menores de 60 minutos.

En una forma de realización preferida, el compuesto prótico  $D_p$  se añade a la suspensión a temperatura ambiente, y la suspensión se calienta a continuación hasta la temperatura deseada durante 20-40 minutos, bajo agitación.

Dicho componente sólido de catalizador consiste preferiblemente en al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso de dichos componentes de Ti, Mg, Cl, D,  $D_p$  y opcionalmente el sólido inerte. Si los compuestos de titanio y magnesio introducidos en la etapa (a) son esencialmente cloruros, el compuesto obtenido consiste sustancialmente incluso más preferiblemente en dichos componentes. Si, por otro lado, se usan al menos parcialmente carboxilatos o alcoholatos en la etapa (a), el compuesto prótico oxigenado  $D_p$  en el producto final puede representar también una mezcla de componentes diferente del compuesto que tiene la fórmula (II) introducido en la etapa (d), debido al intercambio con dichos carboxilatos o alcoholatos. En cualquier caso, no obstante, los efectos beneficiosos debidos a la presencia de dicho compuesto prótico organo-oxigenado en su conjunto no se modifican.

Todas las operaciones anteriores para la preparación de dicho componente sólido de catalizador se llevan a cabo convenientemente en una atmósfera controlada e inerte, por ejemplo, de nitrógeno o argón, dependiendo de la sensibilidad de los compuestos de alquil aluminio y el componente sólido de catalizador al aire y la humedad.

La cantidad de titanio contenida en el componente sólido de la presente invención no supera preferiblemente 10% en peso, y más preferiblemente varía de 1 a 5% en peso. Contenidos en titanio mayores de 10% en peso no ofrecen ninguna ventaja en términos de actividad catalítica, presumiblemente debido al hecho de que el titanio adicional está presente en el sólido en una forma inactiva o no está disponible para interaccionar con la olefina a polimerizar.

El compuesto de catalizador así obtenido puede separarse del líquido mediante medios de separación líquido/sólido conocidos adecuados para este propósito, tales como decantación, filtración, centrifugación, o una combinación de estos, con la salvedad de evaporación del disolvente. A continuación, se lava con un disolvente hidrocarbonado y opcionalmente se seca, o se mantiene en suspensión en dicho disolvente.

El componente sólido de catalizador así obtenido forma un catalizador excelente para la (co)polimerización de  $\alpha$ -olefinas combinado con un activador y/o cocatalizador adecuado, que consiste en un compuesto organometálico alquílico de aluminio, preferiblemente alquil aluminio o un haluro de alquil aluminio.

En particular, dicho componente sólido se activa primero por contacto y reacción con una cantidad adecuada de un alquil aluminio o cloruro de alquil aluminio y el componente sólido activado forma posteriormente el catalizador final por contacto y reacción con una cantidad adecuada de alquil aluminio.

Por consiguiente, el componente sólido se pone en contacto y reacciona, en un medio líquido inerte adecuado, con un alquil aluminio o cloruro de alquil aluminio representado por medio de la siguiente fórmula general (III):



donde:

R' es un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X está seleccionado de H y Cl, preferiblemente Cl, y "n" es un número decimal que tiene valores que varían de 1 a 3, preferiblemente de 2 a 3;

- 5 en una cantidad tal que la relación  $Al/(D+D_p)$  varía de 0,1 a 1,5, preferiblemente de 0,2 a 1,3, incluso más preferiblemente de 0,3 a 1,0.

Se conocen cloruros de alquil aluminio que tienen la fórmula (III) y se usan ampliamente en el campo de la polimerización de olefinas. Cloruros de alquil aluminio preferidos son compuestos que tienen la fórmula (III) donde R' es un radical alifático lineal o ramificado, que tiene de 2 a 8 átomos de carbono. Ejemplos típicos de estos compuestos son dicloruro de etil aluminio, cloruro de dietil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio, dicloruro de isobutil aluminio, cloruro de dioctil aluminio. Cloruros de alquil aluminio que tienen valores decimales no enteros de "n" pueden obtenerse, de acuerdo con la técnica conocida, mezclando, en proporciones adecuadas, cloruros de aluminio y trialquil aluminio y/o los respectivos cloruros de alquilo mixtos que tienen "n" igual a 1 y 2.

10 Compuestos de alquil aluminio incluidos en dicha fórmula (III) son también conocidos, muchos de los cuales son productos disponibles en el mercado. Ejemplos típicos de estos compuestos de alquil aluminio son trialquil aluminio, tales como trimetil aluminio, trietil aluminio, triisobutil aluminio, tributil aluminio, trihexil aluminio, trioctil aluminio, e hidruros de alquil aluminio tales como hidruro de dietil aluminio, hidruro de dibutil aluminio, hidruro de dioctil aluminio, dihidruro de butil aluminio.

15 El compuesto organometálico de aluminio que tiene la fórmula (III) puede añadirse como tal, o en la forma de una solución en un disolvente orgánico inerte seleccionado de hidrocarburos líquidos a temperatura ambiente, por ejemplo, hexano, heptano, tolueno o también en forma soportada en un sólido inerte análogo al sólido I anterior.

20 Para un uso posterior en la producción de LLDPE, la fase de activación de dicho componente sólido puede llevarse a cabo de forma efectiva en dos etapas con dos compuestos organometálicos diferentes de Al que tienen la fórmula (III). En la primera etapa este se hace reaccionar con trialquil aluminio ( $n = 3$  en la fórmula (III)), mientras que en la segunda etapa este se hace reaccionar con un cloruro de dialquil aluminio ( $n = 2$ ,  $X = Cl$ , en la fórmula (III)), en una cantidad tal que la relación molar total  $Al/(D + D_p)$  varía de 0,1 a 1,3, preferiblemente de 0,4 a 1,1. El componente sólido normalmente no se separa entre la primera y la segunda etapa. Además al final de la activación se prefiere dejar el componente activado en suspensión en el medio de reacción líquido que posiblemente contiene el alquil aluminio o haluro de alquil aluminio sin reaccionar.

25 Alternativamente, en dicha primera etapa, la relación  $AlR_3/(D + D_p)$  varía de 0,1 a 0,4, y en la segunda etapa, la relación  $AlR_2Cl/(D + D_p)$  varía de 0,2 a 0,7.

30 El componente sólido activado, obtenido con el procedimiento anterior contiene al menos 20% de titanio en forma reducida (estado de oxidación +3) con respecto a la cantidad total de titanio. El titanio en forma reducida es preferiblemente al menos 50% del titanio total, más preferiblemente 80%. La cantidad de titanio +3 aumenta generalmente con un aumento en la cantidad de alquil aluminio que tiene la fórmula (III) reaccionado con el componente sólido, y puede regularse por consiguiente basándose en la experiencia del experto en la técnica.

35 El componente sólido, tanto en forma activada como no activada, puede formar un catalizador para la (co)polimerización de  $\alpha$ -olefinas, y especialmente etileno, por contacto y reacción con un cocatalizador adecuado. Cocatalizadores adecuados que pueden usarse en una combinación con el componente sólido activado como se describe antes, son aquellos usados normalmente en la técnica para la preparación de catalizadores de Ziegler-Natta, en particular que comprenden un compuesto de hidrocarbilo de un metal seleccionado de Al, Ga, Mg, Zn y Li, preferiblemente aluminio, más preferiblemente compuestos de trialquil aluminio que contienen de 1 a 10, incluso más preferiblemente de 1 a 5, átomos de carbono en cada grupo alquilo. Entre estos, se prefieren especialmente trimetil aluminio, trietil aluminio, tri-n-butil aluminio, triisobutil aluminio.

40 En los catalizadores, la relación atómica entre metal (en el cocatalizador) y titanio (en el componente sólido del catalizador) varía generalmente de 10:1 a 500:1 y preferiblemente de 50:1 a 200:1, en relación con el sistema particular de polimerización adoptado y los parámetros de procedimiento. Si el componente sólido no está activado, es preferible usar una relación metal/Ti de al menos 100 y hasta 400, mientras que el componente activado se trata preferiblemente con una relación atómica metal/Ti que varía de 50:1 a 200:1.

45 Dicho catalizador se forma de acuerdo con técnicas conocidas, por contacto entre el componente sólido y el cocatalizador, haciendo reaccionar los componentes como tales o en un medio líquido adecuado, normalmente un compuesto hidrocarbonado, preferiblemente el mismo en el que el componente sólido activado se obtuvo, con el fin de evitar la separación de la suspensión del líquido. La concentración de cocatalizador en el medio líquido se selecciona basándose en la práctica normal y generalmente varía de 0,1 a 1,0 mol/l. La temperatura a la que se prepara el catalizador, no es particularmente crítica, y está preferiblemente en el intervalo de 0°C a la temperatura de operación del catalizador en el procedimiento de polimerización, es decir, hasta una temperatura de 120°C e incluso superior.



La formación del catalizador normalmente es extremadamente rápida ya a temperatura ambiente. El contacto entre los componentes se selecciona normalmente de 5 segundos a 30 minutos, dependiendo de la temperatura, antes de iniciar la polimerización. De acuerdo con los requerimientos de operación, el catalizador puede formarse *in situ* en el reactor de polimerización, o alimentarse al reactor después de haberse preformado en un aparato adecuado. En particular, en el caso de polimerización en fase gas, especialmente con la técnica de lecho fluido, se prefiere alimentar el componente sólido activado al reactor por separado de la solución de cocatalizador, formando el catalizador directamente en el ambiente de polimerización. En este caso, el tiempo de contacto se determina por las condiciones de procedimiento del lecho fluido y está en el intervalo de unos pocos segundos a aproximadamente un minuto.

El componente sólido no activado puede también usarse para la preparación de catalizadores de polimerización por medio de contacto y reacción con una cantidad adecuada de cocatalizador, o un triálquil aluminio como se especifica antes. En este caso, la activación tiene lugar de forma simultánea con la formación del catalizador, usando el mismo alquil aluminio, pero se ha encontrado en la práctica que no se obtiene necesariamente un catalizador con las mismas características que el producido en dos etapas separadas, como se describe antes, incluso si los componentes usados son idénticos. Se ha encontrado que el catalizador de polimerización preparado sin la etapa de activación intermedia es especialmente adecuado para procedimientos de polimerización en suspensión.

Un procedimiento para la (co)polimerización de etileno, es decir, para la polimerización de etileno para dar polietileno lineal y para la copolimerización de etileno con propileno u otras  $\alpha$ -olefinas, preferiblemente que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, comprende hacer reaccionar etileno y opcionalmente al menos una  $\alpha$ -olefina, bajo condiciones adecuadas de polimerización, preferiblemente en fase gas, en presencia del anterior catalizador. La cantidad de catalizador se selecciona generalmente por un experto en el campo con el fin de permitir controlar la temperatura de procedimiento, es decir, de modo que la polimerización no sea excesivamente exotérmica y no cause el reblandecimiento y fusión de los gránulos de polímero. La cantidad de catalizador introducida en el reactor se selecciona preferiblemente de modo que la concentración de titanio varíe de 1 a 5 ppm en peso con respecto a la producción consolidada.

Ejemplos típicos y no limitantes de condiciones de procedimiento de polimerización en fase gas, adecuadas para el uso del catalizador, se describen, con referencia a diferentes catalizadores, en las patentes citadas antes, en particular en los documentos US 4.302.566 y US 4.293.673.

Un procedimiento de polimerización en fase gas se lleva a cabo convenientemente de acuerdo con la técnica de lecho fluido conocida poniendo una corriente gaseosa de monómero(s) en contacto con una cantidad suficiente del catalizador de la presente invención, a una temperatura que varía de 70 a 115°C, dependiendo de la densidad del (co)polímero a obtener (normalmente que varía para LLDPE de 0,90 a 0,95), y a una presión que varía de 500 a 1000 kPa.

La corriente de alimentación de los monómeros, a la cual se añade la de los gases reciclados, de 30 a 50 veces mayor en volumen, es enviada a la parte inferior del reactor a través de una placa de distribución de modo que se sostiene uniformemente, con agitación eficiente, el lecho de catalizador suspendido y las partículas poliméricas en formación. Una parte de dicha corriente, o una corriente secundaria está preferiblemente en forma líquida con la función de enfriar, posiblemente por medio de la presencia de un líquido inerte de baja temperatura de ebullición, por ejemplo, hexano, para mantener la temperatura deseada en el lecho fluido.

El catalizador se forma preferiblemente *in situ*, mediante la introducción en el lecho fluido, a través de una corriente de gas inerte, del componente sólido activado en suspensión, y el cocatalizador, donde entra en contacto con los monómeros procedentes de la parte inferior del reactor. Las partículas de polímero engloban el propio catalizador y crecen hasta las dimensiones deseadas por contacto con los monómeros en fase gas del lecho fluido.

También pueden introducirse hidrógeno u otros compuestos conocidos adecuados como agentes de transferencia de cadena a una altura adecuada del reactor, en ocasiones en la propia corriente de catalizador, con el fin de regular el peso molecular promedio hasta el valor deseado. Además, de acuerdo con la técnica de polimerización en fase gas en uso, un gas inerte también está presente en la mezcla gaseosa, normalmente nitrógeno, en una cantidad de 30% en volumen.

El polímero así producido se extrae continuamente en la zona inferior del lecho fluido y se envía a la sección de recuperación. El catalizador se desactiva y los gases residuales se separan del polímero por medio de una corriente gaseosa en una columna de lavado. La mayoría del gas sin reaccionar asciende a la sección del reactor por encima del lecho fluido y luego es succionado a un compresor y reenviado al reactor como producto reciclado.

De acuerdo con lo que se especifica antes, el catalizador puede usarse con excelentes resultados en procedimientos industriales habituales de polimerización de etileno para dar polietileno lineal y en la copolimerización de etileno con propileno o  $\alpha$ -olefinas superiores, preferiblemente que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, para dar copolímeros que tienen diferentes características en relación con las condiciones específicas de polimerización y la cantidad y estructura de la propia  $\alpha$ -olefina. Pueden obtenerse polietilenos lineales, por ejemplo, con densidades que varían de 0,890 a 0,970 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de 0,900 a 0,950 g/cm<sup>3</sup>, y con pesos moleculares promedios en peso  $M_w$ , que

varían de 20.000 a 500.000.  $\alpha$ -Olefinas preferiblemente usadas en la copolimerización de etileno para la producción de polietileno lineal de baja o media densidad (conocido con las abreviaturas VLDPE o LLDPE), son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. La relación molar de  $\alpha$ -olefina/etileno se selecciona, una vez que todas las demás condiciones se han determinado, basándose en el contenido deseado de comonómero en el copolímero, y normalmente varía de 0,005 a 2,0, preferiblemente de 0,1 a 1,0, incluso más preferiblemente, de 0,1 a 0,4.

Los (co)polímeros de etileno así obtenidos tienen excelentes características mecánicas y reológicas, comparables a, o incluso mejores que las de los mejores polietilenos comerciales que tienen similar composición y densidad, pero tienen una pegajosidad mucho menor, expresada como capacidad de pegado, normalmente menor de 260 cN, preferiblemente que varía de 130 a 200 cN, mientras que los polietilenos obtenidos con procedimientos análogos, pero en presencia de catalizadores tradicionales, producidos a partir de componentes sólidos que solo contienen un tipo de compuesto donante de electrones, tienen valores de capacidad de pegado mayores de 300 cN.

Dicho procedimiento para la copolimerización de etileno puede usarse ventajosamente para producir polietileno lineal que tiene una densidad ultra baja, a saber, menor de 0,915 g/ml, preferiblemente que varía de 0,900 a 0,915 g/ml, más preferiblemente de 0,905 a 0,915 g/ml, mediante polimerización en fase gas, de una mezcla gaseosa que incluye etileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, en presencia del catalizador de polimerización. Preferiblemente, el procedimiento de polimerización se lleva a cabo a una temperatura que varía de 70 a 95°C, dependiendo de la densidad del (co)polímero a obtener, y a una presión que varía de 300 a 3000 kPa, más preferiblemente de 500 a 1000 kPa. Las alfa-olefinas usadas preferiblemente para la producción de dicho polietileno lineal de baja o muy baja densidad (indicados como LLDPE y VLDPE), son 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de tales comonómeros, por ejemplo, 1-hexeno/1-buteno en una relación molar de 2/1. En algunos casos, puede hacerse reaccionar adecuadamente polipropileno, en una relación molar, con respecto a etileno, que varía de 0,1-0,3. La relación molar de alfa-olefina/etileno se selecciona por el técnico experto, una vez que se han elegido el resto de condiciones, para obtener, al final, el contenido en comonómero deseado en el copolímero, y preferiblemente, varía de 0,1 a 0,80, más preferiblemente de 0,1 a 0,4. Con el fin de conseguir los máximos rendimientos del polietileno así obtenido, se ha encontrado conveniente el uso de relaciones alfa-olefinas/etileno que aumentan (dentro de los intervalos antes citados) con un aumento en el peso molecular del copolímero.

De acuerdo con esta forma de realización, se obtiene polietileno lineal, que tiene una densidad menor de 0,915 g/ml, un peso molecular promedio en peso  $M_w$  que varía de 20.000 a 500.000, y una distribución de MWD ( $M_w/M_n$ ) que varía de 2 a 7, preferiblemente de 2,5 a 4. Estos copolímeros de etileno muestran una morfología, distribución de peso molecular y distribución del comonómero en la cadena que son tales que proporcionan, en el complejo, una combinación de propiedades altamente deseables tales como: excelente reología, con una sensibilidad a cizalla (normalmente SS, abreviado), de acuerdo con la norma ASTM D1238-01, al menos mayor que 20, y preferiblemente que varía de 25 a 40; una alta resistencia mecánica, resistencia al desgarrar, resistencia a la tracción, resistencia a la perforación; una baja pegajosidad residual en forma de película y granular. En particular, la reducida pegajosidad permite el control del procedimiento en fase gas de forma tal que se evite cualquier aumento no deseado del peso del lecho de fluido y riesgo de colapso.

## **EJEMPLOS**

Se usaron los siguientes métodos analíticos y de caracterización.

### **Índice de fluidez**

El Índice de Fluidez (MFI), correlacionado con el peso molecular promedio en peso del polímero, medido de acuerdo con la norma ASTM-D 1238 técnica E. El MFI se indica, medido con un peso de 2,16 kg a 190°C, expresado como gramos de polímero fundido en 10 minutos (g/10 min).

### **Sensibilidad a la cizalla, (SS)**

Calculada como una relación entre el MFI a 2,16 kg y el MFI a 21,6 kg, ambos medidos de acuerdo con la técnica de la norma anterior. Este parámetro es conocido por estar correlacionado con la distribución de peso molecular.

### **Densidad**

Determinada de acuerdo con el método de la norma ASTM D1505-98.

### **Pegajosidad residual**

Determinada como una medida de la capacidad de adhesión de acuerdo con el método de la norma ASTM D5458-95.

### **Resistencia al impacto por dardo**

Determinada de acuerdo con el método de la norma ASTM D 1709-01 (Método de prueba B).

### **Resistencia a la perforación**

Determinada de acuerdo con el método de la norma ASTM D5748-95

#### Resistencia al desgarro Elmendorf

Determinada de acuerdo con el método de la norma ASTM D1922-00

#### Reaccionantes y materiales

- 5 Se usaron los siguientes reaccionantes y materiales en particular en las formas de realización prácticas objeto de los siguientes ejemplos. A no ser que se especifique de otro modo, los productos se usaron tal como se recibieron del suministrador.

10 Cloruro de magnesio ALDRICH ( $MgCl_2$ , polvo, pureza >99,9%); dicloruro de titanio ALDRICH ( $TiCl_3$  pureza >99,99%), ácido 2-etil-hexanoico (pureza 99,00%) producido por BASF; 1-butanol ALDRICH (pureza 99,8%); Tetrahidrofurano (THF) ALDRICH (pureza 99,9%); Dietil Mono Cloro Aluminio (DEAC) (pureza 99,90%); Tri-n-hexil Aluminio (pureza 99,90%), Trietil Aluminio (pureza 99,90%), Trimetil Aluminio (pureza 99,90%), productos CROMPTON; n-heptano, producido por Synthesis-(PR) con el nombre de SYNTSOL LP 7, purificado por pases sobre tamices moleculares.

#### Ejemplo 1

15 Se cargan en un recipiente de vidrio de 200 ml, equipado con agitación mecánica y situado bajo atmósfera inerte de nitrógeno, 30 ml de una suspensión de heptano que contiene 1,0 g de un precursor sólido en forma de polvo, preparado de acuerdo con el método descrito en la patente US 5.290.745 cuyo contenido íntegro se incluye en la presente memoria como referencia, en particular el Ejemplo 1, párrafos (a) y (b) para la preparación del precursor sólido por la técnica de secado por pulverización. El precursor contenía 660 mg de componente catalíticamente activo que comprende 0,51 mmol de Ti, 2,82 mmol de Mg, 7,17 mmol de Cl, 4,34 mmol de tetrahidrofurano (THF; compuesto donante de electrones D) y 340 mg de sílice que tiene las siguientes características: diámetro promedio 0,1 micrómetros, porosidad de  $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ , superficie específica por medio de B.E.T.  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ .

20 Se añaden otros 70 ml de heptano, junto con 0,2 ml de 1-butanol (2,19 mmol), y la suspensión se deja agitando durante 20 minutos a temperatura ambiente. La temperatura se lleva entonces hasta  $70^\circ\text{C}$  durante 25 minutos, y la mezcla se enfría seguidamente de nuevo hasta temperatura ambiente.

25 Se obtuvo una suspensión que contenía 1025 mg de componente sólido de catalizador que comprende los siguientes constituyentes: Ti 0,51 mmol; Mg 2,82 mmol; Cl 7,17 mmol; sílice 340 mg; THF 2,01 mmol; BuOH 1,65 mmol, con una relación molar BuOH/THF en el sólido igual a 0,826. No se separa del líquido de la suspensión, sino que se somete directamente a activación por medio del tratamiento descrito en el siguiente ejemplo.

#### Ejemplo 2

30 Se activa el componente sólido obtenido en el Ejemplo 1 por medio de contacto y reacción con una cantidad adecuada de un alquil aluminio en dos etapas posteriores.

35 Se añadieron 1,3 ml de tri-n-hexil aluminio 1 M en heptano (THA; 1,3 mmol), diluido en otros 10 ml aproximadamente de heptano (relación  $\text{THA}/(\text{BuOH}+\text{THF}) = 0,355$ ), a 100 ml de la suspensión obtenida en el Ejemplo 1, que contiene 1000 mg de componente sólido, introducido en un recipiente de vidrio bajo nitrógeno. La mezcla completa se deja bajo agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 60 minutos, y se añaden entonces a la misma temperatura 2,17 ml de cloruro de dietil aluminio 1 M en heptano (DEAC; 2,17 mmol; relación  $\text{DEAC}/(\text{BuOH}+\text{THF}) = 0,593$ ), dejando la mezcla bajo agitación durante 60 minutos. Se obtiene una suspensión del componente sólido activado, que tiene una concentración de titanio de 4,5 mmol/l, que se introduce directamente en el reactor de polimerización para la preparación del polietileno deseado.

#### Ejemplo 3

45 Se repite exactamente el procedimiento del Ejemplo 1 anterior, pero se añaden 0,35 ml de ácido 2-etil-hexanoico puro (AEE; 2,19 mmol) en lugar de n-butanol, como compuesto prótico  $D_p$ . Al final, se obtienen 1064 mg de componente sólido de catalizador, en una suspensión en heptano, que comprende: Ti 0,50 mmol; Mg 2,82 mmol; Cl 7,17 mmol; sílice 339,88 mg; THF 3,39 mmol; AEE 0,92 mmol, con una relación molar en el AEE/THF sólido = 0,272.

#### Ejemplo 4

Se activa el componente sólido de catalizador obtenido en el Ejemplo 3 anterior con el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 2, pero usando las siguientes cantidades de reaccionantes:

50 1,3 ml de tri-n-hexil aluminio 1M en heptano (1,3 mmol) diluido en aproximadamente 10 ml de heptano (relación  $\text{THA}/(\text{AEE}+\text{THF}) = 0,302$ ), 2,17 ml de cloruro de dietil aluminio 1 M (relación  $\text{DEAC}/(\text{AEE}+\text{THF}) = 0,503$ ).

Al final se obtiene una suspensión que comprende una concentración de titanio igual a 4,4 mmol/litro.

**Ejemplo 5**

Se repite exactamente el procedimiento del Ejemplo 1 anterior, usando los mismos reaccionantes en las mismas cantidades, con la única diferencia de que se añaden 0,1 ml de butanol (1,095 mmol) a la suspensión de precursor sólido, en lugar de 0,2 ml. Al final se obtienen 952 mg de un componente sólido de catalizador, en una suspensión de heptano, que comprende: Ti 0,50 mmol; Mg 2,82 mmol; Cl 7,17 mmol; sílice 340 mg; THF 2,83 mmol, BuOH 0,825 mmol, con una relación molar BuOH/THF en el material sólido igual a 0,291.

**Ejemplo 6**

El componente sólido, obtenido como se describe en el Ejemplo 5 anterior, se activa usando un procedimiento similar al indicado en el Ejemplo 2 anterior.

Se añadieron 0,87 ml de tri-n-hexil aluminio 1 M en heptano (0,87 mmol), diluido en otros 10 ml de heptano (relación THA/ (BuOH+THF) = 0,238) a 100 ml de la suspensión obtenida en el Ejemplo 5, que contiene 952 mg de componente sólido, introducido en un recipiente de vidrio bajo nitrógeno. La mezcla se deja bajo agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente 60 minutos, y a la misma temperatura, se añaden bajo agitación continua durante aproximadamente 60 minutos, 2,17 ml de cloruro de dietil aluminio 1 M en heptano (DEAC: 2,17 mmol; relación DEAC/(BuOH+THF) = 0,594). Se obtiene una suspensión del componente sólido activado, con una concentración de titanio de 4,5 mmol/l que se usa como tal en la reacción de polimerización.

**Ejemplos 7-14: polimerización de etileno.**

Se llevaron a cabo diversas pruebas de copolimerización de etileno (C<sub>2</sub>) con 1-hexeno (C<sub>6</sub>), en un reactor de lecho fluido en fase gas, que tiene una geometría cilíndrica, similar al reactor ilustrado y descrito en las patentes US 4.302.565, US 4.302.566, US 4.303.771, antes citadas, con un volumen interno total de 2,33 m<sup>3</sup>. La reacción se llevó a cabo a una temperatura promedio de 84°C. Se introduce una corriente gaseosa que contiene etileno y 1-hexeno desde abajo por medio de una placa de distribución con una velocidad superficial del gas de aproximadamente 0,50 m/s. La relación de etileno/1-hexeno se fija como se indica en la Tabla 1 siguiente para cada prueba. La Tabla 1 también indica las condiciones del lecho fluido (peso, nivel y tiempo de residencia expresados en términos de BTO, renovación del lecho).

La suspensión del componente sólido activado, preparado como se describe en los Ejemplos 2 o 4 anteriores, se introduce lateralmente en el reactor junto con una solución de cocatalizador, que consiste en trimetil aluminio (TMA) o trietil aluminio (TEA) a 5% en peso en hexano, con un caudal que es tal que se cumple la relación atómica Al/Ti de acuerdo con lo que se especifica en la Tabla 1.

El catalizador en su forma final activada se forma por reacción del componente sólido activado y el cocatalizador *in situ* directamente en el lecho fluido.

El polímero obtenido en la forma de unas partículas aproximadamente esféricas que tienen una densidad y diámetro promedio (APS) indicados en la Tabla 1, se extrae continuamente en la parte inferior del reactor, se somete a desactivación del catalizador, separación de los monómeros que no han reaccionado y se envía a un aparato de extrusión-granulación para obtener el producto en forma granular, adecuado para transporte y posterior transformación. La Tabla 1 indica la actividad del catalizador (en kg de polímero por gramo de Ti en el catalizador) para cada prueba.

Una parte del polímero se caracteriza por las propiedades reológicas (Índice de fluidez MI y Esfuerzo de Cizalla SS) y la densidad. Una parte se somete a formación de película usando un aparato de extrusión por soplado Mod. UNION TR60 con una línea de colada de película monocapa Bielloni para obtener películas adecuadas para medir las propiedades mecánicas (resistencia a la perforación, prueba de impacto por dardo y Elmendorf (MD)). Una parte de la película se mide para determinar la capacidad de adhesión de acuerdo con el método ASTM D5458-95 que se correlaciona con la pegajosidad residual.

**Ejemplos 15 y 16 (comparativos)**

Se efectuaron dos pruebas de polimerización con el mismo reactor y bajo condiciones análogas a las descritas en los Ejemplos 7 a 14 anteriores, usando un catalizador obtenido partiendo del componente sólido no modificado, preparado según el Ejemplo 1 de la patente US 5.290.745 anterior, pero activado repitiendo el procedimiento del Ejemplo 2 anterior. Las condiciones adoptadas y características de los polímeros obtenidos se resumen en las Tablas 1 y 2 siguientes.

Al examinar los datos en la Tabla 2, puede observarse inmediatamente la sorprendente reducción en la capacidad de adhesión del polietileno (siempre menor de 190 cN) en todos los ejemplos de acuerdo con la invención, con respecto a los valores de 327 y 350 cN, característicos de polietilenos obtenidos con el procedimiento basado en catalizadores tradicionales. Todas las demás características están, por el contrario, en línea con los valores satisfactorios de los polietilenos tradicionales.

Tabla 1: Procedimiento de polimerización

Ejemplo	7	8	9	10	11	12	13	14	15 (comp.)	16 (comp.)
Componente sólido del catalizador (Ej. N.º)	2	4	4	4	4	4	2	2	--	--
Presión (kPa)	605	708	771	779	833	790	725	745	690	748
Alquil aluminio	TMA	TEA	TEA	TMA	TMA	TMA	TMA	TMA	TEA	TMA
Al/Ti (átomo/átomo)	91	95	85	79	110	46	75	73	141,2	93,5
H <sub>2</sub> /etileno (mol/mol)	0,225	0,199	0,172	0,182	0,184	0,202	0,196	0,184	0,185	0,22
Hexeno/etileno (mol/mol)	0,149	0,177	0,163	0,151	0,154	0,161	0,145	0,138	0,140	0,153
Peso del lecho (kg)	58	56	55	54	53	52	54	54	57,6	54,1
Nivel del lecho (m)	2,1	2,2	2,2	2,2	2,3	2,1	2,1	2,0	2,1	1,99
BTO (h)	3,0	3,0	3,1	3,2	2,8	2,8	3,0	3,0	2,5	2,7
Producción (kg/h)	19,1	19,0	17,7	17,0	17,0	19,0	19,0	18,0	22,7	20
Actividad (kg <sub>PE</sub> /g <sub>Ti</sub> )	1163	1170	1053	1015	1053	948	1068	1060	1290	910

Tabla 2 : Caracterización de polietileno

Ejemplo	7	8	9	10	11	12	13	14	15 (comp.)	16 (comp.)
MI (g/10 min)	2,55	2,67	2,56	2,63	2,46	2,48	2,60	2,55	2,83	2,51
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9171	0,9175	0,9181	0,9167	0,9177	0,9173	0,9171	0,9182	0,9192	0,9169
S.S.	31,0	29,6	30,6	30,0	31,2	29,7	30,5	30,0	31,0	29,0
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,297	0,303	0,310	0,284	0,274	0,276	0,308	0,325	0,331	0,352
APS (µm)	566	620	617	651	643	670	536	540	513	563
Capacidad de adhesión (cN)	183	172	158	181	183	166	176	169	327	350
Perforación (N/mm)	1461	1461	1356	1501	1776	1642	1450	1536	1387	1450
Dardo (J/mm)	35	43	41	50	33	50	44	42	33	37
Elmendorf MD (N/mm)	130	121	103	101	106	110	134	136	132	170

5 **Ejemplos 17-23: (Co)polimerización de etileno.**

Se llevaron a cabo diversas pruebas de copolimerización de etileno (C<sub>2</sub>) con 1-hexeno (C<sub>6</sub>), en el mismo reactor en lecho fluido en fase gas que se describe en el Ejemplo 7 anterior. La reacción se llevó a cabo a una temperatura promedio de 84°C. Se introduce una corriente gaseosa que contiene etileno y 1-hexeno desde abajo por medio de una placa de distribución con una velocidad superficial del gas de aproximadamente 0,50 m/s. La relación de etileno/1-hexeno se fija como se indica en la Tabla 3 siguiente para cada prueba. La Tabla 3 también indica las condiciones del lecho fluido (peso, nivel y tiempo de residencia expresados en términos de BTO, renovación del lecho).

10

La suspensión del componente sólido activado, preparado como se describe en los Ejemplos 2 o 6 anteriores, se introduce lateralmente en el reactor junto con una solución de cocatalizador, que consiste en trimetil aluminio (TMA) o trietil aluminio (TEA) a 5% en peso en hexano, con un caudal que es tal que se cumple la relación atómica Al/Ti de acuerdo con lo que se especifica en la Tabla 3.

- 5 El catalizador en su forma final activada se forma por reacción del componente sólido activado y el cocatalizador *in situ* directamente en el lecho fluido.

10 El polímero obtenido en la forma de unas partículas aproximadamente esféricas que tienen una densidad y diámetro promedio (APS) indicados en la Tabla 3, se extrae continuamente en la parte inferior del reactor, se somete a desactivación del catalizador, separación de los monómeros que no han reaccionado y se envía a un aparato de extrusión-granulación para obtener el producto en forma granular, adecuado para transporte y posterior transformación. La Tabla 3 indica la actividad del catalizador (en kg de polímero por gramo de Ti en el catalizador) para cada prueba.

15 Una parte del polímero se caracteriza por las propiedades reológicas (Índice de fluidez MI y Esfuerzo de Cizalla SS) y la densidad. Una parte se somete a formación de película usando un aparato de extrusión por soplado Mod. UNION TR60 con una línea de colada de película monocapa Bielloni para obtener películas adecuadas para medir las propiedades mecánicas (resistencia a la perforación y prueba de impacto por dardo).

### **Ejemplo 24 (comparativo)**

20 Se efectuó una prueba de polimerización con el mismo reactor y bajo condiciones análogas a las descritas en el Ejemplo 17 anterior, usando un catalizador obtenido partiendo del componente sólido no modificado, preparado según el Ejemplo 1 de la patente US 5.290.745 anterior, y activado repitiendo el procedimiento del Ejemplo 2 anterior. Sin embargo, fue imposible completar la prueba de polimerización debido al creciente peso del lecho, que, después de unos pocos minutos de producción, ya no pudo sostenerse por la corriente de gas. Este resultado puede atribuirse a la excesiva pegajosidad del copolímero así producido, que tiende a aglomerarse en el propio reactor de polimerización y es difícil de extraer. El progreso técnico característico representado por el procedimiento de la presente invención es por tanto evidente.

Tabla 3: Procedimiento de polimerización y caracterización de productos.

Ejemplo	17	18	19	20	21	22	23	24 (comp.)
Componente sólido activado (n.º ej. preparativo)	2	2	2	2	6	6	6	---
Presión (kPa)	516	553	676	673	535	550	520	535
Temperatura (°C)	80	83	82	84	80	83	84	80
TEA/Ti (mol/átomo)	61	61	70	60	48	47	45	63
H <sub>2</sub> /etileno (mol/mol)	0,102	0,135	0,205	0,216	0,108	0,225	0,170	0,112
1-Hexeno/etileno (mol/mol)	---	---	0,163	0,149	---	0,145	---	---
1-Buteno/etileno (mol/mol)	0,227	0,186	---	---	0,215	---	0,315	0,215
Peso del lecho (kg)	49	50	48	52	54	56	56	> 60
BTO (h)	2,3	2,4	2,3	2,4	2,6	2,7	2,6	n.d.
Producción (kg/h)	20,8	20,8	21	21,5	20,6	20,4	20	n.d.
Actividad (kg <sub>PE</sub> /g <sub>Ti</sub> )	1080	1138	1054	1043	953	919	940	n.d.
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,908	0,913	0,913	0,914	0,909	0,913	0,913	n.d.
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,269	0,270	0,274	0,298	0,300	0,340	0,302	n.d.
MI (g/10 min)	1,0	1,17	2,97	3,43	0,98	3,08	1,3	n.d.

## ES 2 657 489 T3

Ejemplo	17	18	19	20	21	22	23	24 (comp.)
S.S.	29,1	30,2	31,4	32	30,1	28,7	29,9	n.d.
Perforación (N/mm)	1048	1342	1337	1298	1050	1320	1315	n.d.
Dardo (J/mm)	98	63	67	65	97	68	61	n.d.

n.d. : no determinado

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un componente sólido de catalizador para la (co)polimerización de etileno, que comprende titanio, magnesio, cloro, un compuesto prótico organo-oxigenado  $D_p$ , y un compuesto aprótico neutro donante de electrones D, en los siguientes intervalos molares:

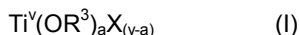
5 Mg/Ti = 1,0-50; D/Ti = 1,0-15;

Cl/Ti = 6,0-100;  $D_p/D = 0,05-3$ ,

donde dicho titanio está en estado de oxidación +3,

que comprende las siguientes etapas en sucesión:

10 (a) formación de una mezcla y disolución, en un compuesto aprótico donante de electrones D, de un cloruro de magnesio y un compuesto de titanio que tiene la fórmula (I):



donde cada  $R^3$  representa un radical hidrocarbilo o acilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono;

cada X está seleccionado de cloro, bromo o yodo;

v es 3, y representa el estado de oxidación del titanio,

15 a es un número que varía de 0 a v,

con una relación molar entre magnesio y titanio que varía de 1/1 a 50/1;

(b) separación parcial del compuesto D de dicha mezcla preparada en la etapa (a) hasta que se obtiene un residuo, sólido a temperatura ambiente, donde la relación D/Ti varía de 1,5 a 40,

(c) formación de una suspensión de dicho residuo sólido en un medio hidrocarbonado líquido,

20 (d) adición a dicha suspensión de un compuesto prótico organo-oxigenado  $D_p$ , en una cantidad tal que la relación molar  $D_p/D$  varía de 0,1 a 1,2, y mantener la mezcla hasta que se forma el componente sólido de catalizador deseado, donde dicha etapa (d) se lleva a cabo calentando la mezcla hasta una temperatura que varía de 40 a 100°C, durante un período de tiempo que varía de 5 minutos a 5 horas.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde, en la etapa (a) también se añade un sólido inerte I en una forma granular.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho compuesto de titanio que tiene la fórmula (I) es esencialmente soluble en dicho compuesto D y está seleccionado de cloruros, bromuros, alcoholatos y carboxilatos de titanio.

30 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho compuesto que tiene la fórmula (I) en la etapa (a) es tricloruro de titanio.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho cloruro de magnesio está en forma amorfa.

35 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde, en dicha etapa (a), la relación atómica entre magnesio y titanio varía de 1,0 a 50 y la relación (moles de D)/(átomos de Ti) varía de 5 a 100.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura que varía desde temperatura ambiente a la temperatura de ebullición del compuesto donante D, durante un tiempo que varía de unos pocos minutos a 24 horas, hasta que al menos el 80% de dichos compuestos de Ti y Mg se ha disuelto.

40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha etapa (b) se lleva a cabo por medio de evaporación, preferiblemente por secado por pulverización.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación molar  $D_p/D$  en dicha etapa (d) varía de 0,2 a 1,2.

45 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la mezcla de reacción en dicha etapa (d) se calienta hasta una temperatura de 60 a 80°C, durante un período que varía de 5 a 60 minutos.



11. Un procedimiento para la preparación de un componente sólido de catalizador para la (co)polimerización de etileno, que comprende titanio, magnesio, cloro, un compuesto prótico organo-oxigenado  $D_p$ , y un compuesto aprótico neutro donante de electrones D, en los siguientes intervalos de relación molar:

$$\text{Mg/Ti} = 1,0-50; \quad \text{D/Ti} = 1,0-15;$$

5  $\text{Cl/Ti} = 6,0-100; \quad D_p/D = 0,05-3,$

donde dicho titanio está en estado de oxidación +3,

que comprende la reacción en un medio líquido inerte de un precursor sólido que contiene titanio, magnesio, cloro, un compuesto aprótico donante de electrones D y opcionalmente un compuesto sólido inerte I, en las siguientes relaciones molares entre sí:

10  $\text{Mg/Ti} = 1-50; \quad \text{D/Ti} = 2,0-20; \quad \text{Cl/Ti} = 6-100$

y donde dicho sólido inerte I está en una cantidad que varía de 0 a 95%,

con un compuesto prótico organo-oxigenado  $D_p$ , en una cantidad tal que la relación molar  $D_p/D$  varía de 0,1 a 1,2, hasta que se alcanza el equilibrio, donde dicha reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía de 40 a 100°C, durante un período que varía de 5 minutos a 5 horas.

15 12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde dicho precursor sólido está caracterizado por las siguientes relaciones:

$$\text{Mg/Ti} = 1,5-10; \quad \text{D/Ti} = 4,0-12; \quad \text{Cl/Ti} = 10-30$$

y dicho sólido inerte I está en una cantidad que varía de 20 a 60% en peso con respecto al peso total del precursor.

20 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 11 y 12, donde la relación molar  $D_p/D$  en dicha etapa varía de 0,2 a 1,2.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 11 a 13, donde dicha reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía de 60 a 80°C, durante un período de 5 a 60 minutos.

25 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho componente sólido está caracterizado por los siguientes intervalos de relación molar entre los constituyentes:

$$\text{Mg/Ti} = 1,5-10; \quad \text{D/Ti} = 3,0-8,0;$$

$$\text{Cl/Ti} = 10-25; \quad D_p/D = 0,1-2,0.$$

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha relación  $D_p/D$  varía de 0,2 a 1,0.

30 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho compuesto prótico organo-oxigenado  $D_p$  está seleccionado de compuestos que tienen la fórmula (II) siguiente:



donde:

35 R es un radical alifático, cicloalifático o aromático, opcionalmente fluorado, que contiene de 1 a 30 átomos de carbono,

A está seleccionado de grupos divalentes que tienen la fórmula  $\text{CR}^1\text{R}^2$ , CO, SCO y SO, preferiblemente CO o  $\text{CR}^1\text{R}^2$ , donde cada  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  es independientemente hidrógeno o un grupo alifático o aromático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;

m es 0 o 1.

40 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho compuesto prótico organo-oxigenado  $D_p$  está seleccionado de alcoholes y ácidos orgánicos alifáticos o aromáticos, preferiblemente alifáticos, que tienen de 2 a 10 átomos de carbono.

45 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho compuesto aprótico donante de electrones D es un compuesto orgánico de coordinación que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, que comprende al menos un heteroátomo seleccionado de compuestos no metálicos de los grupos 15 y 16, preferiblemente al menos un átomo de oxígeno unido a un átomo de carbono.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho compuesto donante de electrones D está seleccionado de compuestos de los grupos de cetonas, éteres, ésteres, aminas, amidas, tioéteres y xantatos, lineales o cíclicos, alifáticos o aromáticos, que tienen de 4 a 10 átomos de carbono.

5 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho compuesto D está seleccionado de dibutil éter, dihexil éter, metiletil cetona, diisobutil cetona, tetrahidrofurano, dioxano, acetato de etilo, butirolactona, preferiblemente tetrahidrofurano.

22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho titanio está presente en una cantidad que varía de 1 a 10% en peso.