

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 200**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/657** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2015 PCT/EP2015/072200**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16050662**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2015 E 15778889 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3201240**

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

30 Prioridad:

**03.10.2014 EP 14187590**

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

**28.06.2019**

73 Titular/es:

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

**Via Pontaccio 10**

**20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**GUIDOTTI, SIMONA;**

**LIGUORI, DARIO y**

**MORINI, GIAMPIERO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 718 200 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas.

**Campo de la invención**

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

**Antecedentes de la invención**

10 Los componentes catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas, tales como propileno, son ampliamente conocidos en la técnica y son del tipo de categoría Ziegler-Natta. El primer catalizador de este tipo ampliamente usado en la industria se basó en el uso de  $TiCl_3$  sólido obtenido mediante la reducción de  $TiCl_4$  con alquilo de aluminio. La actividad y estereoespecificidad de los catalizadores no fueron tan altas como para que el polímero tuviera que someterse a un tratamiento de extracción de cenizas para retirar los residuos del catalizador y a un paso de lavado para retirar el polímero atáctico producido. Hoy en día, la familia catalizadora  
15 más extendida usada industrialmente comprende un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el cual están soportados un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones internos, usados en combinación con un compuesto Al-alquilo. De manera convencional, estos catalizadores se usan junto con un donador externo (por ejemplo, un alcoxilano) que ayuda a obtener una mayor isotacticidad. Una de las clases preferidas de donadores internos está constituida por los ésteres de ácido ftálico, siendo el diisobutilftalato el más usado. Los ftalatos se usan como donadores internos en combinación con alquilalcoxilanos como donador externo. Este sistema catalizador es capaz de proporcionar buenos rendimientos en términos de actividad y polímeros de propileno con alta isotacticidad e insolubilidad en xileno. Un tipo particular de estos catalizadores, los dotados con una porosidad relativamente alta, también se usan en la  
20 preparación de copolímeros heterofásicos de alto impacto que comprenden una matriz de homo o copolímero de propileno cristalino y una cantidad sustancial, en ciertas aplicaciones más del 50% p., de un copolímero en base a etileno altamente soluble en xileno de muy baja cristalinidad.

Para esta última aplicación específica, el catalizador tiene que mostrar también una buena estabilidad morfológica que permita producir una cantidad sustancial de copolímero de baja cristalinidad sin mostrar un fenómeno de obstrucción, formación de trozos y aglomeración de partículas o adhesión a las paredes del reactor.

30 Los catalizadores en base a ftalato de alta porosidad están en general dotados con esta característica como se muestra en el documento EP 395083 que divulga un compuesto donador de electrones (ftalato) obtenido al poner en contacto un compuesto de titanio, con un  $MgCl_2 \cdot (EtOH)_m$  en el cual m es de 0,15 a 1,7 que se ha obtenido a su vez mediante desalcoholización parcial de aductos con un contenido de alcohol más alto.

35 Como desventaja, el aumento de la porosidad del catalizador puede conducir a una disminución correspondiente de los rendimientos del catalizador en términos de actividad de polimerización e iso-especificidad. Esta última requeriría que se agregaran cantidades adicionales de donadores externos que, a su vez, perjudicarían la actividad catalizadora.

40 Por lo tanto, sería de interés general la posibilidad de aumentar la capacidad intrínseca de estos componentes catalizadores sólidos para producir polímeros estereorregulares. De hecho, un componente catalizador intrínsecamente más estereoespecífico permitiría el uso de una cantidad menor de donador externo estereorregulador para alcanzar el objetivo de insolubilidad en xileno del polímero y esto, a su vez, se traduciría en la posibilidad de obtener una productividad de planta más alta.

45 En el documento US 4.613.655 las cantidades sustanciales (30% en peso o mayor) de diferentes compuestos inorgánicos y, entre estos  $Cu_2Cl_2$  (tabla VII), se mezclan con  $MgCl_2$  y entonces se muelen en presencia de  $TiCl_4$  para producir un catalizador. Además del efecto de dilución de  $MgCl_2$ , el catalizador, usado en la polimerización de etileno, no mostró ninguna mejora a partir de la presencia de  $Cu_2Cl_2$ . Los catalizadores tienen una porosidad insignificante.

50 El documento JP2010-155949 divulga la preparación de componentes catalizadores sólidos de acuerdo con varias técnicas, las cuales tienen en común el uso de cloruros de cobre en varias etapas de la preparación. De acuerdo con esta referencia, los componentes catalizadores que contienen Cu permiten aumentar la actividad catalizadora mientras que la estereoespecificidad se mantiene al mismo nivel del catalizador comparativo (que no contiene Cu) o levemente mayor. El catalizador tiene porosidad baja e insuficiente.

55 Ahora el solicitante ha encontrado sorprendentemente que es posible aumentar la estereoespecificidad de los componentes catalizadores porosos en base a soporte que contiene Mg en los cuales están soportados átomos de titanio y donadores al modificarlos con compuestos de óxido de Cu.

**Compendio de la invención**

Por lo tanto, es un objeto de la presente divulgación un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, Cl y un compuesto donador de electrones que tiene una porosidad determinada por el método de mercurio que deriva del poro con un radio igual o menor que 1  $\mu\text{m}$  de al menos 0,2  $\text{cm}^3/\text{g}$  y caracterizado por el hecho de que comprende además óxido de Cu, con la condición de que cuando el compuesto donador de electrones se selecciona de ésteres de ácidos ftálicos, la porosidad es de al menos 0,45  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

**Descripción detallada de la invención**

Preferiblemente, la cantidad de óxido de Cu varía de 0,1 a 5% p. expresado como átomos de Cu y en base al peso total del componente catalizador sólido, más preferiblemente varía de 0,1 a 3% y especialmente de 0,2 a 2%p.

La relación en peso de Cu/Ti varía de 0,01 a 0,5, preferiblemente de 0,02 a 0,40.

Preferiblemente, más del 60% y más preferiblemente más del 70% de los átomos de titanio están en estado de valencia de +4. La cantidad total de Ti es típicamente igual o mayor que 0,5% y preferiblemente mayor que 0,8%p. con respecto al peso total del componente catalizador sólido. En una realización específica, varía de 0,5 a 6%, más preferiblemente de 0,8 a 5%.

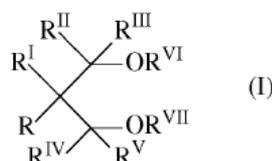
Preferiblemente se usa CuO como óxido de Cu.

Las partículas del componente sólido tienen básicamente morfología esférica y diámetro promedio comprendido entre 5 y 150  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 20 a 100  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente de 30 a 90  $\mu\text{m}$ . Con partículas que poseen una morfología básicamente esférica se quiere hacer referencia a aquellas en las que la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o inferior a 1,5 y, preferiblemente, inferior a 1,3.

Los átomos de Mg derivan preferiblemente de cloruro de magnesio y más preferiblemente de dicloruro de magnesio.

Los átomos de titanio pertenecen a compuestos de fórmula  $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$  en los cuales n está comprendida entre 0 y 4; X es halógeno y R es un radical hidrocarburo, preferiblemente alquilo, radical que tiene 1-10 átomos de carbono o un grupo COR. Entre ellos, particularmente preferidos son los compuestos de titanio que tienen al menos un enlace de Ti-halógeno tal como tetrahaluros de titanio o halogenoalcoholatos. Compuestos de titanio específicos preferidos son  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}_3$ .

Los componentes de la presente divulgación también comprenden un compuesto donador de electrones (donador interno), seleccionado de ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas o mezclas de los mismos. Clases particularmente preferidas son ésteres de alquilo y arilo de ácidos mono o policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos tales como por ejemplo ésteres de ácidos benzoicos y ftálicos, y ésteres de ácidos alifáticos seleccionados de ácidos malónicos, glutáricos y maleicos. Ejemplos específicos de dichos ésteres son n-butilftalato, diisobutilftalato, di-n-octilftalato, etil-benzoato y p-etoxi etil-benzoato. Además, se usan los diésteres divulgados en los documentos WO2010/078494 y US 7.388.061. Entre esta clase, particularmente preferidos son los derivados de dibenzoato de 2,4-pentanodiol. Más aun, pueden usarse de manera ventajosa también los 1,3-diésteres de la fórmula:



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

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

En una realización específica, el donador de electrones internos se selecciona de ésteres de alquilo y arilo de ácidos mono o policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos y su cantidad varía de 5 a 15%p., la cantidad de átomos de Ti es de 1 a 3%p. y la cantidad de Cu es de 0,4 a 1,5% p.

En otra realización específica el donador de electrones internos se selecciona de 1,3-diéteres de la fórmula (I) y su cantidad varía de 8 a 20%p., la cantidad de átomos de Ti es de 2,5 a 6%p. y la cantidad de Cu es de 0,2 a 1,2% p.

5 La porosidad es preferiblemente mayor que 0,25, más preferiblemente mayor que 0,30 cm<sup>3</sup>/g. Cuando el donador interno se selecciona de ésteres de ácidos ftálicos, la porosidad es preferiblemente mayor que 0,5, más preferiblemente mayor que 0,55 y especialmente varía de 0,6 a 1 cm<sup>3</sup>/g.

La preparación del componente catalizador sólido puede ser llevada a cabo de acuerdo con varios métodos.

10 De acuerdo con uno de los métodos preferidos, el componente catalizador sólido puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula Ti(OR)<sub>n</sub>-yXy, donde n es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y n, preferiblemente TiCl<sub>4</sub>, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula MgCl<sub>2</sub>·pROH, donde p es un número entre 0,1 y 2,2, y R es un radical hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono, siendo dicha reacción llevada a cabo en presencia del donador de electrones que puede agregarse simultáneamente o en secuencia. El aducto puede prepararse adecuadamente en forma esférica mediante el mezclado de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmisible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Entonces, la emulsión se inactiva rápidamente, lo que causa la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con este procedimiento se describen en los documentos USP 4.399.054 y USP 4.469.648. El aducto obtenido de este modo se somete entonces a desalcoholización controlada térmicamente (80-130°C) para obtener un aducto en el cual el número de moles de alcohol es en general más bajo que 2, preferiblemente entre 0,1 y 1,5.

25 En el método preferido para producir el catalizador de la presente divulgación, la reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo al suspender el aducto (desalcoholizado o similar) en TiCl<sub>4</sub> frío en general a 0°C. Preferiblemente, el aducto se usa en una cantidad tal como para tener una concentración que varía de 20 a 100 g/l y preferiblemente de 30 a 90 g/l. La temperatura se eleva gradualmente hasta alcanzar una temperatura que varía de 90-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-3 horas. De acuerdo con una realización preferida, el donador se agrega en esta primera etapa de reacción y preferiblemente cuando la temperatura de la mezcla está en el rango de 0°-40°C. La relación molar con la cual se usa depende de la cantidad final deseada de donador en el catalizador pero en general la relación molar Mg/donador puede variar de 1 a 25 y preferiblemente de 5 a 20. Después de completar el tiempo de reacción se detiene la agitación, la suspensión se deja asentar y se retira la fase líquida. Se realiza una segunda etapa de tratamiento con TiCl<sub>4</sub>, preferiblemente llevada a cabo a una temperatura en el rango de 70 a 110°C. Cuando se usan los 1,3-diéteres de la fórmula (I), se ha encontrado preferible alimentar de nuevo una alícuota de 1,3-diéter más preferiblemente cuando la temperatura de la mezcla aún está en el rango de 40-80°C. También en este caso, la cantidad de donador se debe seleccionar de acuerdo con la cantidad final deseada en el catalizador pero, en general, la relación molar Mg/diéter total puede variar de 1 a 15 y preferiblemente de 3 a 10.

40 Después de completar el tiempo de reacción se detiene la agitación, la suspensión se deja asentar y se retira la fase líquida. Preferiblemente, el componente catalizador sólido obtenido después de este paso se pone en contacto un tiempo adicional con el compuesto de titanio y preferiblemente con TiCl<sub>4</sub> en las mismas condiciones descritas para el paso previo con la diferencia de que no se usa donador. El sólido obtenido de este modo puede lavarse entonces con hidrocarburo líquido en condiciones leves y luego se seca. Hay varias maneras disponibles de agregar el óxido de Cu. Se usa preferiblemente en la forma de partículas que tienen un tamaño promedio menor que 60 µm, preferiblemente menor que 30 µm y más preferiblemente menor que 10 µm. El óxido de Cu en el tamaño de partícula antemencionado está disponible en el mercado o puede obtenerse al aplicar técnicas convencionales tales como molido. En una realización específica el CuO se agrega al sistema de MgCl<sub>2</sub>-alcohol como una dispersión en alcohol. De acuerdo con la opción preferida, el óxido de Cu se incorpora directamente en el aducto MgCl<sub>2</sub>·pROH durante su preparación. En particular, el óxido de Cu puede agregarse en la etapa inicial de preparación de aducto al mezclarlo junto con MgCl<sub>2</sub> y el alcohol. De manera alternativa, puede agregarse al aducto fundido antes del paso de emulsificación. En este último caso se recomienda usar el óxido de Cu en partículas que tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 10 µm.

50 La preparación de componentes catalizadores en forma esférica se describe, por ejemplo, en las Solicitudes de Patente Europea EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 y WO98/44001.

El componente catalizador sólido tiene un tamaño de partícula promedio en el rango de 5 a 120 µm y más preferiblemente de 10 a 100 µm.

55 Como se mencionó, en cualquiera de estos métodos de preparación los compuestos donadores de electrones deseados pueden agregarse como tales o, en una manera alternativa, pueden obtenerse in situ al usar un precursor apropiado capaz de ser transformado en el compuesto donador de electrones deseado por medio, por ejemplo, de reacciones químicas conocidas tales como eterificación, alquilación, esterificación o transesterificación.

Los componentes catalizadores sólidos de acuerdo con la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas al hacerlos reaccionar con compuestos de organoaluminio de acuerdo con métodos conocidos.

5 En particular, un objeto de la presente invención es un catalizador para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en donde R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, opcionalmente en mezcla con etileno, que comprende el producto obtenido por poner en contacto:

(i) el componente catalizador sólido como se divulgó anteriormente y

(ii) un compuesto de alquilaluminio y

(iii) un compuesto donador de electrones externo.

10 El compuesto de alquilo-Al (ii) se elige preferiblemente de entre los compuestos de trialquilaluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  y  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ , posiblemente mezclados con los trialquilaluminios citados anteriormente.

15 Compuestos donadores de electrones externos adecuados incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas.

20 Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es la de los compuestos de silicio de la fórmula  $(\text{R}_6)_a(\text{R}_7)_b\text{Si}(\text{OR}_8)_c$ , donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma (a+b+c) es 4;  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ , y  $\text{R}_8$  son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Particularmente preferidos son los compuestos de silicio en los cuales a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de  $\text{R}_6$  y  $\text{R}_7$  se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos y  $\text{R}_8$  es un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , en particular metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donador de C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano (donador de D), diisopropildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)texildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano. Más aun, también son preferidos los compuestos de silicio en los cuales a es 0, c es 3,  $\text{R}_7$  es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos, y  $\text{R}_8$  es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

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

Por lo tanto, constituye un objeto adicional de la presente invención un proceso para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  en las cuales R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

35 (i) el componente catalizador sólido de la invención;

(ii) un compuesto de alquilaluminio y

(iii) opcionalmente, un compuesto donador de electrones (donador externo).

40 El proceso de polimerización puede llevarse a cabo de acuerdo con técnicas conocidas, por ejemplo, una polimerización en suspensión usando como diluyente un disolvente de hidrocarburos inerte o polimerización en masa usando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como un medio de reacción. Más aun, es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa, trabajando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados de forma mecánica.

45 La polimerización se lleva a cabo en general a una temperatura de 20 a  $120^\circ\text{C}$ , preferiblemente de 40 a  $80^\circ\text{C}$ . Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión de trabajo es en general de entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente de entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa, la presión de trabajo es en general de entre 1 y 8 MPa, preferiblemente de entre 1,5 y 5 MPa.

50 Como ya se ha explicado, el catalizador de la invención muestra, en homopolimerización de propileno, un equilibrio mayor actividad/estereoespecificidad, particularmente debido a la mayor estereoespecificidad en comparación con catalizadores de la técnica anterior que no contienen átomos de Cu o que contienen un compuesto de Cu diferente del óxido de Cu. Los siguientes ejemplos se proporcionan a los efectos de ilustrar más detalladamente la invención.

Caracterización

Determinación de Mg, Ti<sub>(TOT)</sub> y Cu

La determinación del contenido de Mg, Ti<sub>(TOT)</sub> y Cu en el componente catalizador sólido se ha llevado a cabo a través de espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente en un espectrómetro ICP ARL Accuris.

- 5 La muestra se preparó pesando analíticamente, en un crisol de platino "Fluxy", 0,1 ± 0,3 gramos de catalizador y 2 gramos de mezcla 1/1 de metaborato/tetaborato de litio. Después de la adición de algunas gotas de la solución de KI, el crisol se inserta en un aparato especial "Claisse Fluxy" para su combustión completa. El residuo se recogió con una solución de HNO<sub>3</sub> al 5% v/v y luego se analizó a través de ICP en las siguientes longitudes de onda: Magnesio, 279,08 nm; Titanio, 368,52 nm; Cobre, 327,40 nm.

Determinación de la porosidad.

- 10 Porosidad y área superficial con mercurio: la medición se lleva a cabo mediante el uso de un porosímetro Pascal serie 140-240 de Carlo Erba.

- 15 La porosidad es determinada por la intrusión de mercurio bajo presión. Para esta determinación, se hace uso de un dilatómetro calibrado (diámetro capilar 3 mm) CD3P (de Carlo Erba) que está conectado a un depósito de mercurio y a una bomba de alto vacío. Una cantidad pesada de muestra se coloca en el dilatómetro. Luego, el aparato se coloca a alto vacío y se mantiene en estas condiciones durante aprox. 20 minutos. A continuación, el dilatómetro se conecta al depósito de mercurio y el mercurio se deja llenar lentamente el dilatómetro hasta que alcanza el nivel marcado en el dilatómetro a la altura de 10 cm. La válvula que conecta el dilatómetro con la bomba de vacío se cierra y luego la presión del mercurio se aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 100 kPa. Por consiguiente, el dilatómetro calibrado se transfiere a un autoclave con aceite para la presión alta a modo de
- 20 alcanzar valores de presión de hasta 200 MPa. Bajo el efecto de la presión, el mercurio ingresa en los poros de las partículas y el nivel de mercurio disminuye consecuentemente.

- 25 La porosidad (cm<sup>3</sup>/g), la curva de distribución de poros y el tamaño de poro promedio se calculan directamente desde la curva de distribución de poros integral, que es una función de la reducción de volumen de mercurio y los valores de presión aplicados. Todos estos datos se proporcionan y elaboran mediante el ordenador asociado al porosímetro que está equipado con un programa informático dedicado suministrado por Carlo Erba. Después del cálculo, el radio de poro promedio es proporcionado como promedio ponderado de la contribución de radio de poro promedio individual para cada intervalo de porosidad.

Determinación del contenido de donador interno

- 30 La determinación del contenido de donador interno en el compuesto catalítico sólido se realizó a través de cromatografía gaseosa. El componente sólido se disolvió en acetona, se agregó un estándar interno y se analizó una fase orgánica en un cromatógrafo de gases para determinar la cantidad de donador presente en el compuesto catalizador de partida.

Determinación de X.I.

- 35 Se colocaron 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo equipado con un enfriador y un condensador de reflujo y esto se mantuvo en nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó hasta 135°C y se mantuvo en agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar hasta 25°C en agitación continua y luego se filtró el polímero insoluble. A continuación, el filtrado se evaporó en una corriente de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales y luego, por diferencia, el % de X.I.

- 40 Tamaño de partícula promedio y distribución de tamaño de partícula.

Se usó un instrumento Malvern Mastersizer 2000 que consiste en tres unidades:

- 1) unidad óptica; unidad central óptica adecuada para mediciones de sólidos de tamaños que varían de 0,02 a 2000µ, equipada con dos fuentes de haces de láser: láser de He/Ne rojo, potencia 5mw, longitud de onda 633 nm., láser (diodo) azul, longitud de onda 450nm.
- 45 2) unidad de muestreo; unidad de muestreo automática Hidro 2000S para volúmenes entre 50 and 120 ml, operando con capacidad interna, bomba de centrifugado, agitador y sonda de ultrasonido con potencia de salida de 40W.
- 50 3) Consola PC; LG portátil serie Pentium usando el software Malvern Professional para Windows 2000 o NT. Método de elaboración de datos usando teoría de óptica Mie (Índice refractario para la muestra=1,596; Índice refractario para n-heptano=1.39).

Descripción del método

Para las mediciones se usa n-heptano (más 2 g/l de antiestático Span 80) como agente dispersante.

La celda de medición se carga con agente dispersante, mientras que la velocidad de bomba/agitador se ajusta a 2205 RPM. Luego, se toma una medición de fondo. Entonces las muestras se cargan, usando un medio de carga dedicado para sólidos o suspensiones. Se verifica entonces el oscurecimiento en el monitor. Una vez que se alcanza un oscurecimiento regular constante, la muestra se somete a ondas de ultrasonido al traer la intensidad de la sonda de ultrasonido a escala total (100% del regulador) por 30 segundos; después de eso se adquieren datos para la medición de PSD. El tamaño promedio se proporciona como P50.

La distribución de tamaño de partículas (SPAN) se calcula con la fórmula en donde P90 es el valor del diámetro de forma tal que el 90% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a este valor; P10 es el valor del diámetro de forma tal que el 10% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a ese valor y P50 es el valor del diámetro de forma tal que el 50% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a este valor.

### Ejemplos

#### Procedimiento para la preparación del aducto esférico

Una cantidad inicial de aducto  $MgCl_2 \cdot 2.8C_2H_5OH$  que contiene el compuesto de Cu se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 de WO98/44009, pero operando a gran escala y agregando el compuesto de Cu del tipo y en la cantidad como se indica en las Tablas 1 y 2. Un polvo de óxido de Cu que tiene un tamaño de partícula promedio (P50) de 5,26  $\mu m$  se suspendió y agitó en etanol anhidro para obtener un 40%p./vol de una dispersión homogénea que se agregó a la mezcla de etanol/ $MgCl_2$  para preparar dicho aducto. El tamaño de partícula promedio de  $CuO$  en dicha dispersión se encontró que estaba en 6,4  $\mu m$ . El aducto obtenido de este modo se sometió entonces a desalcoholización térmica a temperaturas crecientes de 30 a 130°C operando en corriente de nitrógeno hasta que se obtuvo el contenido de alcohol molar deseado informado en las tablas 1 y 2.

#### Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido en base a diéter

Se introdujeron 250 ml de  $TiCl_4$  a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después del enfriamiento hasta 0°C, mientras se agitaba, se agregó secuencialmente 9,9-bis(metoximetil)fluoreno y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente) en el matraz. La cantidad de donador interno cargado era tal de modo de cumplir con una relación molar de Mg/donador de 6. La temperatura se aumentó hasta 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Después se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100°C. Luego de eliminar el sobrenadante, se agregó  $TiCl_4$  nuevo adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a una temperatura en el rango de 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces en un gradiente de temperatura descendente hasta 60°C y una vez a temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

#### Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido en base a ftalato

Se introdujeron 250 ml de  $TiCl_4$  a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después del enfriamiento a 0°C, mientras se agitaba, se agregó secuencialmente diisobutilftalato y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente) en el matraz. La cantidad de donador interno cargado era tal de modo de cumplir con una relación molar de Mg/donador de 8. La temperatura se aumentó hasta 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Después se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100°C. Luego de eliminar el sobrenadante, se agregó  $TiCl_4$  nuevo adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a una temperatura en el rango de 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces en un gradiente de temperatura descendente hasta 60°C y una vez a temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

#### Procedimiento general para la polimerización de propileno

Un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación de catalizadores, líneas de alimentación de monómeros y camisa termostática se purgó con una corriente de nitrógeno a 70°C durante una hora. Se cargó una suspensión que contenía 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de  $AlEt_3$  (6,66 mmol), un donador externo en una cantidad de  $0,33 \div 0,66$  mmol y  $0,006 \div 0,010$  g de componente catalizador sólido, previamente precontactado por 5 minutos. Se usó dicitlopentildimetoxisilano, donador D, como donador externo; las relaciones molares de los donadores Al/D usadas se especifican en las Tablas 1 y 2. Algunas pruebas descritas en las Tablas 1 y 2 también se llevaron a cabo sin ningún donador externo. Se cerró el autoclave y se agregó la cantidad deseada de hidrógeno (en particular, se usaron 2 NL en pruebas de donador D y 1,25 NL en pruebas sin donador externo). Luego, en agitación, se introdujeron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó hasta 70°C en aproximadamente 10 minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante 2 horas. Al finalizar la polimerización, se eliminó el propileno sin

reaccionar; el polímero se recuperó y se secó a 70°C al vacío durante 3 horas. Entonces, el polímero se pesó y caracterizó.

Ejemplos 1 - 2 y Ejemplos comparativos C1 - C4

- 5 Los componentes catalizadores sólidos en base a diéter se prepararon a partir de aductos esféricos  $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$  usando el método general descrito anteriormente. Su composición y desempeño de la polimerización de propileno relacionada se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 3 y Ejemplos comparativos C5 - C6

- 10 Los componentes catalizadores sólidos en base a ftalato se prepararon a partir de aductos esféricos  $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$  usando el método general descrito anteriormente. Su composición y desempeño de la polimerización de propileno relacionada se indican en la Tabla 2.

Ejemplos comparativos C7

La porosidad del componente catalizador sólido preparado como se describió en el ejemplo 6 del documento EP 2787014 se informó en la tabla 2.

Tabla 1: Componentes catalizadores sólidos en base a diéter de aductos esféricos

	Síntesis de soporte		Composición de soporte			Componente catalizador sólido					Polimerización		
	Tipo Cu	Cu/Mg % mol	Mg % p.	Cu % p.	EtOH/M g r.m.	Mg % p.	Ti % p.	Cu % p.	Diéter % p.	Por. cm <sup>3</sup> /g	Tipo ED	Millaje kg/g	XI % p.
Ej. 1	CuO	2,0	11,9	0,50	2,1	15,0	4,1	0,42	13,5	0,28	D	80	98,9
Ej. 2											ninguno	130	96,7
C1	CuCl <sub>2</sub>	2,0	11,3	0,55	2,1	15,4	3,9	0,53	14,1	0,29	D	76	98,6
C2											ninguno	125	96,5
C3	ninguno	-	12,8	-	2,0	15,0	5,5	-	10,8	0,28	D	60	97,8
C4											ninguno	97	94,0

Diéter = 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, TEAL/D = 20 r.m.

15

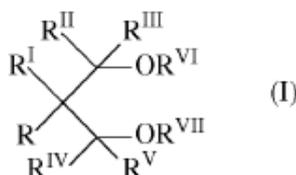
Tabla 2: Componentes catalizadores sólidos en base a ftalato de aductos esféricos

	Síntesis de soporte		Composición de soporte			Componente catalizador sólido					Polimerización		
	Tipo Cu	Cu/Mg % mol	Mg % p.	Cu % p.	EtOH/Mg r.m.	Mg % p.	Ti % p.	Cu % p.	DIBP % p.	Por. cm <sup>3</sup> /g	Tipo ED	Millaje kg/g	XI % p.
Ej. 3	CuO	2,0	16,3	0,70	1,0	19,5	2,1	0,80	8,2	0,75	D	20	97,9
C5	CuCl <sub>2</sub>	2,0	15,2	0,80	1,0	18,5	1,9	0,93	6,1	0,77	D	17	97,5
C6	ninguno	-	16,2	-	1,0	20,3	2,2	-	9,4	0,76	D	18	97,2
C7	CuO	2,0	10,2	0,45	2,9	18,3	2,6	0,73	11,6	0,39	D	74	97,9

DIBP = ftalato de diisobutilo, TEAL/D = 10 r.m.

## REIVINDICACIONES

1. Un componente catalizador sólido para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en donde R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, opcionalmente en mezcla con etileno, que comprende Ti, Mg, Cl, y un compuesto donador de electrones que tiene una porosidad determinada por el método de mercurio y que deriva del poro con un radio igual o menor que  $1 \mu\text{m}$  de al menos  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  y caracterizado por el hecho de que comprende además óxido de Cu, con la condición de que cuando el compuesto donador de electrones se selecciona de ésteres de ácidos ftálicos, la porosidad es de al menos  $0,45 \text{ cm}^3/\text{g}$ .
2. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1 en el cual la cantidad de óxido de Cu varía de 0,1 a 5% p. expresada como átomos de Cu y en base al peso total del componente catalizador sólido.
3. El componente catalizador sólido de la reivindicación 2 en el cual la cantidad de óxido de Cu varía de 0,1 a 3% en peso expresada como átomos de Cu y en base al peso total del componente catalizador sólido.
4. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1 en el cual la cantidad total de Ti varía de 0,5 a 6% en peso con respecto al peso total del componente catalizador sólido.
5. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1 en el cual el óxido de Cu es  $\text{CuO}$ .
6. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1 en el cual la porosidad es mayor que  $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$  con la condición de que cuando el compuesto donador de electrones se selecciona de ésteres de ácido ftálicos, la porosidad es de al menos  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ .
7. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1 en el cual el compuesto donador de electrones se selecciona de ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas o mezclas de los mismos.
8. El componente catalizador sólido de la reivindicación 7 en el cual el compuesto donador de electrones se selecciona del grupo que consiste en ésteres de alquilo y arilo de ácidos mono o policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos, ésteres de ácidos malónicos, ésteres de ácidos glutáricos y ésteres de ácidos maleicos y 1,3-diéteres de la fórmula:



- en donde R,  $\text{R}^{\text{I}}$ ,  $\text{R}^{\text{II}}$ ,  $\text{R}^{\text{III}}$ ,  $\text{R}^{\text{IV}}$  y  $\text{R}^{\text{V}}$ , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o radicales hidrocarburo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, y  $\text{R}^{\text{VI}}$  y  $\text{R}^{\text{VII}}$ , iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado de  $\text{R}-\text{R}^{\text{V}}$  excepto que no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos de  $\text{R}-\text{R}^{\text{VII}}$  pueden estar unidos para formar un ciclo.

9. Un catalizador para la polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en el cual R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, opcionalmente en mezcla con etileno, que comprende el producto obtenido al poner en contacto:

- (i) el componente catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8;
- (ii) un compuesto de alquilaluminio y
- (iii) opcionalmente un compuesto donador de electrones externo.

10. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 9 en el cual el compuesto alquilo-Al (ii) se elige entre los compuestos de trialquil aluminio.

11. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 9 en el cual los compuestos donadores externos se seleccionan de compuestos de silicio de la fórmula  $(\text{R}_6)_a(\text{R}_7)_b\text{Si}(\text{OR}_8)_c$ , donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma  $(a+b+c)$  es 4;  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ , y  $\text{R}_8$  son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos.

12. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia del catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-11.

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12 en el cual el propileno y pequeñas cantidades de etileno y/u otras olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  se copolimerizan para producir copolímeros de propileno que contienen hasta 10% en peso de etileno y/o dichas olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  diferentes de propileno.