

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 954**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2015 PCT/EP2015/069161**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16034427**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2015 E 15754183 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3189084**

54 Título: **Aductos de dicloruro de magnesio y etanol, y componentes catalizadores obtenidos de estos**

30 Prioridad:

**01.09.2014 EP 14182999**

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

**18.09.2019**

73 Titular/es:

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

**Via Pontaccio 10**

**20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**ARLETTI, ARRIGO;**

**CAIAZZO, LUCIA;**

**COLLINA, GIANNI;**

**EVANGELISTI, DANIELE;**

**FUSCO, OFELIA y**

**GADDI, BENEDETTA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 724 954 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Aductos de dicloruro de magnesio y etanol, y componentes catalizadores obtenidos de estos.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se relaciona con el campo de la química. En particular, se refiere a aductos de dicloruro de magnesio/etanol que se caracterizan por poseer propiedades químicas y físicas particulares. Los aductos divulgados son particularmente útiles como precursores de componentes catalizadores para la polimerización de olefinas.

Antecedentes de la invención

- 10 Una de las familias de polímeros de propileno más importantes está constituida por las llamadas composiciones de copolímeros heterofásicos compuestos de una fracción de polímero de propileno de una cristalinidad relativamente alta y un componente elastomérico de cristalinidad baja (por ejemplo, un copolímero de propileno y etileno).

- 15 Aunque estas composiciones se podrían preparar mezclando en forma mecánica los dos componentes principales, se suelen preparar mediante la técnica de polimerización secuencial donde el polímero de propileno con cristalinidad relativamente alta (en ocasiones denominada matriz cristalina) se prepara en un primer reactor de polimerización y posteriormente se transfiere a otro reactor de polimerización, donde se forma el componente elastomérico de cristalinidad baja.

En este tipo de proceso, la porosidad de la matriz polimérica con una cristalinidad relativamente alta puede afectar la incorporación de la fracción elastomérica en la matriz cristalina.

- 20 Como regla general, cuanto más alta es la porosidad de la matriz polimérica producida en la primera etapa, más alta es la cantidad de componente elastomérico que se puede incorporar en dicha matriz, en la segunda etapa de polimerización.

- 25 Por otra parte, si la porosidad de la matriz es baja, la presencia de una cantidad excesiva de una fracción de polímero elastomérico en la superficie de las partículas aumenta considerablemente la adhesividad de dichas partículas lo que da lugar a un fenómeno de aglomeración que puede hacer que el reactor tenga inconvenientes, como por ejemplo, la laminación, obstrucción, o incluso el taponamiento de la pared del reactor.

- 30 Una medición macroscópica de la porosidad polimérica está dada por la densidad aparente del polímero. La densidad a granel o aparente es la masa por unidad de volumen de un material, que incluye huecos inherentes al material de interés. En el caso de partículas poliméricas de morfología regular, los valores relativamente bajos de densidad a granel indican una porosidad relativamente alta del polvo polimérico. Por lo tanto, al menos para algunas aplicaciones sería deseable producir en la primera etapa de polimerización un polímero de propileno dotado con una porosidad más alta (densidad a granel más baja) y cristalinidad alta.

Una opción para producir polímeros cristalinos con cierto nivel de porosidad es polimerizar propileno con un catalizador que ya tenga cierto nivel de porosidad.

- 35 Como se divulga en EP 395083, el catalizador se puede obtener a partir de aductos de la fórmula  $MgCl_2 \cdot mEtOH \cdot nH_2O$  donde m es entre 1 y 6 y n es entre 0,01 y 0,6 a partir de los cuales se puede remover cierta cantidad de alcohol creando un precursor poroso que luego se convierte en un componente catalizador mediante reacción con un compuesto de titanio que contiene al menos un enlace Ti-Cl.

Como desventaja, el aumento de la porosidad del catalizador puede derivar una disminución correspondiente de los rendimientos del catalizador en términos de actividad de polimerización.

- 40 Ahora el solicitante ha descubierto nuevos aductos de  $MgCl_2 \cdot mEtOH \cdot nH_2O$  que tienen propiedades químicas y físicas específicas útiles como precursores para producir componentes catalizadores para generar polímeros que tienen una densidad aparente menor sin verse afectada en la actividad de polimerización.

Compendio de la invención

- 45 Por lo tanto, un objeto de la presente divulgación es proporcionar un precursor de catalizador sólido que comprende cloruro de magnesio y etanol en donde:

- la porosidad total del mercurio que deriva de los poros con un radio de hasta 1000 nm es de al menos  $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;
- el radio medio de poro (APR) determinado por un porosímetro de mercurio oscila entre 20,0 y 300,0 nm;
- la fracción de porosidad que deriva de poros de radio que oscila entre 100 y 1000 nm (LRP Porosidad de radio alta) es de al menos un 25% respecto de la porosidad total y
- 50 - el valor de la fórmula  $(APR / \% \text{ en peso de EtOH}) \cdot LRP$  es mayor que 50,0 cuando APR es menor que 100 nm y el valor de dicha fórmula es mayor que 210 cuando APR es mayor que 100 nm.

Descripción detallada de la invención

En una realización preferida de la presente divulgación, la porosidad total del mercurio del aducto oscila entre 0,15 y 0,6 cm/g, preferentemente entre 0,18 y 0,5 y más preferentemente entre 0,2 y 0,4 cm/g.

El radio medio de poro (APR) oscila, preferentemente, entre 50,0 y 250,0 y más preferentemente entre 80 y 250,0 nm.

- 5 La fracción de LRP es preferentemente de al menos un 30% y más preferentemente de al menos un 40% y en una realización particular entre un 50% y un 90% de la porosidad total.

Cuando el APR es menor que 100 nm, el valor de la fórmula  $(APR / \% \text{ en peso de EtOH}) * LRP$  es preferentemente mayor que 60,0 y más preferentemente oscila entre 70,0 y 100,0.

- 10 Cuando el APR es mayor que 100 nm, el valor de la fórmula  $(APR / \% \text{ en peso de EtOH}) * LRP$  es preferentemente mayor que 220,0, más preferentemente mayor que 230,0 y oscila especialmente entre 250,0 y 500,0.

El porcentaje en peso de etanol respecto del peso total del precursor oscila entre un 10 y un 60%, preferentemente entre un 15% y un 50% en peso y especialmente entre un 15% y un 40%.

- 15 El precursor que tiene las características mencionadas anteriormente se puede obtener de conformidad con el siguiente método. En una primera etapa, se ponen en contacto  $MgCl_2$  y etanol, el sistema se calienta a la temperatura de fusión del aducto de  $MgCl_2$ -alcohol o una temperatura superior y dichas condiciones se mantienen de manera de obtener un aducto completamente fundido. En particular, el aducto se mantiene preferiblemente a una temperatura igual o superior a su temperatura de fusión, bajo condiciones de agitación, durante un período de tiempo igual o superior a 2 horas, preferiblemente de 2 a 50 horas y, más preferiblemente, de 5 a 40 horas.

- 20 A continuación, dicho aducto fundido se emulsiona en un medio líquido que es inmiscible con el aducto y químicamente inerte a él y finalmente se inactiva al ponerlo en contacto con un líquido de enfriamiento inerte, con lo que se obtiene la solidificación del aducto. También es preferible, antes de recubrir las partículas sólidas, dejarlas en el líquido de enfriamiento a una temperatura que oscila entre -10 y 25°C durante un tiempo que oscila entre 1 y 24 horas. Debido a las características del proceso, la composición del aducto final corresponde sustancialmente a la composición de alimentación.

- 25 El medio líquido emulsionante puede ser cualquier líquido inmiscible con el aducto fundido y químicamente inerte a él. Por ejemplo, se pueden usar hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, así como aceites de silicón. Particularmente se prefieren hidrocarburos alifáticos, como aceite de vaselina.

El líquido de enfriamiento se selecciona preferiblemente a partir de hidrocarburos que son líquidos a temperaturas que varían de -30 a 30° C. Entre ellos, se prefiere pentano, hexano, heptano o mezclas de estos.

- 30 En una variante del método anterior, las partículas de dicloruro de magnesio se dispersan en un líquido inerte inmiscible con el aducto fundido y químicamente inerte a él, el sistema se calienta a temperatura igual o superior a la temperatura de fusión de formación del aducto y luego se añade una cantidad deseada de mezcla de etanol/agua en fase de vapor. La temperatura se mantiene a valores tales que el aducto se derrita por completo. Una vez que se obtiene el aducto en forma fundida, el proceso sufre el mismo paso descrito anteriormente.

- 35 El líquido en el que se dispersa el  $MgCl_2$  es del mismo tipo de líquido emulsionante mencionado anteriormente.

En otra variante, el aducto fundido obtenido se solidifica en partículas utilizando una técnica de enfriamiento por pulverización en donde se pulveriza la solución con una boquilla en una atmósfera fría donde se produce una solidificación inmediata.

La porosidad del mercurio de los aductos sólidos así obtenidos oscila típicamente entre 0,05 y 0,12 cm<sup>3</sup>/g.

- 40 La porosidad del mercurio se puede aumentar a través de una etapa de desalcoholización llevada a cabo de conformidad con metodologías conocidas como aquellas descritas en EP-A-395083 en donde se obtiene la desalcoholización manteniendo las partículas de aducto en un lecho fluidizado de ciclo abierto creado por el flujo de nitrógeno cálido que, después de la remoción del alcohol de las partículas de aducto, es dirigido fuera del sistema. En este tratamiento de ciclo abierto, la desalcoholización se lleva a cabo a un gradiente de temperatura creciente hasta que las partículas han alcanzado el contenido de alcohol deseado que es, en cualquier caso, de al menos un 10% (cantidad molar) menos que la cantidad inicial.

- 45 Una vez alcanzado este valor, las partículas se someten a otra etapa de tratamiento caracterizado por el hecho que es isotérmico y que el nitrógeno cálido que fluye a través de las partículas de aducto recircula permanentemente en el reactor. Dicho tratamiento se puede llevar a cabo en un aparato de lecho fluidizado donde el lecho de la partícula fluidizada se limita a una altura determinada del reactor, o se puede llevar a cabo en un aparato de reactor en bucle que comprende dos zonas interconectadas, una de las cuales es una zona densificada en la que las partículas fluyen hacia abajo en una forma densificada bajo la acción de la gravedad y la otra es una zona de fluidización rápida donde las partículas fluyen hacia arriba en condiciones de fluidización rápida. El estado de fluidización rápida se obtiene cuando la velocidad del gas de fluidización del nitrógeno es mayor que la velocidad de transporte. En la zona densificada, donde las partículas fluyen en forma densificada bajo la acción de la gravedad, se alcanzan altos valores de densidad del sólido (densidad del sólido = kg de partículas sólidas por m de reactor ocupado) que se acercan a la

densidad aparente del aducto; se puede obtener una ganancia positiva en la presión a lo largo de la dirección del flujo, de modo que es posible reintroducir las partículas sólidas en la zona de fluidización rápida sin la ayuda de medios mecánicos. De esta manera, se configura una circulación "bucle", que se define por el equilibrio de la presión entre las dos zonas del reactor. En general, las partículas de aducto y el alcohol que contiene nitrógeno que sale de la zona de fluidización rápida pasan a una zona de separación de sólidos/gas. La separación de sólidos/gas puede realizarse usando medios de separación convencionales tales como, por ejemplo, un separador del tipo inerte o tipo centrífuga o una combinación de los dos.

De la zona de separación, las partículas de aducto ingresan en la zona densificada mientras que el etanol que contiene nitrógeno que sale de la zona de separación se comprime y transfiere mediante una línea de reciclaje, equipada con los medios de compresión, hacia la parte inferior de la zona de fluidización rápida. Preferentemente, el etanol que contiene nitrógeno se puede transferir a una zona que conecta la zona densificada y la zona de fluidización rápida para facilitar la transferencia de partículas de aducto de la zona densificada hacia la zona de fluidización rápida. Al final del tratamiento, las partículas de aducto se descargan de la zona densificada.

Independientemente del uso de un reactor de lecho fluidizado o un bucle de gas descrito anteriormente, el tratamiento se lleva a cabo en un estado isotérmico que se puede alcanzar de conformidad con medios conocidos como inyección de fluido a la temperatura adecuada en una camisa del aparato. Como el tratamiento es isotérmico y el nitrógeno se recicla continuamente sin separar el alcohol allí contenido, se logra una condición de equilibrio entre la tensión de vapor de las partículas de aducto y el etanol que contiene nitrógeno en fase gaseosa que se satura con alcohol. La temperatura a la que se lleva a cabo el tratamiento oscila entre 50 y 150°C, preferentemente entre 70 y 120°C. En general, se eligen las temperaturas en la parte superior del intervalo para aductos con una cantidad relativamente baja de alcohol y, por el contrario, la temperatura en la parte inferior del intervalo es más adecuada para un contenido de alcohol relativamente alto. Esta etapa de tratamiento isotérmico puede durar entre 1 y 60 horas, preferentemente entre 2 y 40 horas, y más preferentemente, entre 3 y 30 horas y se puede aplicar a cualquier lote de aducto que proviene de la etapa de desalcoholización de ciclo abierto anteriormente descrita.

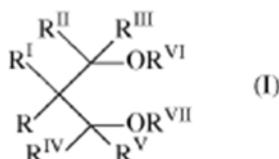
Al finalizar el tiempo del tratamiento isotérmico, el nitrógeno circulante y por ende, las partículas de aducto, se enfrían a temperatura ambiente para disminuir la tensión de vapor del aducto y el alcohol presente en la fase gaseosa vuelve gradualmente a las partículas de aducto. Esto permite recolectar las partículas de aducto que tienen, al final del tratamiento, una cantidad de alcohol sustancialmente intacta respecto de la cantidad antes del tratamiento, y en cualquier caso, sujeta a una pérdida inferior al 5%.

Se ha observado que la etapa de tratamiento isotérmico no altera sustancialmente el nivel de porosidad total de las partículas de aducto, lo que deriva en un aumento del radio medio de poro (APR) y de la fracción de porosidad que deriva de poros de radio alto (LRP).

Las partículas recolectadas al final del tratamiento forman, con la reacción de compuestos de metal de transición, componentes catalizadores adecuados para la polimerización de olefinas.

Los compuestos de metales de transición particularmente preferidos incluyen compuestos de titanio de fórmula  $Ti(OR)_nX_{y-n}$ , donde n está comprendido entre 0 e y; y es la valencia de titanio; X es cloro y R es un radical hidrocarbonado, preferiblemente alquilo, y el radical tiene 1-10 átomos de carbono o un grupo COR. Entre ellos, particularmente se prefieren los compuestos de titanio que tienen al menos un enlace Ti-Cl, como tetracloruro de titanio o alcoholatos de cloro. Los compuestos de titanio específicos preferidos son  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $Ti(OBu)_4$ ,  $Ti(OBu)Cl_3$ ,  $Ti(OBu)_2Cl_2$ ,  $Ti(OBu)_3Cl$ . Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo mediante la suspensión del aducto en  $TiCl_4$  frío (generalmente 0°C); a continuación, la mezcla así obtenida se calienta a 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. Después, se elimina el exceso de  $TiCl_4$  y se recupera el componente sólido. El tratamiento con  $TiCl_4$  se puede llevar a cabo una o más veces.

La reacción entre el compuesto de metal de transición y el aducto también se puede llevar a cabo en presencia de un compuesto donador de electrones (donador interno), en particular, cuando se va a preparar un catalizador estereoespecífico para la polimerización de olefinas. Dicho compuesto donador de electrones se puede seleccionar de ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas. En particular, se prefieren los ésteres de alquilo y arilo de ácidos mono o policarboxílicos, como ésteres de ácido benzoico ftálico, malónico y succínico. Algunos ejemplos específicos de dichos ésteres son n-butil ftalato, di-isobutilftalato, di-n-octilftalato, 2,2-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,2-diciclohexil-succinato de dietilo, benzoato de etilo y p-etoxi-benzoato de etilo. Además, los 1,3 diésteres de la fórmula pueden ser ventajosamente utilizados:



donde R, R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup>, R<sup>IV</sup> y R<sup>V</sup> iguales o diferentes entre sí, son radicales de hidrógeno o hidrocarburo que tienen entre 1 y 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> con la excepción de que no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos R-R<sup>V</sup> pueden unirse para formar un ciclo. Se

prefieren particularmente los 1,3-diéteres, donde  $R^{VI}$  and  $R^{VII}$  se seleccionan entre radicales alquilo  $C_1-C_4$ . También se pueden utilizar los donantes diolésteres, que se divulgan en la patente de Estados Unidos No. 7,388,061.

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

- 5 En una realización particular, las partículas de los componentes catalizadores sólidos replican las de los aductos sólidos ilustrados anteriormente, con lo que muestran una morfología sustancialmente esférica y un diámetro medio, que se ubica entre 5 y 150  $\mu m$ .

Sorprendentemente, los componentes catalizadores que comprenden el producto de reacción de un compuesto de metal de transición con el precursor de la presente divulgación, son capaces de producir polímeros que tienen una porosidad más alta (densidad aparente más baja), respecto de los componentes catalizadores preparados a partir del precursor que no tienen la combinación de las características descritas a pesar del nivel similar de porosidad total.

10 Los componentes catalizadores de la invención forman catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas  $CH_2=CHR$  donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono por reacción con compuestos alquilo-Al. El compuesto de alquilo-Al se selecciona preferentemente entre los compuestos de trialquil aluminio tales como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio como  $AlEt_2Cl$  y  $Al_2Et_3Cl_3$  opcionalmente en mezcla con compuestos de trialquil aluminio.

La relación Al / Ti es superior a 1 y generalmente comprende entre 20 y 2.000.

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

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

35 Como se indicó anteriormente, los componentes de la presente invención y los catalizadores obtenidos a partir de ellos se pueden aplicar en procesos para la (co)polimerización de olefinas de fórmula  $CH_2=CHR$  en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono.

40 Los catalizadores de la presente invención se pueden utilizar en cualquier proceso de polimerización de olefinas conocido en la técnica. Se pueden utilizar, por ejemplo, en una polimerización en suspensión usando como diluyente un disolvente de hidrocarburos inerte o polimerización a granel usando el monómero líquido (por ejemplo, propileno) como un medio de reacción. Además, también se pueden utilizar en el proceso de polimerización llevado a cabo en fase gaseosa, trabajando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados de forma mecánica.

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

50 Los catalizadores de la presente divulgación son muy útiles para la preparación de una amplia gama de productos de poliolefina. Los ejemplos específicos de los polímeros olefínicos que se pueden preparar incluyen: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad superior a 0,940 g/cm<sup>3</sup>), que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, que tienen una densidad inferior a 0,940 g/cm<sup>3</sup>) y muy baja densidad y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad inferior a 0,920 g/cm<sup>3</sup>, a 0,880 g/cm<sup>3</sup>), que consisten en copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, que contienen de 3 a 12 átomos de carbono y presentan un contenido molar de unidades derivadas del etileno superior al 80%; polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas, que tienen un contenido en peso de unidades derivadas de propileno mayor que un 85%; copolímeros de propileno y 1-buteno, que tienen un contenido en peso de unidades derivadas de 1-buteno comprendido entre 1 y 40%; copolímeros heterofásicos, que comprenden una matriz de polipropileno cristalino y una fase amorfa que comprende copolímeros de propileno con etileno y/u otras alfa-olefinas.

Se proporcionan los siguientes ejemplos a los fines de ilustrar la presente divulgación.

Caracterización

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

5 Porosidad y área de superficie con mercurio:

La medición se realiza con un porosímetro Carlo Erba modelo "Pascal 240".

La porosidad se determina por la intrusión de mercurio bajo presión. Para determinarla, se usa un dilatómetro calibrado (diámetro del capilar: 3 mm) CD3P (por Carlo Erba), conectado a un depósito de mercurio y una bomba de alto vacío. Una cantidad ponderada de muestra se coloca en el dilatómetro. El aparato se coloca luego a alto vacío (<0,1 mm Hg) y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. El dilatómetro se conecta entonces al depósito de mercurio y se deja que el mercurio fluya lentamente hasta alcanzar el nivel marcado en el dilatómetro a una altura de 10 cm. La válvula que conecta el dilatómetro con la bomba de vacío se cierra y luego la presión del mercurio aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 140 kg/cm. Bajo el efecto de la presión, el mercurio penetra en los poros y el nivel desciende de conformidad con la porosidad del material.

15 La porosidad (cm<sup>3</sup>/g) (para soportes y catalizadores de poros de hasta 1000 nm y polímeros de hasta 10000 nm) y la curva de distribución de poros se calcula directamente a partir de la curva integral de distribución de poros, que es función de la reducción de volumen de los valores de mercurio y presión aplicada (todos estos datos los proporciona y elabora la computadora asociada al porosímetro, que está equipada con un software Pascal dedicado suministrado por C. Erba).

20 El tamaño medio de los poros se determina multiplicando el promedio ponderado por la curva de distribución de poros que calcula la suma de todos los valores obtenidos multiplicando el volumen relativo (%) de cada fracción de poros en el rango 0-1000 nm de la curva por el radio medio de poro de dicha fracción y dividiendo por 100 a la suma así obtenida.

**Ejemplos**

Procedimiento general para la preparación del componente catalizador

25 En un reactor de acero 11 provisto de un agitador, se introdujeron 500 cm<sup>3</sup> de TiCl<sub>4</sub> a 0°C; a temperatura ambiente y mientras se agitaban, se introdujeron 30g del aducto junto con una cantidad de ftalato de diisobutilo como donador interno en una relación molar Mg/donador de 8. El conjunto se calentó a 100°C durante 90 minutos y estas condiciones se mantuvieron durante 60 minutos. Se detuvo la agitación y después de 15 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado y la temperatura se mantuvo a 100°C. Se llevó a cabo un tratamiento adicional del sólido y se añadieron 500 cm<sup>3</sup> de TiCl<sub>4</sub>, la mezcla se calentó a 110°C durante 10 min. y se mantuvieron dichas condiciones durante 30 minutos en condiciones de agitación (500 rpm). Luego se discontinuó la agitación y después de 30 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado y la temperatura se mantuvo a 110°C. Se llevó a cabo un tratamiento adicional del sólido y se añadieron 500 cm<sup>3</sup> de TiCl<sub>4</sub>, la mezcla se calentó a 120°C durante 10 min. y se mantuvieron dichas condiciones durante 30 minutos en condiciones de agitación (500 rpm). Se interrumpió la agitación y después de 30 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado y se mantuvo la temperatura a 120°C. Posteriormente, se realizaron 3 lavados con 500 cm<sup>3</sup> de hexano anhidro a 60°C y 3 lavados con 500 cm<sup>3</sup> de hexano anhidro a temperatura ambiente. El componente de catalizador sólido obtenido luego se secó al vacío en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura que oscilaba entre 40 y 45°C.

Procedimiento general para la prueba de polimerización de propileno.

40 Se utilizó un autoclave de acero de 4 litros, equipado con agitador, manómetro, termómetro, sistema catalizador de alimentación, líneas de alimentación de monómero y camisa termostática. El reactor se cargó con 0,01g del componente catalizador sólido de 0,76 g de TEAL, 0,06g de ciclohexilmetildimetoxisilano, 3,2 l de propileno y 2,0 l de hidrógeno. El sistema se calentó a 70°C durante 10 min. con agitación y se mantuvo en estas condiciones durante 120 min. Al final de la polimerización, el polímero se recuperó mediante la eliminación de los monómeros que no habían reaccionado y se secó al vacío.

A diferencia del procedimiento general para el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, se utilizaron una cantidad diferente de catalizador (0,025g), donador (0,3g de ciclohexilmetildimetoxisilano) y 1,25 l de hidrógeno.

Asimismo, para los ejemplos 2 y 3 y el ejemplo comparativo 2, se utilizaron, respecto del procedimiento general, una cantidad diferente de donador (0,315g de ciclohexilmetildimetoxisilano) e hidrógeno (1,25 l).

50 **Ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1**

En un reactor de recipiente equipado con un agitador IKA RE 166 que contiene 1030 g de EtOH anhidro a -8°C se introdujeron con agitación 550 g de MgCl<sub>2</sub> y 16 g de agua. Una vez finalizada la adición de MgCl<sub>2</sub>, la temperatura se elevó hasta 108°C y este valor se mantuvo durante 20 horas. Posteriormente, mientras se mantenía la temperatura a 108°C, la mezcla se alimentaba mediante una bomba volumétrica configurada a 62 ml/min, junto con el aceite OB 55 alimentado mediante una bomba volumétrica configurada a 225 ml/min, a una unidad de emulsificación que operaba a 2.800 rpm y producía una emulsión de la mezcla en el aceite. La mezcla y el aceite se alimentaban de manera

continua; la mezcla a aproximadamente 108°C se descargaba de forma continua en un recipiente que contenía 22 litros de hexano frío que se mantuvo bajo agitación y se enfrió de modo que la temperatura final no fuera mayor que 12°C. Después de 24 horas, las partículas sólidas del aducto recuperado se lavaron con hexano y se secaron al vacío a 40°C. El análisis de la composición mostró que las partículas contenían 61,5 % en peso de EtOH, 1,45% de agua y el resto era MgCl<sub>2</sub>.

El aducto se desalcoholizó en forma térmica en un flujo de nitrógeno a temperatura creciente hasta que el contenido de EtOH alcanzó una composición química de un 36,2% de EtOH, un 1,9% de H<sub>2</sub>O, una porosidad que deriva de los poros hasta 1000 nm de 0,595 cm/g y un radio medio de poro de 183,2 nm. La fracción de porosidad que deriva de poros de radio que oscila entre 100 y 1000 nm (LRP Porosidad de radio alta) fue de un 36,3% respecto de la porosidad total.

Las partículas de aducto parcialmente desalcoholizadas se alimentaron en la zona cavitada de un aparato tipo Loedige colocado después de la zona de fluidización rápida y antes de la zona densificada de un reactor de bucle con circulación en fase gaseosa. En la zona de fluidización rápida, las partículas son transportadas hacia arriba por la alta velocidad del nitrógeno que fluye y en la zona densificada, las partículas fluyen hacia abajo por la acción de gravedad. El nitrógeno en circulación se mantuvo en estado isotérmico estacionario a 90°C durante 20 horas, mediante alimentación de agua caliente en la camisa del reactor. Transcurrido ese tiempo, las partículas de aducto se enfriaron a temperatura ambiente mediante alimentación de agua a temperatura ambiente en la camisa y posteriormente se descargaron. El producto descargado tuvo una composición química de un 35,8% de EtOH y un 2% de H<sub>2</sub>O. Su porosidad total fue de 0,589 cm/g, el LRP se elevó a un 74,8% y el tamaño medio del poro se elevó a 204,4 nm. Luego, las muestras de dichos aductos desalcoholizados antes (comparativo) y después del tratamiento isotérmico estacionario se utilizaron para preparar, de conformidad con el procedimiento general, el componente catalizador que fue posteriormente utilizado en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se informan en la Tabla 2.

### Ejemplos 2 y ejemplo comparativo 2

Se preparó una cantidad inicial de aducto de MgCl<sub>2</sub>\*2.8C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH de conformidad con el método que se describe en el Ejemplo 2 de la Publicación PCT No. W098/44009, pero a una escala mayor.

El aducto se desalcoholizó en forma térmica en un flujo de nitrógeno a temperatura creciente hasta que el contenido de EtOH alcanzó una composición química de un 43,3% en peso de EtOH con una porosidad que deriva de los poros hasta 1000 nm de 0,279 cm/g y un radio medio de poro de 156 nm. El aducto parcialmente desalcoholizado se trató posteriormente a 90°C durante 3 horas, en un estado isotérmico estacionario en un bucle de circulación de gas nitrógeno como se describe en el Ejemplo 1. El producto descargado tuvo una composición química de un 42% de EtOH. Su porosidad total fue de 0,30 cm/g, la fracción de porosidad que deriva de poros con un radio que oscila entre 100 y 1000 nm (LRP) fue de un 80,2% respecto de la porosidad total y el radio medio de poro se elevó a 224,4 nm.

Luego, se utilizaron una muestra de dicho aducto isotérmicamente desalcoholizado y una muestra del aducto no sujeto a tratamiento isotérmico para preparar, de conformidad con el procedimiento general, los componentes catalizadores que fueron posteriormente utilizados en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se informan en la Tabla 1.

### Ejemplo 3

Se preparó una cantidad inicial de MgCl<sub>2</sub>\*2.8C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH de conformidad con el método que se describe en el Ejemplo 2 de la Publicación PCT No. W098/44009, pero a una escala mayor.

El aducto se desalcoholizó en forma térmica en un flujo de nitrógeno a temperatura creciente hasta que el contenido de EtOH alcanzó una composición química de un 42,3% EtOH con una porosidad que deriva de los poros hasta 1000 nm de 0,230 cm/g y un radio medio de poro de 137,5 nm. La fracción de porosidad que deriva de poros de radio que oscila entre 100 y 1000 nm (LRP, Porosidad de radio alta) fue de un 51,7% respecto de la porosidad total.

El aducto parcialmente desalcoholizado se trató posteriormente a 90°C durante 6 horas, en un estado isotérmico estacionario en un bucle de circulación de gas nitrógeno como se describe en el Ejemplo 1. El producto descargado tuvo una composición química de un 42,3% de EtOH. Su porosidad total fue de 0,23 cm/g, la fracción de porosidad que deriva de poros con un radio que oscila entre 100 y 1000 nm (LRP) se incrementó a un 77,6% respecto de la porosidad total y el radio medio de poro se elevó a 204,2nm.

Luego, se usó una muestra de dicho aducto isotérmicamente tratado para preparar, de conformidad con el procedimiento general, el componente catalizador que se utilizó posteriormente en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se informan en la Tabla 1.

### Ejemplos 4-5 y ejemplo comparativo 3

Se preparó una cantidad inicial de aducto MgCl<sub>2</sub> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH que contenía un 55,6% en peso de alcohol de conformidad con el método descrito en el Ejemplo 2 de la Publicación PCT No. WO98/44009, pero operando a una escala mayor.

El aducto se desalcoholizó en forma térmica en un flujo de nitrógeno a temperatura creciente hasta que el contenido de EtOH alcanzó una composición química de un 43,0% EtOH con una porosidad que deriva de los poros hasta 1000

nm de 0,232 cm/g y un radio medio de poro de 79,1 nm. La fracción de porosidad que deriva de poros de radio que oscila entre 100 y 1000 nm (LRP, Porosidad de radio alta) fue de un 24,0% respecto de la porosidad total.

5 El aducto parcialmente desalcoholizado se trató posteriormente a 90°C durante 8 horas, en un estado isotérmico estacionario en un bucle de circulación de gas nitrógeno como se describe en el Ejemplo 1. El producto descargado (A1) contenía un 42,7% de EtOH. Su porosidad total fue de 0,196 cm/g, la fracción de porosidad que deriva de poros con un radio que oscila entre 100 y 1000 nm (LRP) se incrementó a un 66,6% respecto de la porosidad total y el radio medio de poro se elevó a 151,5nm.

10 Otra cantidad de aducto parcialmente desalcoholizado se trató posteriormente a 78°C durante 8 horas, en un estado isotérmico estacionario en un bucle de circulación de gas nitrógeno como se describe en el Ejemplo 1. El producto descargado (A2) contenía un 43,0% de EtOH. Su porosidad total fue de 0,22 cm/g, la fracción de porosidad que deriva de poros con un radio que oscila entre 100 y 1000 nm (LRP) se incrementó a un 35,8% respecto de la porosidad total y el radio medio de poro se elevó a 95,9nm.

15 Luego, las muestras de dichos aductos desalcoholizados antes (comparativo) y después del tratamiento isotérmico estacionario se utilizaron para preparar, de conformidad con el procedimiento general, el componente catalizador que fue posteriormente utilizado en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se informan en la Tabla 1.

**Ejemplos 6-7 y ejemplo comparativo 4**

Se preparó una cantidad inicial de aducto de  $MgCl_2 \cdot C_2H_5OH$  que contenía un 55,6% en peso de alcohol de conformidad con el método que se describe en el Ejemplo 2 de W098/44009, pero a una escala mayor.

20 El aducto se desalcoholizó en forma térmica en un flujo de nitrógeno a temperatura creciente hasta que el contenido de EtOH alcanzó una composición química de un 37,4% de EtOH con una porosidad que deriva de los poros hasta 1µm de 0,338 cm/g y un radio medio de poro de 129,6 nm. La fracción de porosidad que deriva de poros de radio que oscila entre 100 y 1000 nm (LRP, Porosidad de radio alta) fue de un 42,6% respecto de la porosidad total.

25 Una muestra del aducto parcialmente desalcoholizado se trató posteriormente a 100°C durante 8 horas, en un estado isotérmico estacionario en un bucle de circulación de gas nitrógeno como se describe en el Ejemplo 1. El producto descargado (B1) contenía un 36,2% de EtOH. Su porosidad total fue de 0,338 cm/g, la fracción de porosidad que deriva de poros con un radio que oscila entre 100 y 1000 nm (LRP) se incrementó a un 52,5% respecto de la porosidad total y el radio medio de poro se elevó a 151,9nm.

30 Otra cantidad de aducto parcialmente desalcoholizado se trató posteriormente a 110°C durante 8 horas, en un estado isotérmico estacionario en un bucle de circulación de gas nitrógeno como se describe en el Ejemplo 1. El producto descargado (B2) contenía un 36,6% de EtOH. Su porosidad total fue de 0,355 cm/g, la fracción de porosidad que deriva de poros con un radio que oscila entre 100 y 1000 nm (LRP) se incrementó a un 63,48% respecto de la porosidad total y el radio medio de poro se elevó a 154,2nm.

35 Luego, las muestras de dichos aductos desalcoholizados antes (comparativo) y después del tratamiento isotérmico estacionario se utilizaron para preparar, de conformidad con el procedimiento general, el componente catalizador que fue posteriormente utilizado en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se informan en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	Actividad Kg/gcat	I.I.	Porosidad del polímero (cm3/g)	Densidad aparente del polímero
1	10,7	96,1		0,34
Comp.1	15,3	96,3		0,37
2	16	97,4		0,33
Comp.2	20	97,5		0,41
3	20,1	97,1		0,38
4	30,3	98,2	0,25	0,41
5	33,6	97,8	0,23	0,40

# ES 2 724 954 T3

Comp 3	32,4	97,9	0,17	0,46
6	19,3	96,9	0,51	0,33
7	17,7	96,2	0,62	0,33
Comp. 4	14	96,1	0,47	0,40

## REIVINDICACIONES

1. Un precursor de catalizador sólido que comprende cloruro de magnesio y etanol en donde:
  - (i) la porosidad total del mercurio que deriva de los poros con un radio de hasta 1000 nm es de al menos 0,15 cm<sup>3</sup>/g;
  - 5 (ii) el radio medio de poro (APR) determinado por un porosímetro de mercurio oscila entre 20,0 y 300,0 μm;
  - (iii) la fracción de porosidad que deriva de poros de radio que oscila entre 100 y 1000 nm (LRP) es de al menos un 25% respecto de la porosidad total y
  - (iv) el valor de la fórmula (APR / % en peso de EtOH) \*LRP es mayor que 50,0 cuando APR es menor que 100 nm y el valor de dicha fórmula es mayor que 210,0 cuando APR es mayor que 100 nm.
- 10 2. El precursor catalizador sólido de la reivindicación 1, donde la porosidad total de mercurio oscila entre 0,15 y 0,6 cm<sup>3</sup>/g.
3. El precursor catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1, donde el radio medio de poro (APR) oscila entre 50,0 y 250,0 nm.
- 15 4. El precursor catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1, en donde la fracción de LRP es de preferentemente al menos un 30% de la porosidad total.
5. El precursor catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1, donde el APR es menor que 100 nm y el valor de la fórmula (APR / % en peso de tEtOH) \*LRP es mayor que 60,0.
6. El precursor catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1 y/o la reivindicación 2, donde APR es mayor que 100 nm y el valor de la fórmula (APR / % en peso de tEtOH) \*LRP es mayor que 220,0.
- 20 7. El precursor catalizador sólido de la reivindicación 1, donde el porcentaje en peso de etanol respecto de la cantidad total del precursor oscila entre un 15 y un 50% en peso.
8. Un procedimiento para la preparación del precursor sólido de la reivindicación 1, que comprende:
  - (a) formar un aducto de MgCl<sub>2</sub>\*mEtOH\*nH<sub>2</sub>O donde m es entre 1 y 6 y n es entre 0,01 y 0,6 mediante el contacto de MgCl<sub>2</sub> y etanol a la temperatura de fusión de dicho aducto o a una temperatura mayor y el mantenimiento de dichas condiciones para obtener un aducto completamente fundido;
  - 25 (b) solidificarlo en la forma de partículas discretas,
  - (c) someter las partículas que provienen de (b) a una etapa de desalcoholización que remueve al menos un 10% (cantidad molar) del contenido inicial de alcohol y
  - (d) someter las partículas que provienen de (c) a una etapa de tratamiento isotérmico a una temperatura que oscila entre 50 y 150°C durante un tiempo que oscila entre 1 y 60 horas llevado a cabo mediante la recirculación continua de un flujo de nitrógeno a través de dichas partículas.
- 30 9. Los componentes del catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenidos por reacción de los precursores sólidos de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores con uno o más compuestos de metales de transición.
- 35 10. Los componentes del catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 9, donde el compuesto del metal de transición se selecciona entre compuestos de titanio de fórmula Ti(OR)<sub>n</sub>X<sub>y-n</sub> donde n es un valor entre 0 e y; e y es la valencia de titanio; X es cloro y R es un radical de hidrocarburo.
11. Los componentes del catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 9, donde la reacción entre el compuesto del metal de transición y el aducto se lleva a cabo en presencia de un compuesto donador de electrones seleccionado entre ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas.
- 40 12. El catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende el producto de la reacción entre un componente catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 y un compuesto de organoaluminio.
13. El catalizador para la polimerización de olefinas de conformidad con la reivindicación 12, que comprende además un donador externo.
- 45 14. El catalizador para la polimerización de olefinas de conformidad con la reivindicación 13, donde el donador externo se selecciona de compuestos de silicio que contienen al menos un enlace Si-OR de fórmula R<sub>a</sub><sup>1</sup>R<sub>b</sub><sup>2</sup>Si(OR<sup>3</sup>)<sub>c</sub>, donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma (a + b + c) es 4; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, y R<sup>3</sup> son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono.
- 50 15. El proceso para la polimerización de olefinas de fórmula CH<sub>2</sub>=CHR, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.