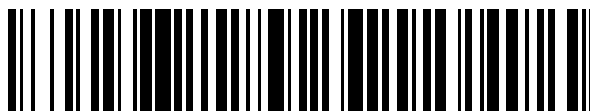


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 306**

51 Int. Cl.:

**B01J 29/04** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 4/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2014 PCT/BR2014/050048**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15089615**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14870939 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 3083041**

54 Título: **Soporte de catalizador y procesos relacionados**

30 Prioridad:

**18.12.2013 US 201361917764 P**

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

**24.09.2020**

73 Titular/es:

**BRASKEM S.A. (100.0%)  
Rua Eteno 1561, Complexo Petroquímico de  
Camaçari  
42810-000 Camaçari - BA, BR**

72 Inventor/es:

**CARDOSO, RENATA, DA SILVA;  
FERNANDES, JONAS, ALVES;  
WASHBURGER, MÁRCIA, REGINA y  
BARBOSA, CESAR, AUGUSTO, SALES**

74 Agente/Representante:

**ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María**

ES 2 784 306 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

Soporte de catalizador y procesos relacionados

5 **Antecedentes de la invención**

Los soportes catalíticos basados en compuestos de magnesio, en particular, cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ), son los más eficaces para la producción de catalizadores Ziegler-Natta (ZN) para la polimerización de olefinas. Posiblemente, una de las principales ventajas de usar un vehículo inorgánico para un catalizador ZN es el control de la morfología, que permite la producción de polímeros con una forma, densidad aparente y distribución de tamaño de partículas previsibles debido al fenómeno de la replicación. Dada la importancia de la naturaleza del soporte y su cristalización, resulta importante explorar rutas alternativas para la preparación del soporte.

Desde principios de la década de 1970, la literatura de patentes y los artículos científicos han descrito rutas para preparar soportes esféricos a partir de haluros de magnesio. Una de las rutas más importantes y ampliamente usadas para obtener partículas esféricas y porosas es mediante emulsión de aceite. Este método se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses US 4.469.648, US 4.399.054, US 5.578.541 y US 6.861.385. Tales documentos describen un catalizador obtenido a partir de un soporte basado en la formación de una emulsión de un producto fusionado entre  $MgCl_2$  y alcohol a alta temperatura (120 °C) y presión (980 kPa (9,8 bares)), seguida de la posterior precipitación de esta emulsión en un medio no disolvente a baja temperatura. Además, el documento US 6.323.152 enseña que se requiere un período de contacto largo (más de 10 horas) para lograr una fundición completa entre los componentes de mezcla en el aceite ( $MgCl_2$  y alcohol).

En otro procedimiento, las partículas esféricas se obtienen a través de una técnica de secado por pulverización, tal como se menciona en los documentos US 6.982.237, EP0123767, US 4.376.062 y US 4.311.817. En este caso, la solución se alimenta al equipo mediante el bombeo y su paso a través de un atomizador a alta temperatura. El disolvente se evapora en una cámara para formar partículas secadas esféricas. El producto se separa en el ciclón del gas y este se recoge en un recipiente, seguido de una etapa de recuperación de disolvente a partir de la parte superior del ciclón. Sin embargo, en este proceso resulta necesario controlar varios parámetros, por ejemplo; la velocidad de alimentación, el flujo de gas para pulverizar, la temperatura del flujo de gas para pulverizar, el caudal del gas de vehículo en una cámara y la temperatura del gas de vehículo. De manera adicional, este proceso implica la evaporación del disolvente para la posterior precipitación del sólido, que contribuye a la formación de partículas. Por tanto, esta técnica depende mucho de las condiciones experimentales. Por ejemplo, la retirada rápida de alcohol puede conducir a la formación de partículas huecas frágiles, que no son adecuadas para la producción de catalizadores ZN debido a la deficiente resistencia mecánica de las partículas.

Por otra parte, la patente estadounidense n.º 4.421.674 describe soportes de catalizador que se obtienen a través de una técnica de secado por pulverización similar. Esta describe la aplicación de una solución de  $MgCl_2$  con alcohol, que se calienta de 40 a 100 °C. A continuación, esta solución se dispersa a través de una boquilla de pulverización y el disolvente se evapora a alta temperatura, aproximadamente 180 °C. En este caso, se transporta una gran cantidad de disolvente al secador por pulverización, lo que reduce la capacidad de retención del disolvente (vapor) en la corriente de gas y lo que puede dar como resultado un alto contenido del disolvente en el producto final. Cabe señalar que se proporcionó información limitada con respecto a la morfología del soporte en la patente estadounidense n.º 4421674 y el catalizador obtenido se evaluó únicamente para la polimerización de etileno llevada a cabo a baja presión.

Otra ruta para la producción de soportes esféricos es a través de una técnica de enfriamiento por pulverización, tal como se menciona en la patente estadounidense n.º 4.829.034. Una solución, una suspensión o un producto fundido se atomiza en una pulverización de gotas finas de forma esférica dentro de una cámara de enfriamiento por pulverización. En este caso, las gotas se juntan con la corriente de gas inerte a baja temperatura, que solidifica las gotas. Una mezcla de compuesto de magnesio, alcohol y donador interno de electrones en estado fundido se bombea, a continuación, a una boquilla y las gotas pulverizadas se juntan con el gas o fluido inerte frío, que fluye desde la parte inferior hasta la parte superior de la cámara de enfriamiento por pulverización, para formar partículas esféricas. La patente europea EP0700936 describe un proceso para la producción de un componente de catalizador sólido para la polimerización en fase gaseosa de olefinas a partir de una mezcla de un compuesto de magnesio con un alcohol que se pulveriza en estado fundido en una columna de pulverización. De manera simultánea, el interior de la columna de pulverización se enfría hasta una temperatura a la que se obtiene un componente sólido (B) sin ninguna vaporización sustancial del alcohol en la mezcla (A), para obtener el sólido (B), seguido de la retirada parcial del alcohol del sólido (B) entre 20 °C y 60 °C a presión reducida, para obtener un componente sólido (C).

En ambos casos, se usa una mezcla fundida y se pulveriza en una columna de pulverización que contiene un gas o fluido a baja temperatura para obtener un catalizador de componente sólido. En este proceso, como el proceso de secado por pulverización, resulta necesario controlar muchas variables, tales como: la velocidad de alimentación, el flujo de gas para pulverizar, el caudal del gas de vehículo en una cámara, la temperatura del gas de vehículo, el tubo calentado para la transferencia de la solución por encima de 100 °C, la homogeneidad del gas en todo el sistema, el control de temperatura para mantener el suministro de gas y la cámara de precipitación. Todos estos factores pueden conducir a un proceso más complejo y costoso.

En otro procedimiento más, la solicitud de patente WO2014095523A1 describe el uso de una técnica de enfriamiento por pulverización como proceso alternativo para solidificar un aducto de  $Mg(OR^1)_2$  y alcohol fusionado en un líquido frío, en ausencia de un dispersante líquido inerte. La mezcla fundida de  $Mg(OR^1)_2$  y alcohol se pudo pulverizar a través de un dispositivo en un entorno de baja temperatura para causar la solidificación de las partículas. Por tanto, se sugiere que el proceso de preparación de soporte se someta a procesamiento en condiciones de alta temperatura y presión.

El documento US 7.060.763 relata los aductos de dicloruro de magnesio-etanol y los componentes de catalizador obtenidos a partir de los mismos.

El documento US 2013/137827 describe un proceso para la polimerización de polímeros basados en olefinas que contienen fracciones de alto peso molecular en modo condensado y supercondensado.

El documento US 5.100.849 se refiere a un proceso para la producción de un catalizador para la polimerización de olefinas.

### Sumario de la invención

En el presente documento, se describen soportes de catalizador novedosos, así como un proceso de fabricación y uso. A continuación, se describen las distinciones respecto a las técnicas tradicionales de enfriamiento por pulverización y secado por pulverización y las diferencias entre las propiedades del soporte de catalizador final.

La presente invención desvela un proceso para la fabricación de un componente de soporte de catalizador que comprende un compuesto inorgánico, un alcohol ROH y un aditivo para aumentar la solubilidad del compuesto inorgánico en el alcohol ROH, que comprende las etapas de: a) disolver el compuesto inorgánico y el aditivo en el alcohol ROH para formar una solución en un reactor a 100 °C o menos en una atmósfera inerte a una presión entre 100 y 500 kPa (1 y 5 bares); b) transferir la solución a un atomizador; c) atomizar la solución para formar gotas; d) poner en contacto las gotas con un líquido no disolvente a una temperatura entre 10 °C y -30 °C para precipitar partículas esféricas; e) separar el líquido no disolvente de las partículas esféricas; y f) lavar y secar las partículas esféricas para formar un soporte de catalizador.

(i) En la presente invención, la temperatura para preparar la solución de  $MgCl_2$ , aditivo y alcohol está por debajo de 100 °C y es de 50 °C a 70 °C en algunas realizaciones. En cambio, la técnica anterior conocida enseña valores superiores a 100 °C.

(ii) La presente invención no requiere la preparación de una mezcla fundida, lo que permite el uso de condiciones más suaves. Por ejemplo, la mezcla inicial para obtener la solución alcohólica se puede preparar durante aproximadamente 1-3 horas en un recipiente (tal como el Reactor A de la Figura 1, a continuación) y a baja presión (menos de 200 kPa (2 bares)). Además, existe una reducción en cuanto al consumo de energía, así como una mayor simplicidad y seguridad operativa en el proceso global.

(iii) La solución alcohólica comprende un compuesto inorgánico, un alcohol ROH y un aditivo. El alcohol ROH consiste en un R elegido de un grupo hidrocarburo C1-C18 y el aditivo puede ser un aditivo basado en flúor.

(iv) La precipitación de partículas sólidas se produce a través del paso de dichas soluciones alcohólicas en un atomizador localizado dentro de un reactor en una atmósfera inerte y a una presión entre 100 y 200 kPa (1 y 2 bares). El reactor contiene un hidrocarburo no disolvente a baja temperatura. La solución se pulveriza en pequeñas gotas, que se transportan al atomizador mediante la presión controlada del gas inerte aplicado sobre la solución alcohólica. Este procedimiento tiene menos variables en comparación con procesos convencionales, tales como el enfriamiento por pulverización. Además, el uso de baja temperatura y baja presión promueven tiempos de cristalización mucho más largos para formar partículas esféricas.

El soporte de catalizador preparado es, en general, esférico y tiene una actividad demostrable para la polimerización de olefinas, tal como se observa en el presente documento.

Se prepara un soporte de catalizador mediante un método modificado de enfriamiento por pulverización, que comprende (a) un compuesto inorgánico, tal como un compuesto de magnesio; (b) un alcohol ROH, en donde R se puede elegir de un grupo hidrocarburo C1-C18; y (c) uno o más aditivos, tales como hidrofluoroalquenos (HFA), derivados de poliarietercetona (PAEK), derivados de poli(oxi-1,2-etanodiilo), poliéter alifático, ácido poliláctico y polisorbatos. De manera más específica, el uno o más aditivos pueden ser: 1,1,1,2-tetrafluoretano; 1,1,1,2,3,3,3,3-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4-heptafluorobutano; 1,1,3,3,4,4-hexafluorobutano; 1,1,1,2,3,4-hexafluorobutano; 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorohexano; 1,1,1,2,2,3,3,4,5-nonafluorohexano; 1,1,1,2,2,3,3,4,5-octafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,5-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4,5-octafluoropentano; 1,1,1,2,2,4,4,5,5-nonafluoropentano; 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano; trifoliado de sorbitán, monooleato de sorbitán, monolaurato de sorbitán, monolaurato de polioxietilen sorbitán, monooleato de polietilen sorbitán, lecitina natural, polioxietilen éter de oleílo, polioxietilen éter de estearilo, polioxietilen éter de laurilo, copolímeros de bloques de oxietileno y oxipropileno, ácido oleico, lecitina sintética, dioleato de dietilen glicol, tetrahidrofurfurilo, oleato, etiloleato, miristato de isopropilo, monooleato de glicerilo, monoestearato de glicerilo, monoricinoleato de glicerilo, alcohol de cetilo, polietilen glicol, polioxipropileno glicol, cloruro de cetil piridinio, aceite de oliva, monolaurato de glicerilo,

fenoléter de polioxietilen nonilo, monolaurato de polioxietileno, polietilenglicol-b-polipropileno, dilaurato de polioxietileno de ácido oleico, éter de polioxietilen estearilo, polieteretercetona, polietercetona, polietercetonaacetona, polietercetonaetercetonaacetona, polieteretercetonaacetona.

5 La cantidad de aditivo en el soporte inorgánico obtenido muestra al menos del 0,01 al 20 % en peso. El soporte de catalizador preparado tiene un patrón de difracción de rayos X y un perfil de endoterminia de fundición distintos en comparación con la técnica anterior descrita en el presente documento. En una realización de la invención, el soporte de catalizador tiene al menos un pico, tal como se muestra mediante la difracción de rayos X, en donde únicamente un pico está en el intervalo de 0° a 10°.

10 Los perfiles de fundición complementarios del aducto de  $MgCl_2.nEtOH$  usando el termograma de DSC son un parámetro importante para distinguir las propiedades físicas del soporte inorgánico preparado. Las reivindicaciones con respecto a las propiedades físicas de los soportes obtenidos mediante la técnica de emulsión de aceite, tales como la que se muestra en la patente WO1998044009 (donde el aducto es  $MgCl_2.mROH.nH_2O$ , donde R es un alquilo C1-C10,  $2 \leq m \leq 4,2$ ,  $0 \leq n \leq 0,7$ ), describieron que el perfil térmico no muestra picos a temperaturas por debajo de 90 °C. En el caso de los picos presentados por debajo de 90 °C, la entalpía de fusión asociada a dichos picos es inferior al 30 %. El pico máximo se produce a temperaturas entre 95 y 115 °C. En la patente estadounidense n.º 7.060.763, el aducto de  $MgCl_2.mEtOH$  ( $m=2,5$  a  $3,2$ ) se caracterizó por un perfil de DSC que tenía un único pico de temperatura de fundición ( $T_m$ ) de más de 109 °C, con una entalpía de fusión asociada ( $\Delta H$ ) de 103 J/g o inferior. La patente estadounidense n.º 7087688 reivindica el aducto de  $MgCl_2.mEtOH.nH_2O$  ( $3,4 < m \leq 4,4$  y  $0 < n \leq 0,7$ ) con un único pico de fundición entre 90-105 °C y una entalpía de fusión asociada inferior a 125 J/g en el perfil de DSC.

25 El soporte de catalizador de la presente invención tiene un perfil de DSC único. Por ejemplo, el perfil de DSC puede tener al menos un primer pico de transición térmica entre 112 °C y 154 °C. Este también puede tener un segundo pico de transición térmica entre 181 °C y 215 °C. Es más, este puede tener un tercer pico de transición térmica entre 235 °C y 248 °C, tal como se muestra mediante DSC.

#### Breve descripción de los dibujos

30 Las realizaciones de la invención se describirán a modo de ejemplo con referencia a los dibujos adjuntos.

La **Figura 1** es una ilustración del aparato usado para preparar el soporte catalítico.

35 La **Figura 2** es un termograma de DSC de los soportes SSB01 a SSB08.

La **Figura 3** muestra los patrones de difracción de rayos X de polvo de  $MgCl_2$  y las muestras de soporte SSB01 a SSB08.

40 La **Figura 4** muestra el análisis termogravimétrico (TGA en inglés) de las muestras de soporte SSB01 a SSB08.

La **Figura 5** son imágenes obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM en inglés).

#### Descripción detallada de la invención

45 Para los fines de la descripción en lo sucesivo en el presente documento, se ha de entender que las realizaciones descritas a continuación pueden suponer variaciones y realizaciones alternativas.

50 También se ha de entender que los artículos, las composiciones y/o los procesos específicos descritos en el presente documento son de ejemplo y no se deben considerar como limitantes.

La presente invención describe un soporte catalítico preparado usando un método modificado de enfriamiento por pulverización. El sistema de producción se ejemplifica en la Figura 1, que ilustra las etapas del proceso de transferencia, pulverización y precipitación para obtener las partículas inorgánicas esféricas usadas para soportar un catalizador ZN. En primer lugar, la solución se prepara en el Reactor A (1). La solución se transfiere a través de un conducto (2) de 0,32 cm (1/8 de pulgada) que contiene una camisa para controlar la temperatura durante la transferencia de la solución (3). El tamaño y la forma de las gotas producidas mediante el atomizador se controlan mediante la presión de líquido (4) y la presión de gas, opcional (5). El tipo de atomizador (6) no está limitado y se pueden explorar diferentes tipos de acuerdo con la escala y las condiciones del experimento. La cristalización de las partículas se produce a través del contacto de las gotas de solución alcohólica con el líquido de hidrocarburo inerte a baja temperatura en el Reactor B (7). Todas las etapas se realizaron en atmósfera de nitrógeno o argón. En los ejemplos descritos en la presente invención, los soportes de catalizador se producen usando dos sistemas de boquilla: atomizador de gas y boquilla de pulverización hidráulica. En el caso de usar un atomizador de gas, la atomización se produce mediante la combinación de presiones de gases y de líquidos inertes. En el caso de usar una boquilla de pulverización hidráulica, la atomización se produce mediante la presión de líquido.

65 El soporte de catalizador producido mediante el método modificado de enfriamiento por pulverización se prepara a

partir de una solución alcohólica que comprende un compuesto inorgánico, un alcohol ROH y un aditivo para aumentar la solubilidad del compuesto inorgánico en el alcohol ROH:

el compuesto inorgánico es un compuesto de magnesio (tal como un haluro de magnesio y/o alcóxido de magnesio), que se puede mezclar con alcohol para formar una solución. El alcohol tiene la Fórmula ROH, en donde R es un grupo hidrocarburo C1-C18, que permite el uso de un alcohol diferente y, por lo tanto, diferentes relaciones molares. Por ejemplo, el alcohol puede ser metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, isobutanol, 2-etilhexanol, cloroetanol, 2,2,2-tricloroetanol. La mezcla resultante se puede agitar a una temperatura de 30 °C a 100 °C, de manera más específica, de 50 °C a 70 °C, para formar la solución alcohólica.

El compuesto inorgánico (por ejemplo, los compuestos de magnesio, tales como haluro de magnesio y/o alcóxido de magnesio) se mezcla con alcohol y uno o más aditivos, en el que los aditivos pueden ser compuestos basados en flúor, tales como hidrofluoroalquenos (HFA), u otros compuestos, tales como derivados de poliariletercetona (PAEK), derivados de poli(oxi-1,2-etanodiilo), poliéter alifático, ácido poliláctico y polisorbatos. Los ejemplos de compuestos basados en flúor incluyen: 2H, 3H perfluoropentano; 1,1,1,2-tetrafluoretano; 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4-heptafluorobutano; 1,1,3,3,4,4-hexafluorobutano; 1,1,1,2,3,4-hexafluorobutano; 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorohexano; 1,1,1,2,2,3,3,4,5-nonafluorohexano; 1,1,1,2,2,3,3,4-octafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,5-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4,5-octafluoropentano; y 1,1,1,2,2,4,4,5,5-nonafluoropentano, 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano. Otros ejemplos opcionales de aditivos incluyen: trifoliado de sorbitán, monooleato de sorbitán, monolaurato de sorbitán, monolaurato de polioxietilen sorbitán, monooleato de polietilen sorbitán, lecitina natural, polioxietilen éter de oleílo, polioxietilen éter de estearilo, polioxietilen éter de laurilo, copolímeros de bloques de oxietileno y oxipropileno, ácido oleico, lecitina sintética, dioleato de dietilen glicol, tetrahidrofurfurilo, oleato, etiloleato, miristato de isopropilo, monooleato de glicerilo, monoestearato de glicerilo, monoricinoleato de glicerilo, alcohol de cetilo, polietilen glicol, polioxipropileno glicol, cloruro de cetil piridinio, aceite de oliva, monolaurato de glicerilo, fenoléter de polioxietilen nonilo, monolaurato de polioxietileno, dilaurato de polioxietileno, éter de polioxietilen estearilo, polietilenglicol-b-polipropileno, ácido oleico, polietertercetona, polietercetona, polietercetonaacetona, polietercetonaetercetonaacetona, polietertercetonaacetona. La cantidad de aditivo en el soporte de catalizador puede ser entre el 0,01 y el 20 % en peso. El alcohol es ROH, en donde R es un grupo hidrocarburo C1-C18.

Las soluciones alcohólicas resultantes descritas anteriormente se pueden aerosolizar mediante su pulverización a través de una boquilla, que se coloca dentro del reactor, tal como se representa en la Figura 1. Las soluciones aerosolizadas pueden formar un precipitado cuando se ponen en contacto con un líquido inerte a baja temperatura, entre -30 °C a 0 °C. Como resultado, se obtienen partículas generalmente esféricas, tal como se muestra en la Figura 5.

El líquido no disolvente o inerte puede ser un hidrocarburo alifático y aromático. El hidrocarburo alifático se selecciona del grupo que consiste en isoparafina, hexano, heptano, octano, nonano, decano, ciclohexano o mezcla de dos o más hidrocarburos. El hidrocarburo aromático se selecciona de benceno, tolueno, xileno o la mezcla de dos o más hidrocarburos.

El soporte catalítico resultante se puede someter a un tratamiento térmico con el fin de retirar el exceso de compuesto o compuestos de alcohol o aditivo. La cantidad de alcohol retirada debe corresponder a una composición, en la que el soporte inorgánico obtenido muestre una relación molar de al menos 0,5 mol de alcohol por mol de MgCl<sub>2</sub>.

El catalizador para la polimerización de olefinas se prepara mediante la reacción entre el soporte de catalizador, tal como se ha descrito anteriormente, con uno o más haluros de titanio. Los ejemplos del haluro de titanio incluyen, pero sin limitación, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrabutoxi titanio, tetraetoxi titanio, cloruro de tributoxi titanio, dicloruro de dibutoxi titanio y trietoxi titanio. Los compuestos de haluro de titanio incluyen aquellos que tienen cloro (como tetracloruro de titanio). El haluro de titanio se puede usar solo o en presencia de disolvente inerte. En algunas realizaciones, el componente de haluro de titanio se añade con un compuesto donador interno, tal como un ftalato, succinato, diéter, benzoato o compuesto químicamente similar.

Las realizaciones de los soportes de catalizador descritos en la presente solicitud se obtuvieron a partir de soluciones alcohólicas de, que comprenden: (a) un compuesto inorgánico, que es un compuesto de magnesio, y (b) un compuesto inorgánico y uno o más aditivos, a través de una técnica modificada de enfriamiento por pulverización para formar partículas generalmente esféricas que tienen propiedades físicas diferenciadas en comparación con los soportes de catalizador conocidos.

Algunas propiedades físicas se ejemplifican en la Figura 2. Los termogramas de DSC de los soportes de la invención SSB01 a SSB08 tienen picos endotérmicos a tres temperaturas de transición diferentes. La transición térmica "A" se produce entre 112 °C y 154 °C; la transición térmica "B" se produce entre 181 °C y 215 °C; y la transición térmica "C" se produce entre 235 °C y 248 °C.

Con el fin de evaluar el efecto del método de aerosolización, se usaron diferentes tipos de boquillas que dieron como resultado dos soportes de catalizador SSB04 (Ejemplo 4) y SSB05 (Ejemplo 5) diferentes. La muestra SSB04 se

obtuvo mediante el paso de la solución alcohólica resultante a través de una boquilla de atomizador de gas. El soporte de catalizador SSB05 se produjo mediante la boquilla de pulverización hidráulica. Los termogramas de DSC muestran eventos térmicos distinguibles entre SSB04 y SSB05, sin embargo, en ambos casos, los principales picos endotérmicos se produjeron a temperaturas por encima de 112 °C.

En otra realización, el haluro de magnesio se mezcló con un aditivo de derivado de mono-(9Z)-9-octadecenoato, poli(oxi-1,2-etanodiol) (MOP en inglés) en presencia de un alcohol para obtener la muestra SSB06 (que tenía el 1,4 % en peso de MOP, Ejemplo 06) y la muestra SSB07, que tenía el 4,8 % en peso de MOP (Ejemplo 07). Tal como se muestra en la Figura 2, la adición de MOP en la solución alcohólica inicial altera los picos endotérmicos de las partículas finales.

En otra realización más, se preparó una solución alcohólica con  $MgCl_2$ , el 1,3 % en peso de MOP y el 28,4 % en peso de compuesto basado en flúor 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano para producir la muestra SSB08 (Ejemplo 8). Tal como se muestra en la Figura 2, la adición de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano alteró adicionalmente los picos endotérmicos de las partículas finales en una solución que tenía MOP.

Los ejemplos de la invención descritos en el presente documento también se analizaron mediante análisis de difracción de rayos X. Tal como se muestra en la Figura 3, los patrones de difracción de los soportes de catalizador (SSB01-SSB08) son diferentes en las diferentes condiciones de experimento y también en comparación con el  $MgCl_2$  anhidro, que presenta una estructura de empaquetado cerrado cúbica que proporciona fuertes picos de  $2\theta$  a 15°, 35° y 50,4°.

Los Ejemplos 01 a 03 describen los soportes de catalizador SSB01 a SSB03, respectivamente, y muestran amplias características de difracción observadas a aproximadamente 5,6-6,1°. Estos resultados sugieren la presencia de una región amorfa en las partículas inorgánicas obtenidas. Además, en comparación con los resultados mencionados en las patentes citadas, las partículas inorgánicas obtenidas mostraron picos de XRD adicionales con alta intensidad de  $2\theta$  a 8,8° y 9,4° en el caso de SSB01 y 8,3° en el caso de SSB02. El soporte SSB03, tal como se describe en el Ejemplo 3, se sometió a un tratamiento térmico para la eliminación parcial de alcohol y mostró un patrón de difracción diferente sin un pico de alta intensidad por debajo de 10°. La reflexión de alta intensidad por debajo de 10° caracteriza la interacción del alcohol a lo largo del eje z de la estructura en capas de  $MgCl_2$  romboédrico.

Con el fin de evaluar el efecto de las partículas inorgánicas producidas mediante diferentes tipos de boquillas, las muestras SSB04 y SSB05 se prepararon tal como se describe en los Ejemplos 4 y 5, respectivamente. El espectro de difracción de estos soportes no mostró picos de difracción de alta intensidad a  $2\theta$  por encima de 10°, de manera más específica, entre 10° y 50°. En particular, la muestra SSB04 mostró un único pico de mayor intensidad a  $2\theta = 8,9^\circ$  y un pico discreto a  $2\theta = 9,4^\circ$ . En cambio, la muestra SSB05 mostró un único pico de ángulo bajo ( $<10^\circ$ ), que era de  $2\theta = 8,3^\circ$ . En las tres muestras finales, resulta importante mencionar que la introducción de aditivos, con el objetivo de mejorar la incorporación de  $MgCl_2$  usando alcohol como agente de solvatación, mostró de manera sistemática al menos un pico de ángulo bajo de alta intensidad ( $<10^\circ$ ). La muestra SSB06, que usaba el 1,4 % en peso de MOP, mostró picos de difracción de  $2\theta$  a 8,9° y 9,3°. Por otra parte, las muestras SSB07 y SSB08 mostraron un único pico cristalino de  $2\theta$  a 8,9° y 8,4°, respectivamente. Por lo tanto, las muestras preparadas tal como se describe en los Ejemplos 6 a 8 mostraron patrones de difracción muy únicos. Aunque los aditivos mejoran la incorporación de  $MgCl_2$  en el alcohol, que actúa principalmente como agente de solvatación, estos no afectaron a la formación de aductos cristalinos a picos de difracción de ángulo bajo. Además, los resultados obtenidos en las muestras SSB05, SSB07 y SSB08 mostraron un único pico cristalino a  $2\theta$  por debajo de 10°.

### Preparación de soporte

En algunas realizaciones del proceso para preparar un soporte de catalizador, el soporte de catalizador se puede preparar de acuerdo con las etapas, que comprenden:

Etapas 1: preparación de solución alcohólica

A fin de preparar una solución de compuesto inorgánico (por ejemplo, compuesto de magnesio) (del 4 % en peso al 50 % en peso) mediante la disolución en alcohol ROH con uno o más aditivos (del 5 % en peso al 50 % en peso), que actúa como agente de solvatación, se añaden todos los componentes a un reactor de vidrio (Figura 1) y se prepara la solución a temperaturas por debajo de 100 °C (por ejemplo, entre 30 °C y 80 °C) en una atmósfera inerte (nitrógeno o argón) en un sistema de agitación usando un agitador mecánico o magnético (por ejemplo, entre 100 RPM y 600 RPM).

Etapas 2: preparación del soporte

La solución se agita en una atmósfera de nitrógeno, ligeramente presurizada (100-500 kPa (1-5 bares)) a una temperatura por debajo de 100 °C (por ejemplo, entre 30 °C y 80 °C). A continuación, el reactor de vidrio se conecta a una línea de transferencia o un conducto encamisado, donde la temperatura es igual o ligeramente superior a la temperatura de la solución alcohólica. A continuación, la línea de transferencia se conecta a una boquilla (por ejemplo, un atomizador) mantenida dentro de un segundo reactor (por ejemplo, el Reactor B de la Figura 1), que contiene un líquido no disolvente a baja temperatura (de -30 °C a 10 °C) en una atmósfera inerte (nitrógeno o argón) ligeramente

presurizada, cuya presión es inferior a la de un primer reactor (por ejemplo, el Reactor A de la Figura 1), y se agita usando un agitador mecánico (por ejemplo, de 100 RPM a 600 RPM). La solución alcohólica se transfiere al atomizador debido a la mayor presión en el primer reactor (por ejemplo, el Reactor A de la Figura 1) y se pulveriza en una dirección vertical hacia abajo en pequeñas gotas (véase, por ejemplo, el atomizador/la boquilla en el Reactor B de la Figura 1), que se precipitan en forma de partículas generalmente esféricas cuando entran en contacto con el líquido no disolvente a baja temperatura (por ejemplo, de -30 °C a 10 °C).

La suspensión resultante de partículas generalmente esféricas y el líquido no disolvente se agita (por ejemplo, de 100 RPM a 600 RPM) a baja temperatura (por ejemplo, de -30 °C a 10 °C) durante varias horas (por ejemplo, de 0,1 a 6 h) antes de calentar lentamente la suspensión hasta temperatura ambiente. La velocidad de cristalización del soporte de catalizador depende del tiempo de residencia en el medio líquido (por ejemplo, en el Reactor B de la Figura 1), las condiciones de agitación (por ejemplo, la velocidad de rotación) y la temperatura, que afecta a la morfología y la resistencia mecánica de las partículas sólidas finales. Como resultado, estas condiciones pueden producir soportes de catalizador con diferentes estructuras cristalinas.

El agitado/la agitación se detiene para permitir que las partículas esféricas se depositen en la parte inferior del reactor. El exceso de líquido no disolvente se separa mediante una cánula en una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón), seguido de la adición de exceso de hexano o heptano para transferir la suspensión resultante a un matraz de filtro Schlenk. A continuación, los materiales no disolventes se lavan abundantemente a través de la parte inferior del matraz en atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón) que retiene las partículas generalmente esféricas en el filtro.

Al procedimiento le sigue una adición de hexano o heptano, que se agita durante 30 minutos en una atmósfera inerte y los líquidos se lavan abundantemente a través de la parte inferior del matraz Schlenk. Este proceso se repite varias veces (por ejemplo, de 1 a 10 veces) hasta que se retira el material no disolvente residual. Las partículas esféricas resultantes se secan, a continuación, con un flujo de nitrógeno o argón durante varias horas (por ejemplo, de 1 a 12 h) para obtener el soporte de catalizador.

Etapa 3: tratamiento térmico (opcional)

Las partículas esféricas se añaden a o se mantienen en un matraz de filtro Schlenk en una atmósfera inerte (nitrógeno o argón). El matraz se coloca dentro de un horno a una temperatura inicial por debajo de 80 °C y con un flujo de nitrógeno o argón que fluidifica el soporte esférico en el filtro del matraz Schlenk. El tratamiento térmico se puede llevar a cabo en condiciones isotérmicas durante varias horas (por ejemplo, de 0,1 a 12 h) o se pueden realizar rampas de temperatura hasta 250 °C con velocidades de rampa de 0,1 °C/min a 100 °C/min. A continuación, las partículas esféricas se enfrían hasta temperatura ambiente a velocidades de enfriamiento de 0,1 °C/min a 100 °C/min para obtener el soporte de catalizador.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Se preparó una solución de anhídrido de  $MgCl_2$  en etanol al 4,0 % en peso a temperatura ambiente. Esta solución se transfirió a través de un conducto encamisado de 0,32 cm (1/8 de pulgada) de diámetro externo con temperatura controlada conectado a un atomizador (boquilla de atomizador de gas) colocado dentro de un matraz de fondo redondo de 5 l para pulverizar las gotas de la solución alcohólica en la isoparafina secada a baja temperatura, aproximadamente -20 °C. La presión aplicada en el Reactor A (1) y el sistema (4) para transferir la solución alcohólica inicial al atomizador fue de 70 kPa (0,7 bares), mientras que la presión de  $N_2$  (5) fue de 100 kPa (1,0 bar). La suspensión resultante de las partículas precipitadas en la isoparafina se agitó durante una noche a 350 RPM. Después de agitar, la mezcla se dejó reposar durante 3 horas y, a continuación, se retiró el sobrenadante y se añadió 1 l de hexano secado para formar una suspensión con las partículas resultantes. La mezcla resultante se transfirió a través de una cánula a un matraz Schlenk, seguido de filtración y recuperación de las partículas, que se lavó varias veces con hexano de anhídrido y se secó con un flujo de nitrógeno. Todas las etapas de este experimento se llevaron a cabo en una atmósfera de  $N_2$  para obtener la muestra de soporte SSB01.

### Ejemplo 2

Se preparó una solución de anhídrido de  $MgCl_2$  en etanol al 12,2 % en peso a 60 °C. Esta solución se transfirió a través de un conducto encamisado de 0,32 cm (1/8 de pulgada) de diámetro externo con temperatura controlada directamente a un matraz de fondo redondo de 5 l sin el uso del atomizador. La solución alcohólica se transfirió a la isoparafina secada a baja temperatura, a aproximadamente -20 °C. La suspensión resultante de las partículas precipitadas en la isoparafina se agitó durante una noche a 350 RPM. Después de agitar, la mezcla se dejó reposar durante 3 horas y, a continuación, se retiró el sobrenadante y se añadió 1 l de hexano secado para formar una suspensión con las partículas resultantes. La mezcla resultante se transfirió a través de una cánula a un matraz Schlenk, seguido de filtración y recuperación de las partículas, que se lavó varias veces con hexano de anhídrido y se secó con un flujo de nitrógeno. Todas las etapas de este experimento se llevaron a cabo en una atmósfera de  $N_2$  para

obtener la muestra de soporte SSB02.

### Ejemplo 3

- 5 El catalizador de soporte se preparó tal como se describe en el Ejemplo 2, seguido de una etapa adicional para retirar el exceso de etanol de las partículas obtenidas a través de un tratamiento térmico, de la siguiente manera: el soporte se transfirió a un filtro Schlenk y se mantuvo con un flujo de nitrógeno a contracorriente dentro de un horno durante 1 hora a cada temperatura de 40 °C, 50 °C y 60 °C para obtener el soporte SSB03.

### 10 Ejemplo 4

- Se preparó una solución de anhídrido de  $MgCl_2$  en etanol al 12,2 % en peso a 60 °C. Esta solución se transfirió a través de un conducto encamisado de 0,32 cm (1/8 de pulgada) de diámetro externo con temperatura controlada conectado a un atomizador (boquilla de atomizador de gas) colocado dentro de un matraz de fondo redondo de 5 l para pulverizar las gotas de la solución alcohólica en la isoparafina secada a baja temperatura, aproximadamente -20 °C. La presión aplicada en el Reactor A (1) y el sistema (4) para transferir la solución alcohólica inicial al atomizador fue de 70 kPa (0,7 bares), mientras que la presión de  $N_2$  (5) fue de 100 kPa (1,0 bar). La suspensión resultante de las partículas precipitadas en la isoparafina se agitó durante una noche a 350 RPM. Después de agitar, la mezcla se dejó reposar durante 3 horas y, a continuación, se retiró el sobrenadante y se añadió 1 l de hexano secado para formar una suspensión con las partículas resultantes. A continuación, la mezcla resultante se transfirió a través de una cánula a un matraz Schlenk, seguido de filtración y recuperación de las partículas, que se lavó varias veces con hexano de anhídrido y se secó con un flujo de nitrógeno. Todas las etapas de este experimento se llevaron a cabo en una atmósfera de  $N_2$  para obtener la muestra de soporte SSB04.

### 25 Ejemplo 5

- Se preparó una solución de anhídrido de  $MgCl_2$  en etanol al 12,5 % en peso a 60 °C. Esta solución se transfirió a través de un conducto encamisado de 0,32 cm (1/8 de pulgada) de diámetro externo con temperatura controlada conectado a un atomizador (boquilla de pulverización hidráulica) y se colocó dentro de un matraz de fondo redondo de 5 l para pulverizar las gotas de la solución alcohólica en la isoparafina secada a baja temperatura, aproximadamente -20 °C. La presión aplicada en el Reactor A (1) y el sistema (4) para transferir la solución alcohólica inicial al atomizador fue de 100 kPa (1,0 bar). La suspensión resultante de las partículas precipitadas en la isoparafina se agitó durante una noche a 350 RPM. Después de detener la agitación, la mezcla se dejó reposar durante 3 horas y, a continuación, se retiró el sobrenadante y se añadió 1 l de hexano secado para formar una suspensión con las partículas resultantes. A continuación, la mezcla resultante se transfirió a través de una cánula a un matraz Schlenk, seguido de filtración y recuperación de las partículas, que se lavó varias veces con hexano de anhídrido y se secó con un flujo de nitrógeno. Todas las etapas de este experimento se llevaron a cabo en una atmósfera de  $N_2$  para obtener la muestra de soporte SSB05.

### 40 Ejemplo 6

- Se preparó una solución de anhídrido de  $MgCl_2$  en etanol al 15,6 % en peso a 60 °C. En esta solución se añadió el 1,4 % en peso de MOP y, a continuación, se transfirió a través de un conducto encamisado de 0,32 cm (1/8 de pulgada) de diámetro externo con temperatura controlada conectado a un atomizador (boquilla de pulverización hidráulica) colocado dentro de un matraz de fondo redondo de 5 l para pulverizar las gotas de la solución alcohólica en la isoparafina secada a baja temperatura, aproximadamente -20 °C. La presión aplicada en el Reactor A (1) y el sistema (4) para transferir la solución alcohólica inicial al atomizador fue de 100 kPa (1,0 bar). La suspensión resultante de las partículas precipitadas en la isoparafina se agitó durante una noche a 350 RPM. Después de detener la agitación, la mezcla se dejó reposar durante 3 horas y, a continuación, se retiró el sobrenadante y se añadió 1 l de hexano secado para formar una suspensión con las partículas resultantes. A continuación, la mezcla resultante se transfirió a través de una cánula a un matraz Schlenk, seguido de filtración y recuperación de las partículas, que se lavó varias veces con hexano de anhídrido y se secó con un flujo de nitrógeno. Todas las etapas de este experimento se llevaron a cabo en una atmósfera de  $N_2$  para obtener la muestra de soporte SSB06.

### 55 Ejemplo 7

- Se preparó una solución de anhídrido de  $MgCl_2$  en etanol al 18,0 % en peso a 60 °C. En esta solución se añadió el 4,8 % en peso de MOP y, a continuación, se transfirió a través de un conducto encamisado de 0,32 cm (1/8 de pulgada) de diámetro externo con temperatura controlada conectado a un atomizador (boquilla de pulverización hidráulica) colocado dentro de un matraz de fondo redondo de 5 l para pulverizar las gotas de la solución alcohólica en la isoparafina secada a baja temperatura, aproximadamente -20 °C. La presión aplicada en el Reactor A (1) y el sistema (4) para transferir la solución alcohólica inicial al atomizador fue de 100 kPa (1,0 bar). La suspensión resultante de las partículas precipitadas en la isoparafina se agitó durante una noche a 350 rpm. Después de agitar, la mezcla se dejó reposar durante 3 horas y, a continuación, se retiró el sobrenadante y se añadió 1 l de hexano secado para formar una suspensión con las partículas resultantes. La mezcla resultante se transfirió a través de una cánula a un matraz Schlenk, seguido de filtración y recuperación de las partículas, que se lavó varias veces con hexano de anhídrido y se



secó con un flujo de nitrógeno. Todas las etapas de este experimento se llevaron a cabo en una atmósfera de N<sub>2</sub> para obtener la muestra de soporte SSB07.

### Ejemplo 8

5 Se preparó una solución de anhídrido de MgCl<sub>2</sub> en etanol al 15,6 % en peso a 70 °C. En esta solución se añadió el 1,3 % en peso de MOP y el 28,4 % en peso de 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano. La solución resultante se transfirió a través de un conducto encamisado de 0,32 cm (1/8 de pulgada) de diámetro externo con temperatura controlada conectado a un atomizador (boquilla de pulverización hidráulica) colocado dentro de un matraz de fondo redondo de 5 l para pulverizar las gotas de la solución alcohólica en la isoparafina secada a baja temperatura, aproximadamente -20 °C. La presión aplicada en el Reactor A (1) y el sistema (4) para transferir la solución alcohólica inicial al atomizador fue de 100 kPa (1,0 bar). La suspensión resultante de las partículas precipitadas en la isoparafina se agitó durante una noche a 350 RPM. Después de agitar, la mezcla se dejó reposar durante 3 horas y, a continuación, se retiró el sobrenadante y se añadió 1 l de hexano secado para formar una suspensión con las partículas resultantes. La mezcla resultante se transfirió a través de una cánula a un matraz Schlenk, seguido de filtración y recuperación de las partículas, que se lavó varias veces con hexano de anhídrido y se secó con un flujo de nitrógeno. Todas las etapas de este experimento se llevaron a cabo en una atmósfera de N<sub>2</sub> para obtener la muestra de soporte SSB08.

### Síntesis de catalizador

### Ejemplo 9

20 En un matraz Schlenk de 300 ml equipado con un agitador mecánico sellado en una atmósfera de N<sub>2</sub> se añadieron 100 ml de TiCl<sub>4</sub> y la temperatura se enfrió hasta 0 °C. A continuación, se añadieron 5,7 g de soporte (obtenido a partir de los Ejemplos 1 al 8) y la mezcla se agitó a 350 RPM, seguido de la adición gota a gota de 22 ml de ftalato de diisobutilo en hexano al 10 % en peso. La temperatura de la mezcla reactiva se aumentó hasta 100 °C y se agitó durante 1 hora. El TiCl<sub>4</sub> sin reaccionar y sus residuos se retiraron mediante filtración, seguido de 100 ml adicionales de TiCl<sub>4</sub> para retirar los residuos restantes no deseados. Por tanto, la suspensión resultante se agitó durante 1 hora a 120 °C y se filtró de nuevo. El catalizador sólido se lavó varias veces con hexano de anhídrido a 60 °C y se secó en N<sub>2</sub> para obtener los catalizadores SCB01 a SCB08, a excepción de SCB05, muestra de soporte SB05 que se contaminó durante el experimento. Todo el TiCl<sub>4</sub> residual se inactivó con una mezcla de etanol/hexano.

### Polimerización de propileno

### Ejemplo 10

35 Las polimerizaciones de propileno se realizaron a granel usando un reactor de acero inoxidable de 3,8 l equipado con un agitador mecánico, un manómetro, un indicador de temperatura, un sistema para la alimentación del catalizador, una línea de suministro de monómero y una camisa para el control de temperatura termostática. En primer lugar, en un matraz en una atmósfera de N<sub>2</sub>, se dispersaron 10 mg de catalizador en 70 ml de hexano y, a continuación, se añadieron soluciones de hexano de trietil aluminio al 10 % en peso y ciclohexilmetil-dimetoxisilano al 5 % en peso. El contacto previo se dejó en agitación durante 10 minutos. En cuanto a la polimerización de propileno, el reactor se purgó con un flujo de nitrógeno a 70 °C durante 1 hora; a continuación, la dispersión de catalizador se introdujo en el reactor con un flujo de N<sub>2</sub> a 30 °C. En lo sucesivo en el presente documento, se alimentaron H<sub>2</sub> (100 kPa (1 bar)) y 2,3 kg de propileno líquido con agitación. La temperatura se elevó hasta 70 °C y la polimerización se llevó a cabo en esta condición durante 2 horas. El propileno sin reaccionar se retiró por vaporización instantánea y los polímeros resultantes SCB01-PP a SCB08-PP se recuperaron y se secaron a 70 °C al vacío.

50 La aplicación del sistema de catalizador del presente estudio no está limitada por la polimerización de propileno. Se puede aplicar en la polimerización de otras olefinas.

### CARACTERIZACIÓN

55 Se caracterizaron los soportes obtenidos mediante un análisis de espectrometría de absorción atómica (AA en inglés) en un Spectra A 50B Varian, se llevó a cabo una valoración potenciométrica en un 808 Titrand Metrohm y una espectrofotometría de ultravioleta-visible (UV-vis) en un Cary 100 Conc. Varian para cuantificar el Mg (%), Cl (%); en cuanto a las propiedades térmicas, se preparó una muestra de evaluación en bandejas de aluminio en una atmósfera de nitrógeno para evitar la exposición a la humedad y se analizó mediante un calorímetro de barrido diferencial (DSC en inglés) de TA Instruments, a una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de 25 °C a 300 °C. Las muestras se caracterizaron mediante un difractor de rayos X de polvo Rigaku D/Max 2100 con radiación Cu K $\alpha$  ( $\alpha$  = 1,5405 Å) con un monocromador de grafito de haz difractado. Las imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) se realizaron usando TM1000 - Hitach (bajo vacío). El tamaño de partículas promedio y la distribución de tamaño de partículas del soporte y el catalizador se llevaron a cabo mediante un método de difracción de luz láser usando el aparato Master Sizer Hydro 2000S a través de Malvern.

65 Los productos solubles de polipropileno xilenos (XS) resultantes se midieron de acuerdo con la norma ASTM D 5492-

06. Los análisis de Pentad se llevaron a cabo mediante un espectro de RMN en  $^{13}\text{C}$  en un Agilent de 500 MHz a 120 °C en TCE-d/ODCB-d (1:1 en v/v) equipado con una sonda de 5 mm. La cromatografía de permeación en gel (GPC en inglés) se llevó a cabo en un Alliance GPC 2000 a través de Waters usando TCB como disolvente a 140 °C, después de la calibración con muestras de poliestireno convencionales. Las mediciones de polvo de polímero se llevaron a cabo de acuerdo con la ASTM D 1921-OS.

5

Tabla 1 - Análisis elemental del soporte de catalizador

Soporte	(Mg) (%)	Cl (%)
SSB01	7,4	28,7
SSB02	8,6	35,7
SSB03	10,3	41,8
SSB04	8,0	29,7
SSB05	11,7	37,1
SSB06	8,8	56,0
SSB07	7,8	46,7
SSB08	7,3	22,1

Tabla 2 - Análisis elemental del catalizador

Catalizador <sup>a</sup>	(Mg) (%)	Cl (%)	Ti (%)
SCB01	16,2	58,6	5,8
SCB02	13,8	58,9	6,4
SCB03	14,6	58,4	5,3
SCB04	13,3	55,1	5,6
SCB05 <sup>b</sup>	ND	ND	ND
SCB06	13,3	56,0	6,9
SCB07	6,3	45,7	11,4
SCB08	7,6	42,4	10,4

10 <sup>a</sup>Los catalizadores SCB01 a SCB08 se prepararon a partir de sus correspondientes soportes números SSB01 a SSB08. <sup>b</sup>El soporte SSB05 no se usó para preparar el catalizador.

Tabla 3 - Intervalo y diámetro de partículas promedio

Catalizador <sup>a</sup>	D50 ( $\mu\text{m}$ )	Intervalo
SCB01	24	2,8
SCB02	90	2,0
SCB03	122	1,9
SCB04	45	2,8
SCB05	ND	ND
SCB06	72	1,8
SCB07	50	2,4
SCB08	54	2,3

15 <sup>a</sup>Los catalizadores SCB01 a SCB08 se prepararon a partir de sus correspondientes soportes números SSB01 a SSB08, a excepción del soporte SSB05, que no se usó para preparar el catalizador.

Tabla 4 - Rendimiento de catalizador y sus propiedades de polímeros correspondientes de SCB01-PP a SCB08-PP.

Polímeros	Actividad (kg/g)	XS <sup>a</sup> (%)	MFI	MWD <sup>b</sup>	mmmm <sup>c</sup> (% en moles)	% de polvo <sup>e</sup> <0,1 mm
SCB01-PP	6	8,4	14,3	4,2	90,6	ND
SCB02-PP	30	5,7	11,7	3,7	92,5	0,4
SCB03-PP	24	4,8	17,9	4,1	88,8	1,4
SCB04-PP	32	3,6	11,7	3,7	93,1	1,1
SCB05-PP <sup>d</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SCB06-PP	40	4,1	10,6	6,1	94,0	0,1
SCB07-PP	12	4,5	24,8	7,1	93,0	0,6
SCB08-PP	10	4,3	23,8	7,1	93,1	1,5

<sup>a</sup>Método en húmedo; <sup>b</sup>determinado con GPC; <sup>c</sup>determinado con RMN en <sup>13</sup>C; <sup>d</sup>no se preparó el SCB05; <sup>e</sup>no se midieron las muestras con una actividad inferior a 10 kg de PP/g de catalizador.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de un componente de soporte de catalizador preparado a partir de una solución alcohólica que comprende un compuesto inorgánico, que es un haluro de magnesio y/o óxido de magnesio, un alcohol ROH, en donde R es un grupo hidrocarburo C1-C18, y uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en
- aditivos basados en flúor seleccionados del grupo que consiste en
- 2H, 3H perfluoropentano; 1,1,1,2-tetrafluoretano; 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4-heptafluorobutano; 1,1,3,3,4,4-hexafluorobutano; 1,1,1,2,3,4-hexafluorobutano; 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorohexano; 1,1,1,2,2,3,3,4,5-nonafluorohexano; 1,1,1,2,2,3,3,4-octafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,5-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4,5-octafluoropentano; 1,1,1,2,2,4,4,5,5-nonafluoropentano y 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano;
- hidrofluoroalquenos;  
derivados de poliariletercetona;  
derivados de poli(oxi-1,2-etanodifilo);  
poliéter alifático;  
ácido poliláctico y  
polisorbatos;
- comprendiendo el proceso las etapas de:
- a. disolver el compuesto inorgánico y el aditivo en el alcohol ROH para formar una solución en un reactor a una temperatura de 30 °C a 70 °C, en una atmósfera inerte a una presión entre 100 y 500 kPa (1 y 5 bares);  
b. transferir la solución a un atomizador;  
c. atomizar la solución para formar gotas;  
d. poner en contacto las gotas con un líquido no disolvente a una temperatura entre 10 °C y -30 °C para precipitar partículas esféricas;  
e. separar el líquido no disolvente de las partículas esféricas; y lavar y secar las partículas esféricas para formar un soporte de catalizador.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el uno o más aditivos se seleccionan de
- aditivos basados en flúor seleccionados del grupo que consiste en
- 2H, 3H perfluoropentano; 1,1,1,2-tetrafluoretano; 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4-heptafluorobutano; 1,1,3,3,4,4-hexafluorobutano; 1,1,1,2,3,4-hexafluorobutano; 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorohexano; 1,1,1,2,2,3,3,4,5-nonafluorohexano; 1,1,1,2,2,3,3,4-octafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,5-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4,5-octafluoropentano; 1,1,1,2,2,4,4,5,5-nonafluoropentano y 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano;
- derivados de poli(oxi-1,2-etanodifilo);  
y  
polisorbatos.
3. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el uno o más aditivos se seleccionan de
- 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano  
y  
un derivado de mono-(9Z)-9-octadecenoato, poli(oxi-1,2-etanodifilo).
4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el aditivo es un derivado de mono-(9Z)-9-octadecenoato, poli(oxi-1,2-etanodifilo).
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente de soporte de catalizador fabricado tiene al menos un primer pico de transición térmica entre 112 °C y 154 °C, tal como se muestra mediante DSC.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el componente de soporte de catalizador fabricado tiene un segundo pico de transición térmica entre 181 °C y 215 °C, tal como se muestra mediante DSC.
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura en la Etapa a. es de 50 °C a 70 °C.

8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto inorgánico es  $MgCl_2$ , el aditivo es un derivado de mono-(9Z)-9-octadecenoato, poli(oxi-1,2-etanodifilo) y el alcohol ROH es etanol.
- 5 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, preferentemente de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la temperatura en la Etapa a. es de 30 °C a 60 °C, preferentemente de 50 °C a 60 °C.
10. Un componente de soporte de catalizador que comprende un haluro de magnesio y/o alcóxido de magnesio como compuesto inorgánico, un alcohol ROH, en donde R es un grupo hidrocarburo C1-C18, y uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en
- 10 aditivos basados en flúor seleccionados del grupo que consiste en
- 15 2H, 3H perfluoropentano; 1,1,1,2-tetrafluoretano; 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4-heptafluorobutano; 1,1,3,3,4,4-hexafluorobutano; 1,1,1,2,3,4-hexafluorobutano; 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorohexano; 1,1,1,2,2,3,3,4,5-nonafluorohexano; 1,1,1,2,2,3,3,4-octafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,5-heptafluoropentano; 1,1,1,2,2,3,4,5-octafluoropentano; 1,1,1,2,2,4,4,5,5-nonafluoropentano y 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano;
- 20 derivados de poli(oxi-1,2-etanodifilo);  
y  
polisorbatos.
- 25 11. Componente de soporte del catalizador de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la cantidad de aditivo es al menos del 0,01 al 20 % en peso.
12. Componente de soporte de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, que tiene al menos un primer pico de transición térmica entre 112 °C y 154 °C, tal como se muestra mediante DSC.
- 30 13. Componente de soporte de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde el aditivo se selecciona del grupo que consiste en
- 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano  
y
- 35 un derivado de mono-(9Z)-9-octadecenoato, poli(oxi-1,2-etanodifilo).
14. Componente de soporte de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en donde el aditivo es un derivado de mono-(9Z)-9-octadecenoato, poli(oxi-1,2-etanodifilo).
- 40

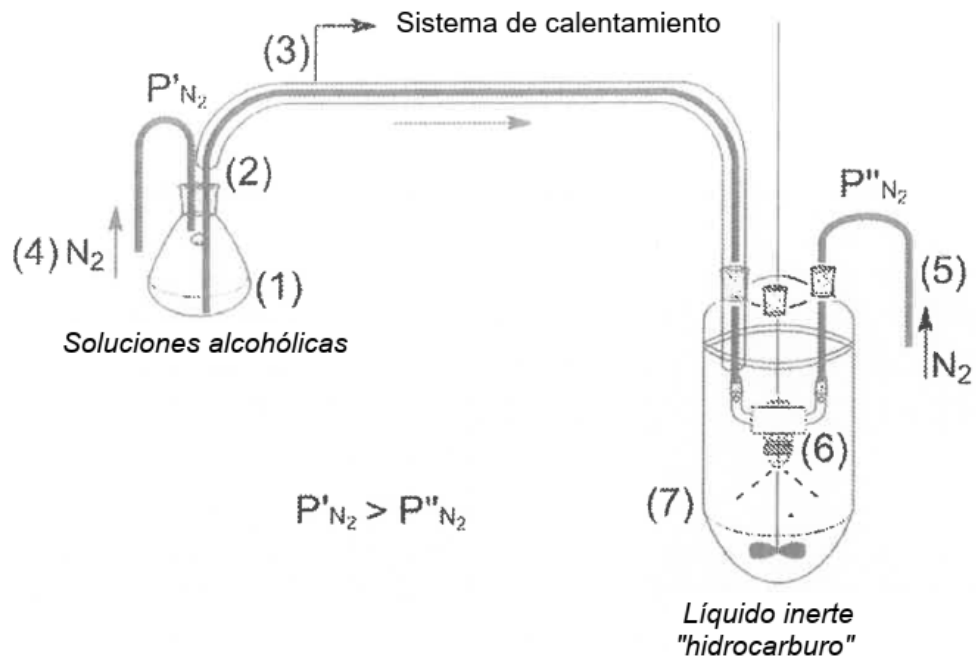


Figura 1 - Ilustración del aparato usado para preparar el soporte catalítico. (1) Reactor A; (2) línea de transferencia; (3) sistema encamisado para el control de calentamiento; (4) presión de líquido; (5) presión de gas; (6) atomizador/boquilla; (7) Reactor B.

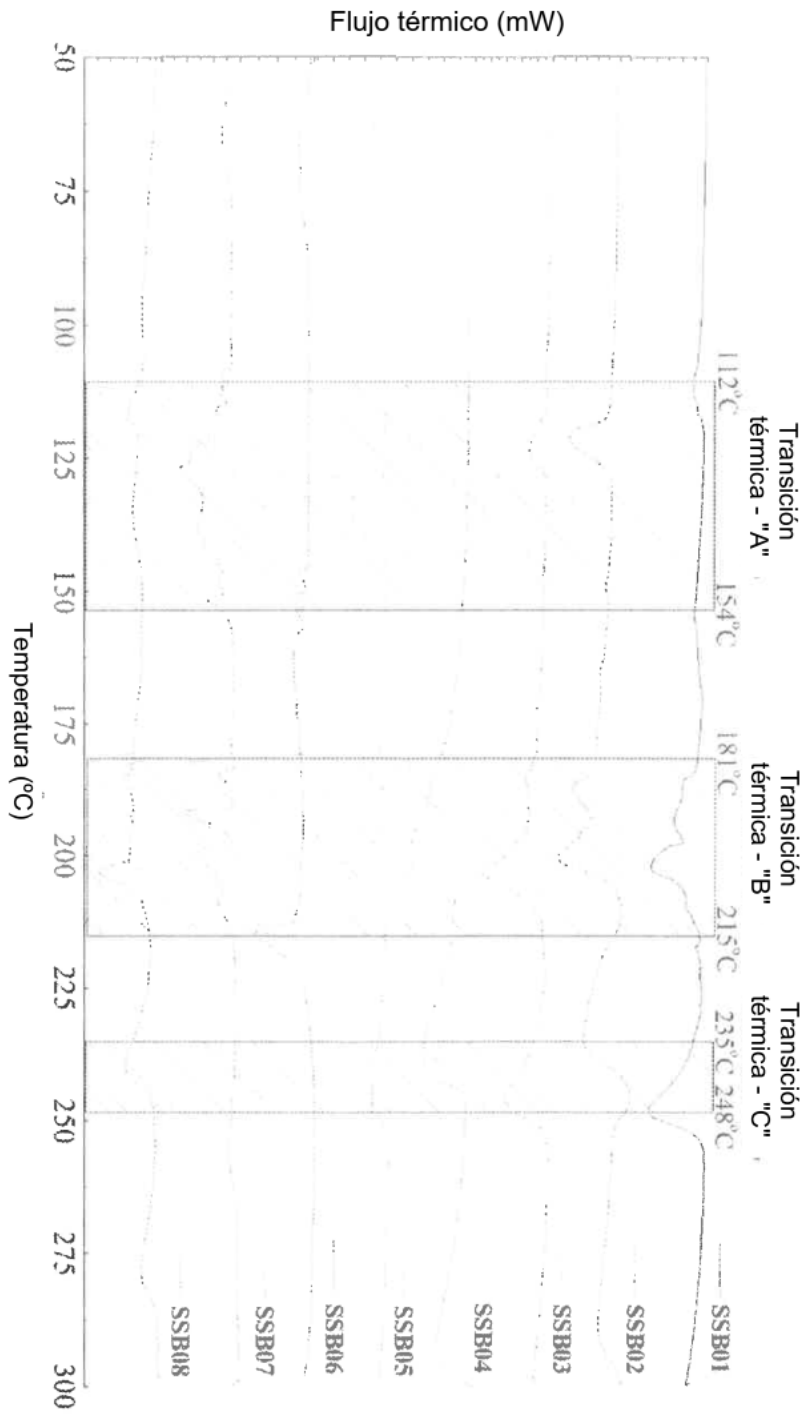


Figura 2 - Termograma de DSC de los soportes SSB01 a SSB08.

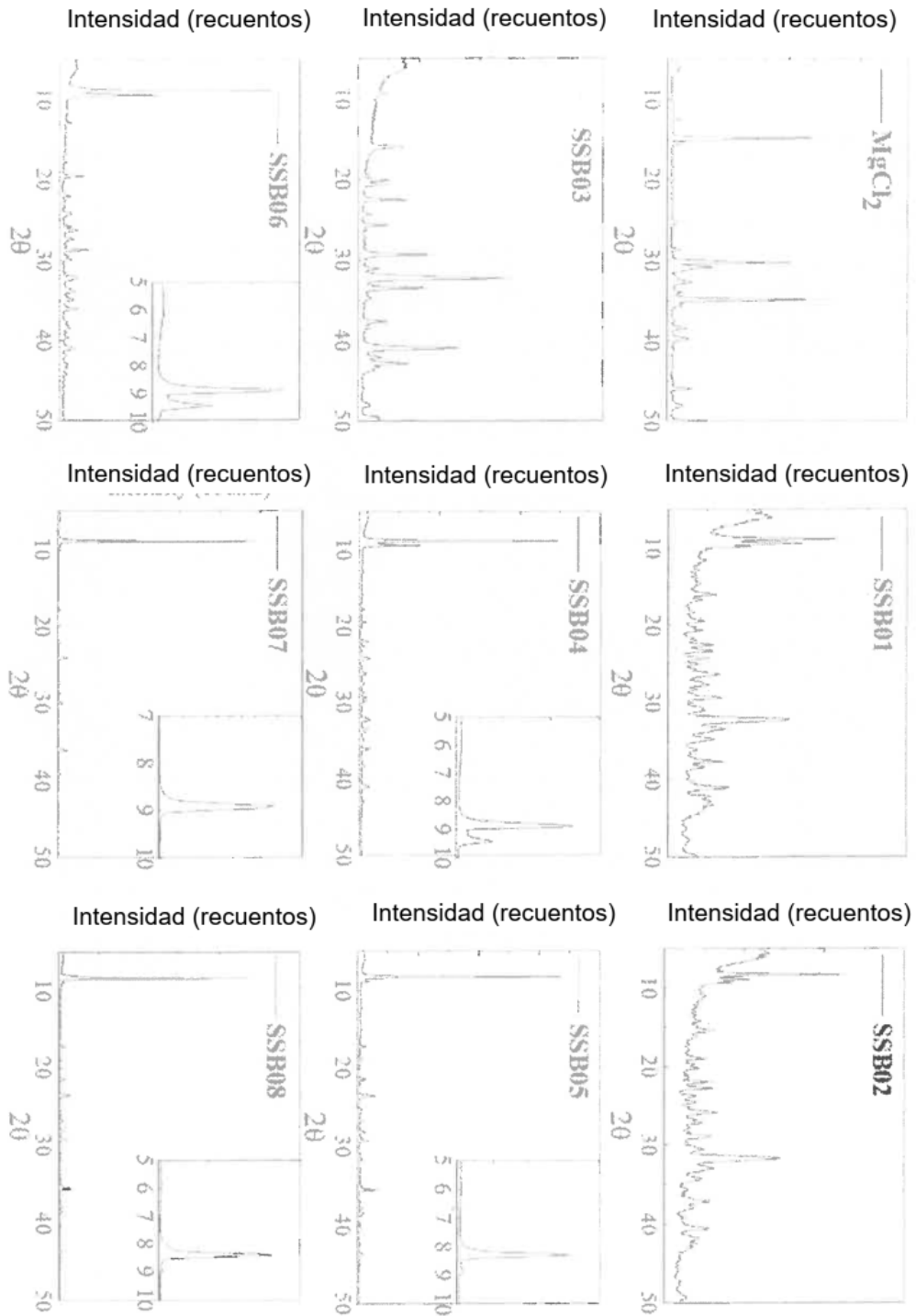


Figura 3 - Patrones de difracción de rayos X de polvo de  $MgCl_2$  y muestras de soporte SSB01 a SSB08.



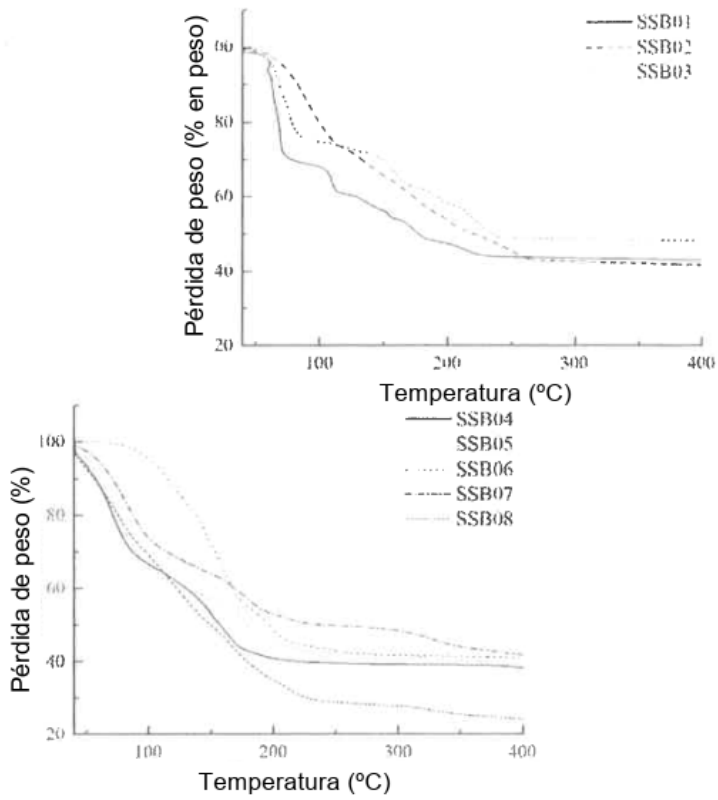


Figura 4 - Análisis termogravimétrico (TGA) de las muestras de soporte SSB01 a SSB08.

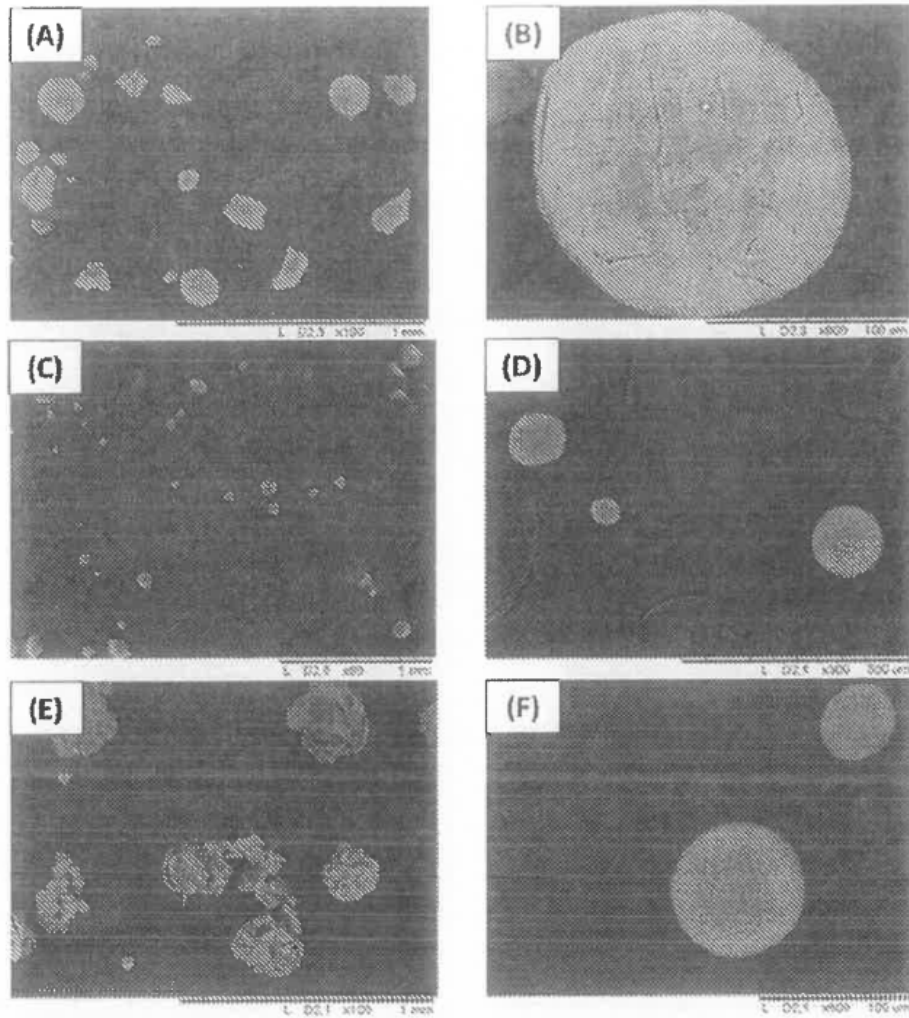


Figura 5 - Imágenes obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) de las muestras SSB01 (A) y (B); SSB02 (C) y (D); SSB03 (E) y (F).