

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 841**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2013 PCT/EP2013/066148**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14020093**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2013 E 13745633 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 2880064**

54 Título: **Aductos de dicloruro de magnesio-etanol y componentes catalizadores obtenidos a partir de los mismos**

30 Prioridad:

**03.08.2012 US 201261679446 P**  
**03.08.2012 EP 12179217**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.11.2020**

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)**  
**Via Pontaccio 10**  
**20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**EVANGELISTI, DANIELE;**  
**FANTINEL, FABIANA;**  
**GADDI, BENEDETTA;**  
**BRITA, DIEGO y**  
**COLLINA, GIANNI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 796 841 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-etanol y componentes catalizadores obtenidos a partir de los mismos

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a aductos de dicloruro de magnesio/etanol que se caracterizan por propiedades químicas y físicas particulares. Los aductos de la presente invención son particularmente útiles como precursores de componentes catalizadores para la polimerización de olefinas.

10

**Antecedentes de la invención**

Los aductos de  $MgCl_2 \cdot n$ alcohol y su uso en la preparación de componentes catalizadores para la polimerización de olefinas son bien conocidos en la técnica.

15

Los componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, obtenidos al hacer reaccionar aductos de  $MgCl_2 \cdot nEtOH$  con compuestos de metal de transición halogenados, son conocidos en la técnica y se describen por ejemplo en el documento USP 4.399.054 y USP 6.127.304. Los aductos se preparan al emulsionar el aducto fundido en un medio de dispersión inmiscible y al aplacar la emulsión en un fluido de enfriamiento para recoger el aducto en la forma de partículas esféricas. El aducto generado por este proceso en general tiene una cantidad de moles de alcohol por mol de  $MgCl_2$  de aproximadamente tres. Los catalizadores obtenidos por dichos aductos en general muestran una alta actividad pero en algunos casos deben mejorarse en términos de estabilidad morfológica. De acuerdo con las enseñanzas de la técnica, la estabilidad morfológica puede aumentarse al desalcoholizar en cierta medida el aducto para inducir la formación de la porosidad. El aducto obtenido de este modo necesita producir un catalizador que pueda ser más estable pero a menudo también menos activo en la polimerización. El documento EP395083 divulga un proceso de este tipo donde original un aducto  $MgCl_2 \cdot 3EtOH$  original se desalcoholiza a contenidos de alcohol molar bajo en el rango de 0,15 a 1,7 que corresponden a un contenido de alcohol en términos de porcentaje en peso de 45% o menor.

20

25

30

Para crear una mezcla correcta de propiedades el documento WO2012/084735 enseña a preparar aductos de cloruro de magnesio y etanol que tienen originalmente 4 moles de alcohol por mol de magnesio y también que contienen una cantidad relativamente alta de agua. Los aductos luego se desalcoholizan para crear aductos con poros que tienen un radio en un tamaño de rango específico. El catalizador de derivación muestra de hecho la capacidad de producir partículas de polímero con un porcentaje reducido de roturas en la polimerización de propileno pero con una densidad aparente aún a ser mejorada para alcanzar una productividad en planta satisfactoria. Por otro lado, el documento EP 1490416 B1 enseña expresamente a no exceder el 1% de agua en la preparación del aducto de etanol/cloruro de magnesio para que tenga una alta actividad. Esto se demuestra por el hecho de que cuando se aumenta la cantidad de agua (ejemplo comparativo 1), la actividad de polimerización disminuye. El solicitante también demostró que los aductos que tienen una cantidad limitada de agua y al menos 57% en peso de etanol como se enseña en la referencia citada no generan catalizadores con una estabilidad satisfactoria en la polimerización de etileno.

35

40

Por lo tanto, ha sido muy sorprendente descubrir que los aductos que tienen una porosidad reducida y relación de etanol/agua relativamente baja podrían generar catalizadores que a su vez producen polímeros que tienen una densidad aparente muy alta, buen equilibrio entre la actividad y la estereoespecificidad y alta estabilidad en la polimerización de etileno.

45

**Compendio de la invención**

Por lo tanto, la presente invención se refiere a aductos que comprenden  $MgCl_2$ , etanol y agua caracterizados porque la cantidad de etanol varía de 52% a 55% en peso, la cantidad de agua varía de 0,5 a 5% en peso, la relación de peso de etanol/agua es menor que 60 y la porosidad determinada con el método Hg debido a los poros con radio de hasta 1 mm y expresada en  $cm^3/g$ , es menor que 0,15.

50

**Descripción detallada**

Preferiblemente los aductos de la invención tienen un porcentaje de alcohol que varía de 53 a 55%. La cantidad de agua es preferiblemente más alta que 1%, más preferiblemente más alta que 1,4 y especialmente que varía de 1,5 a 3% en peso. La relación en peso de etanol/agua es preferiblemente más baja que 50, más preferiblemente más baja que 42 y especialmente más baja que 30. La porosidad es preferiblemente más baja que 0,1  $cm^3/g$ .

55

60

Los aductos de la invención también pueden caracterizarse adicionalmente por un diagrama de DSC (perfil) en el cual el pico principal tiene una temperatura de fusión a 97°C 61 mientras que el pico de temperatura de fusión ( $T_m$ ) más alto está siempre por debajo de 108°C. La entalpía de fusión total ( $\Delta H$ ) varía de 100 a 110 J/g. El análisis de DSC se lleva a cabo usando el aparato y la metodología descritos más adelante.

Los aductos de la presente invención pueden prepararse de acuerdo con diversos métodos. En particular los métodos generales descritos en el documento WO98/44009 son adecuados con la condición de que las cantidades de etanol y agua sean controladas cuidadosamente y se fijen dentro de los límites descritos.

5 De acuerdo con cualquiera de estos métodos los aductos se preparan mediante dispersión de las partículas de dicloruro de magnesio en un líquido inerte inmiscible con el aducto fundido y químicamente inerte a éste, calentando el sistema a temperatura igual o más alta que la temperatura de fusión del aducto de  $MgCl_2$ -ethanol y luego agregando la cantidad deseada de alcohol en la fase de vapor que también contiene la cantidad apropiada de agua en la misma. La temperatura se mantiene en valores de modo que el aducto se fusione completamente.

10 El aducto fundido se emulsiona entonces en un medio líquido que es inmiscible con y químicamente inerte al mismo y luego se aplaca al poner en contacto el aducto con un líquido de enfriamiento inerte, obteniendo así la solidificación del aducto. El líquido en el cual se dispersa el  $MgCl_2$  puede ser cualquier líquido inmiscible con y químicamente inerte al aducto fundido. Por ejemplo, pueden usarse hidrocarburos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos, así como aceites de silicona. Los hidrocarburos alifáticos, tales como aceite de vaselina, son particularmente preferidos. Después de que se dispersan las partículas de  $MgCl_2$  en el líquido inerte, la mezcla se calienta a temperaturas preferiblemente superiores a  $125^\circ C$  y más preferiblemente a temperaturas superiores a  $150^\circ C$ . De manera conveniente, se agrega el alcohol vaporizado a una temperatura igual o inferior a la temperatura de la mezcla.

20 De acuerdo con otro método, los aductos de la invención se preparan al poner en contacto el  $MgCl_2$  y alcohol y agua en ausencia del dispersante líquido inerte, calentando el sistema a la temperatura de fusión del aducto de  $MgCl_2$ -alcohol o superior y manteniendo dichas condiciones de modo de obtener un aducto completamente fundido. Dicho aducto fundido se emulsiona entonces en un medio líquido que es inmiscible con y químicamente inerte al mismo y finalmente se aplaca al poner en contacto el aducto con un líquido de enfriamiento inerte, obteniendo así la solidificación del aducto. En particular, el aducto se mantiene preferiblemente a una temperatura igual o superior a su temperatura de fusión, en condiciones de agitación, durante un período de tiempo igual o mayor que 10 horas, preferiblemente de 10 a 150 horas, más preferiblemente de 20 a 100 horas. De manera alternativa, para obtener la solidificación del aducto, se puede llevar a cabo un proceso de enfriamiento por pulverización del aducto fundido. Todos estos métodos proporcionan aductos sólidos que tienen una morfología esférica que son muy adecuados en la preparación de componentes catalizadores esféricos para la polimerización de olefinas y en particular para el proceso de polimerización de fase gaseosa.

35 El método de la presente invención proporciona aductos sólidos que tienen una morfología básicamente esférica que son particularmente adecuados en la preparación de componentes catalizadores esféricos para la polimerización de olefinas y en particular para el proceso de polimerización de fase gaseosa. La expresión morfología básicamente esférica significa que esas partículas que tienen una relación entre el eje más grande y el más pequeño es igual o menor que 1,5 y preferiblemente menor que 1,3.

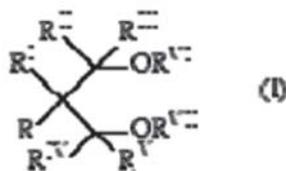
40 Tras la reacción con los compuestos de metal de transición, los aductos de la invención forman componentes catalizadores adecuados para la polimerización de olefinas.

45 Los aductos pueden hacerse reaccionar como tales con el compuesto de metal de transición o, de manera alternativa, pueden someterse a un paso preliminar de desalcoholización. Particularmente para la preparación de catalizadores de polimerización de etileno se prefiere el paso de desalcoholización.

50 Entre los compuestos de metal de transición son particularmente preferidos los compuestos de titanio de fórmula  $Ti(OR)_nXy-n$  en los cuales n está comprendida entre 0 e y; y es la valencia de titanio; X es halógeno y R es un radical hidrocarburo, preferiblemente alquilo, radical que tiene 1-10 átomos de carbono o un grupo COR. Entre ellos, particularmente preferidos son los compuestos de titanio que tienen al menos un enlace de Ti-halógeno, tales como tetrahaluros o halogenoalcoholatos de titanio. Los compuestos de titanio específicos preferidos son  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $Ti(OBu)_4$ ,  $Ti(OBu)Cl_3$ ,  $Ti(OBu)_2Cl_2$  y  $Ti(OBu)_3Cl$ . Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo al suspender el aducto en  $TiCl_4$  frío (en general  $0^\circ C$ ); luego la mezcla obtenida de este modo se calienta hasta  $80-135^\circ C$  y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. Después de eso se retira el exceso de  $TiCl_4$  y se recupera el componente sólido. El tratamiento con  $TiCl_4$  puede llevarse a cabo una o más veces.

60 La reacción entre el compuesto de metal de transición y el aducto también puede llevarse a cabo en presencia de un compuesto donador de electrones (donador interno) en particular cuando se preparará la preparación de un catalizador estereoespecífico para la polimerización de olefinas. Dicho compuesto donador de electrones puede seleccionarse de ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas o mezclas de los mismos. En particular, son preferidos los ésteres de alquilo y arilo de ácido mono o policarboxílicos tales como por ejemplo ésteres de ácido benzoico, ftálico, malónico y succínico. Ejemplos específicos de dichos ésteres son n-butiltalato, diisobutiltalato, di-n-octiltalato, dietil 2,2-diisopropilsuccinato, dietil 2,2-diciclohexil-succinato, etil-benzoato y p-etoxi etil-benzoato. Además, se usan los ésteres divulgados en el documento WO2010/078494 y US 7.388.061. Entre esta clase, particularmente preferidos son los

derivados de 2,4-pentanodiol dibenzoato. Más aun, pueden usarse de manera ventajosa también los 1,3 diéteres de la fórmula (I):



5

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

10

Se prefiere el uso de mezclas de succinatos, tales como dietil 2,2-diisopropilsuccinato y 1,3-diéteres pertenecientes a la fórmula (I).

El compuesto donador de electrones en general está presente en relación molar con respecto al magnesio comprendido entre 1:4 y 1:60.

15

Preferiblemente, las partículas de los componentes catalizadores sólidos tienen básicamente el mismo tamaño y morfología que los aductos de la invención comprendidos en general entre 5 y 150 nm.

20

Como se explicó, antes de la reacción con el compuesto de metal de transición, los aductos de la presente invención también pueden someterse a un tratamiento de desalcoholización dirigido a disminuir el contenido de alcohol y aumentar la porosidad del aducto en sí. La desalcoholización puede llevarse a cabo de acuerdo con metodologías conocidas tales como las descritas en el documento EP-A-395083. Dependiendo del alcance del tratamiento de desalcoholización, pueden obtenerse aductos parcialmente desalcoholizados que tienen un contenido de alcohol residual que varía de 1 a 40% y preferiblemente que varía de 5 a 30% moles de etanol por mol de MgCl<sub>2</sub>. Después del tratamiento de desalcoholización los aductos se hacen reaccionar con el compuesto de metal de transición, de acuerdo con las técnicas descritas anteriormente, para obtener los componentes catalizadores sólidos. Dicho tratamiento se lleva a cabo preferiblemente cuando es necesario preparar un catalizador para la polimerización de etileno o un catalizador para la preparación de copolímeros heterofásicos que contienen una cantidad sustancial de copolímero gomoso.

25

30

Los componentes catalizadores sólidos de acuerdo con la presente invención muestran un área superficial (por método B.E.T.) en general entre 10 y 500 m<sup>2</sup>/g y preferiblemente entre 20 y 350 m<sup>2</sup>/g y una porosidad total (por método B.E.T.) mayor que 0,15 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente entre 0,2 y 0,6 cm<sup>3</sup>/g.

35

La cantidad del compuesto de titanio en el componente catalizador final varía de 0,1 a 10%p, preferiblemente de 0,5 a 5%p.

Los componentes catalizadores de la invención forman catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas CH<sub>2</sub>=CHR, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono mediante reacción con compuestos de Al-alquilo. El compuesto de alquilo-Al puede ser de la fórmula AlR<sub>3-z</sub>X<sub>z</sub> anterior, en el cual R es un radical alquilo de hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, X es halógeno preferiblemente cloro y z es un número 0 ≤ z < 3. El compuesto de Al-alquilo se elige preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio tales como, por ejemplo, trimetilaluminio, 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 tales como AlEt<sub>2</sub>Cl y Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> opcionalmente en mezcla con dichos compuestos de trialquilaluminio.

45

La relación Al/Ti es mayor que 1 y en general está comprendida entre 50 y 2000.

50

Es posible usar en el sistema de polimerización un compuesto donador de electrones (donador externo) que puede ser igual o diferente al compuesto que puede usarse como donador interno divulgado anteriormente. En el caso de que el donador interno sea un éster de un ácido policarboxílico, en particular un ftalato, el donador externo se selecciona preferiblemente de los compuestos de silano que contienen al menos un enlace Si-OR, que tienen la 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 de alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono. Particularmente preferidos son los compuestos de silicio en los cuales a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono y R<sup>3</sup> es un grupo alquilo Ci-Cio, en particular metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-

55

butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano y diisopropildimetoxisilano. Más aun, también son preferidos los compuestos de silicio en los cuales a es 0, c es 3, R<sup>2</sup> es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado y R<sup>3</sup> es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

5 Además los éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y los 1,3 diéteres que tienen la fórmula previamente descrita pueden usarse como donador externo.

10 Como se indicó previamente los componentes de la invención y catalizadores obtenidos a partir de los mismos encuentran aplicaciones en los procesos para la (co)polimerización de olefinas de la fórmula CH<sub>2</sub>=CHR en la cual R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono.

15 Los catalizadores de la invención pueden usarse en cualquiera de los procesos de polimerización de olefina conocidos en la técnica. Pueden usarse 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. Más aun, también pueden usarse en el proceso de polimerización llevado a cabo en fase gaseosa operando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados de forma mecánica.

20 La polimerización se lleva a cabo en general a una temperatura de 20 a 120°C, preferiblemente de 40 a 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión de trabajo es en general de entre 0,1 y 10 MPa, preferiblemente de entre 1 y 5 MPa. En la polimerización a granel, la presión de trabajo es en general de entre 1 y 6 MPa, preferiblemente de entre 1,5 y 4 MPa.

25 Los catalizadores de la invención son muy útiles para preparar un rango amplio de productos de poliolefinas. Ejemplos específicos de los polímeros olefinicos que pueden prepararse son: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad mayor que 0,940 g/cc), que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono; polietilenos de baja densidad lineales (LLDPE, que tienen una densidad menor que 0,940 g/cc) y densidad muy baja y densidad ultra baja (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad menor que 0,920 g/cc, a 0,880 g/cc) que consisten en copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, que tienen un contenido en moles de unidades derivadas del etileno mayores que 80%; polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas que tienen un contenido de unidades derivadas de propileno mayor que 85% en peso; copolímeros de propileno y 1-buteno que tienen un contenido de unidades derivadas de 1-buteno comprendido entre 1 y 40% en peso; copolímeros heterofásicos que comprenden una matriz de polipropileno cristalina y una fase amorfa que comprende copolímeros de propileno con etileno y u otras alfa-olefinas.

35 En particular, se ha notado que los componentes catalizadores obtenidos de dichos aductos generan durante la polimerización partículas de polímero de diámetro más pequeño que hacen que el proceso de suspensión sea más fácil de controlar.

40 Los siguientes ejemplos se proporcionan a los efectos de ilustrar adicionalmente la invención.

### Caracterización

45 Porosidad y área superficial con mercurio:

La medición se lleva a cabo mediante el uso de un "Porosímetro serie 2000" Carlo Erba.

50 La porosidad se determina mediante la absorción de mercurio bajo presión. Para esta determinación, se hace uso de un dilatómetro calibrado (diámetro 3 mm) CD3 (Carlo Erba) conectado a un depósito de mercurio y a una bomba de alto vacío (1•10<sup>-2</sup> mbar). Una cantidad pesada de muestra se coloca en el dilatómetro. Luego, el aparato se coloca a alto vacío (<0,1 mm Hg) y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. A continuación, el dilatómetro se conecta al depósito de mercurio y el mercurio se deja fluir lentamente hasta que alcanza el nivel marcado en el dilatómetro a la altura de 10 cm. La válvula que conecta el dilatómetro a la bomba de vacío se cierra y luego la presión del mercurio se aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 140 kg/cm<sup>2</sup>. Bajo el efecto de la presión, el mercurio entra en los poros y el nivel disminuye según la porosidad del material.

55 La porosidad (cm<sup>3</sup>/g), debido a poros con radio de hasta 1 μm para los catalizadores (10 μm para polímeros), la curva de distribución de poros y el tamaño de poros promedio se calculan directamente a partir de la curva de distribución de poros integral, que es una función de la reducción de volumen del mercurio y las válvulas de presión aplicadas (todos estos datos son proporcionados y elaborados por el ordenador relacionado con el porosímetro, que se encuentra equipado con un programa "MILESTONE 200/2.04" de C. Erba).

60 Mediciones de DSC

65

La medición de DSC se llevó a cabo con un instrumento METTLER DSC 30 a una tasa de escaneo de 5°C/min en el rango de 5-125°C. Las cápsulas de aluminio que tienen un volumen de 40 ml llenas con las muestras en una caja seca se usaron para evitar la hidratación de las muestras.

## 5 Ejemplos

Procedimiento general para la preparación del componente catalizador para la polimerización de propileno

Se introdujeron 800 cm<sup>3</sup> de TiCl<sub>4</sub> a 0°C en un reactor de acero de 1l con agitador; a temperatura ambiente y con agitación se introdujeron 24 g del aducto junto con una cantidad de diisobutilftalato como donador interno de modo de proporcionar una relación molar donador/Mg de 8. Todo esto se calentó hasta 100°C durante 90 minutos y estas condiciones se mantuvieron durante 60 minutos. La agitación se detuvo y después de 30 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado manteniendo la temperatura a 100°C. Se llevó a cabo un tratamiento adicional del sólido agregando 750 cm<sup>3</sup> de TiCl<sub>4</sub> y calentando la mezcla a 110°C durante 10 min. y manteniendo dichas condiciones durante 30 min en condiciones de agitación (500 rpm). La agitación se discontinuó entonces y después de 30 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado manteniendo la temperatura a 110°C. Se llevó a cabo un tratamiento adicional del sólido agregando 750 cm<sup>3</sup> de TiCl<sub>4</sub> y calentando la mezcla a 120°C durante 10 min. y manteniendo dichas condiciones durante 30 min en condiciones de agitación (500 rpm). La agitación se discontinuó entonces y después de 30 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado manteniendo la temperatura a 120°C. Se llevó a cabo un tratamiento adicional del sólido agregando 750 cm<sup>3</sup> de TiCl<sub>4</sub> y calentando la mezcla a 120°C durante 10 min. y manteniendo dichas condiciones durante 30 min en condiciones de agitación (500 rpm). La agitación se discontinuó entonces y después de 30 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado manteniendo la temperatura a 120°C. Después, se llevaron a cabo 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 catalizador sólido obtenido se secó entonces al vacío en ambiente de nitrógeno a una temperatura que varió de 40-45°C.

Procedimiento general para la preparación del componente catalizador para la polimerización de etileno

En un matraz redondo de cuatro cuellos de 2 L, purgado con nitrógeno, se introdujo 1 L de TiCl<sub>4</sub> a 0°C. Luego se agregaron con agitación, a la misma temperatura, 70g de un aducto de MgCl<sub>2</sub>/EtOH esférico obtenido al desalcoholizar el aducto de la invención hasta 23%p de etanol. La temperatura se aumentó hasta 130°C en 1 h y se mantuvo durante 60 min. Luego, la agitación se discontinuó, se permitió que el producto sólido se asentara (a la misma temperatura) y luego se extrajo el líquido sobrenadante con sifón. Se agregó un nuevo volumen de TiCl<sub>4</sub> en el reactor de vidrio para que tuviese la misma concentración sólida que en el primer tratamiento. La temperatura se aumentó entonces hasta 110°C y se mantuvo durante 15 minutos. Después de detener la agitación y la sedimentación del sólido (a la misma temperatura), el producto se lavó 5 veces con hexano anhidro (5 x 1L) a 50°C y dos veces a temperatura ambiente. Luego, se agregó un volumen de hexano anhidro al reactor para obtener (una vez más) 1L de líquido total. En agitación, la temperatura se elevó a 50°C y se agregó por goteo una cantidad de etil acetato correspondiente a una relación molar de Mg/Acetato de 1,5. La temperatura se mantuvo a 50°C y la mezcla se agitó durante 2 horas. Luego, la agitación se discontinuó, se permitió que el producto sólido se asentara y se extrajo el líquido sobrenadante con sifón. El sólido se lavó 2 veces con hexano anhidro (2 x 1L) a 25°C, se recuperó, se secó al vacío y se analizó.

Fracción soluble en xileno. (XS) La solubilidad en xileno a 25°C se determinó de acuerdo con el siguiente método: Se colocaron 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo equipado con un enfriador y un condensador de reflujo y esto se mantuvo en nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó hasta 135°C y se mantuvo en agitación durante 60 minutos. La solución final se dejó enfriar hasta 25°C en agitación continua y entonces se filtró. A continuación, el filtrado se evaporó en flujo de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales. La fracción insoluble en xileno se proporciona mediante la expresión 100-XS.

50

Procedimiento general para la prueba de polimerización de propileno

Se utilizó un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación de catalizadores, líneas de alimentación de monómeros y camisa termostática. El reactor se cargó con 0,01 gr. de componente catalizador sólido, 0,76 g de TEAL, 0,076 g de ciclohexilmetildimetoxisilano, 3,2 l de propileno y 2,0 l de hidrógeno. El sistema se calentó hasta 70°C durante 10 min, bajo agitación y se mantuvo bajo estas condiciones durante 120 min. Al final de la polimerización, el polímero se recuperó mediante la eliminación de cualquier monómero sin reaccionar y se secó al vacío.

60 Procedimiento general para la prueba de polimerización de etileno.

Se usó un autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros equipado con un agitador magnético, indicador de temperatura y presión, línea de alimentación para hexano, etileno e hidrógeno, y se purificó con flujo de nitrógeno puro a 70°C durante 60 minutos. Luego, una solución de 1550 cm<sup>3</sup> de hexano que contenía 4 cm<sup>3</sup> de 10 % en p/vol TEAL/hexano se introdujo a una temperatura de 30°C bajo flujo de nitrógeno. En una botella de vidrio de fondo redondo de 200 cm<sup>3</sup>

65

## ES 2 796 841 T3

separada se introdujeron sucesivamente 50 cm<sup>3</sup> de hexano anhidro, 1 cm<sup>3</sup> de 10% en p/vol, TEAL/solución de hexano y 0,02040,025 g del catalizador sólido de la tabla 1. Se mezclaron, se dejaron reposar 10 minutos a temperatura ambiente y se introdujeron bajo flujo de nitrógeno en el reactor. El autoclave se cerró, luego la temperatura se elevó hasta 75°C, se agregaron hidrógeno (presión parcial de 4 bares) y etileno (presión parcial de 7,0 bares). Bajo agitación continua, la presión total se mantuvo a 75°C durante 120 minutos mediante la alimentación de etileno. Por último, el reactor se despresurizó y la temperatura se disminuyó a 30°C. El polímero recuperado se secó a 70°C bajo un flujo de nitrógeno y se analizó. Los resultados obtenidos se informan en la tabla 2.

### Ejemplo 1

En un reactor que contenía 51,2 kg de EtOH anhidro y 1,1 kg de agua a temperatura ambiente se introdujeron en agitación 39,9 kg de MgCl<sub>2</sub>. Una vez que la adición de MgCl<sub>2</sub> se completó, la temperatura se elevó hasta 125°C y se mantuvo a este valor durante 12 horas. Después de eso, la fusión se alimentó de manera continua a una unidad de emulsificación agitada y se mezcló con aceite de vaselina OB55, mientras que la agitación se llevó a 1100 rpm y se mantuvo la temperatura a 128°C. La mezcla se descargó en un recipiente que contenía hexano que se mantuvo en agitación y se enfrió a la temperatura de 10°C. Después de 12 horas, las partículas sólidas del aducto MgCl<sub>2</sub>-EtOH recuperado se lavaron entonces con hexano y se secaron a 40°C en una secadora instantánea. El análisis de composición mostró que el soporte contenía 54,4 % en peso de EtOH y 1,35 % de agua (relación de peso de EtOH/agua 40). La porosidad de dicho aducto fue de 0,075 cm<sup>3</sup>/g. El perfil de DSC mostró el pico principal a 98,1°C con entalpía de fusión asociada total de 97,1 J/g.

### Ejemplo 2

En un recipiente del reactor que contenía 838 g de EtOH anhidro que contenía 15 g de agua a temperatura ambiente se introdujeron en agitación 673 g de MgCl<sub>2</sub>. Una vez que la adición de MgCl<sub>2</sub> se completó, la temperatura se elevó hasta 125°C y se mantuvo a este valor durante 7 horas. Después de eso, la fusión se alimentó de manera continua a una unidad de emulsificación agitada con 5600 cm<sup>3</sup> de aceite de vaselina OB55, mientras que la agitación se llevó a 2800 rpm y se mantuvo a ese valor durante diez minutos, manteniendo la temperatura a 130°C. Posteriormente, la mezcla se descargó en un recipiente que contenía hexano que se mantuvo en agitación y se enfrió de modo que la temperatura final no excediera los 2°C. Después de 12 horas, las partículas sólidas del aducto MgCl<sub>2</sub>-EtOH recuperado se lavaron entonces con hexano y se secaron a 40°C al vacío. El análisis de composición mostró que contenían 53% en peso de EtOH y 1,65 % de agua (relación de peso de EtOH/agua 32). La porosidad de dicho aducto fue de 0,088 cm<sup>3</sup>/g. El perfil de DSC mostró el pico principal a 97,85°C y el pico de temperatura más alto a 103,6°C con entalpía de fusión asociada total de 109,1 J/g. El soporte entonces se desalcoholizó en un lecho fluidizado obteniendo un soporte desalcoholizado que tenía 22,8% de etanol y 2,5% de agua. Un catalizador para la polimerización de etileno se preparó y evaluó de acuerdo con los métodos generales y los resultados se informan en la tabla 2.

### Ejemplo 3

Se preparó un aducto de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2 con la diferencia de que se introdujeron 15 g de agua adicional. El análisis de composición mostró que el aducto contenía 52 % en peso de EtOH y 2,6 % de agua (relación de peso de EtOH/agua 20). La porosidad de dicho aducto fue de 0,082 cm<sup>3</sup>/g. El perfil de DSC mostró el pico principal a 97,5°C con entalpía de fusión asociada total de 103,2 J/g. El soporte entonces se desalcoholizó en un lecho fluidizado obteniendo un soporte desalcoholizado que tenía 21 % de etanol y 4,3 % de agua. El componente catalizador para la polimerización de etileno se preparó y evaluó de acuerdo con los métodos generales y los resultados se informan en la tabla 2.

### Ejemplo comparativo 1

El procedimiento del Ejemplo 2 se repitió con la diferencia de que se usaron 886 g de EtOH anhidro a temperatura ambiente, mientras que se introdujeron 633 g de MgCl<sub>2</sub> en agitación. El análisis de composición mostró que el aducto contenía 58,2 % en peso de EtOH y 0,6% de agua (relación de peso de EtOH/agua 97). El soporte entonces se desalcoholizó en un lecho fluidizado obteniendo un soporte desalcoholizado que tenía 22,3 % de etanol y 0,8 % de agua. El componente catalizador para la polimerización de etileno se preparó y evaluó de acuerdo con los métodos generales y los resultados se informan en la tabla 2.

Tabla 1

Ejemplo	Polimerización de propileno		
	Actividad Kg/g	XI %	Densidad aparente cm <sup>3</sup> /g
1	68,8	98,0	0,470

Tabla 2

Ejemplo	Cocatalizador	Polimerización de etileno		
		Actividad Kg/g	Índice de fusión E	Densidad aparente cm <sup>3</sup> /g
2	Teal	8,7	1,1	0,395
3	Teal	9	0,63	0,387
Comp.1	Teal	7	0,53	0,351

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Aductos sólidos que comprenden  $MgCl_2$ , etanol y agua caracterizados porque la cantidad de etanol varía de 52% a 55% en peso, la cantidad de agua varía de 0,5 a 5% en peso, la relación de peso de etanol/agua es menor que 60 y la porosidad determinada con el método de absorción de Hg en las condiciones informadas en la sección de caracterización, debido a los poros con radio de hasta 1 mm y expresada en  $cm^3/g$ , es menor que 0,15  $cm^3/g$ .
2. Los aductos sólidos de la reivindicación 1 en los cuales la porosidad es menor que 0,1  $cm^3/g$ .
- 10 3. Los aductos sólidos de la reivindicación 1 en los cuales la cantidad de agua es mayor que 1% en peso.
4. Los aductos sólidos de la reivindicación 1 en los cuales la relación de peso de etanol/agua es menor que 50.
- 15 5. Los aductos sólidos de la reivindicación 1 en los cuales la relación de peso de etanol/agua es menor que 40.
6. Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas obtenidos al hacer reaccionar los aductos obtenidos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 con un compuesto de metal de transición de uno de los grupos IV a VI de la Tabla Periódica de los Elementos.
- 20 7. Catalizador para la polimerización de alfa-olefinas  $CH_2=CHR$ , en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, obtenido al hacer reaccionar los componentes catalizadores de acuerdo con la reivindicación 6 con compuestos de Al-alquilo opcionalmente en presencia de un compuesto donador de electrones externo.
- 25 8. Proceso para la polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia del catalizador de la reivindicación 7.