

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 813**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 4/655** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2017 PCT/EP2017/052953**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2017 WO17140580**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2017 E 17704459 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3416990**

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

30 Prioridad:

**15.02.2016 EP 16155626**

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

**18.03.2021**

73 Titular/es:

**BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)**

**Brühler Strasse 60  
50389 Wesseling, DE**

72 Inventor/es:

**SCHNEIDER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 812 813 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Componentes catalizadores preactivados para la polimerización de olefinas

**Campo de la invención**

5 La presente divulgación se refiere a un proceso para la fabricación de catalizadores preactivados o prepolimerizados para la polimerización de olefinas. En particular, la presente divulgación se refiere a un proceso para la preparación de catalizadores preactivados o prepolimerizados que comprenden un componente catalítico sólido que contiene Ti, Mg, halógeno, donde dicho catalizador prepolimerizado de mineral preactivado tiene una liberación reducida de gases inflamables en contacto con el agua.

**Antecedentes de la invención**

10 La fabricación de poliolefinas se basa principalmente en catalizadores Ziegler y Ziegler-Natta.

Dichos catalizadores se obtienen mediante la reacción de un compuesto de metal de transición con un activador, también llamado cocatalizador, que está constituido por un compuesto de organoaluminio.

15 La actividad de polimerización de estos catalizadores se ha mejorado mediante el uso de componentes catalíticos sólidos, en los que el compuesto de metal de transición, normalmente un haluro de titanio, se soporta mediante diversas técnicas, sobre un dihaluro de magnesio. En el caso de polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas, se ha encontrado que el uso de un compuesto donador de electrones en el componente catalizador sólido (donador interno) aumenta la estereorregularidad del polímero. Además, si se utilizan donadores adicionales (donadores externos) en la polimerización en combinación con un compuesto de Al-alquilo, la estereoespecificidad del catalizador aumenta aún más.

20 Los catalizadores Ziegler y Ziegler-Natta se utilizan en la preparación de varios polímeros y copolímeros de monómeros de olefinas, como etileno, propileno, buteno-1 hexeno-1, etc., mediante varias técnicas de polimerización, como líquido (suspensión, masa o solución) y polimerización en fase gaseosa.

La versatilidad de esta clase de catalizadores también se demuestra por el hecho de que las variaciones en las recetas de fabricación pueden impartir propiedades específicas al catalizador.

25 La prepolimerización del catalizador con pequeñas cantidades de monómeros olefínicos se lleva a cabo para mejorar la estabilidad morfológica del catalizador y reducir el grado de fragmentación en las etapas iniciales de polimerización. Como resultado, se puede incrementar la regularidad de la forma de las partículas de polímero y la densidad aparente del polímero.

30 El documento US 4,302,565 enseña a preactivar un precursor de catalizador poniéndolo en contacto con un compuesto de alquilaluminio en una relación Al/Ti superior a 0 a 10, específicamente de 4 a 8. El catalizador preactivado se usa luego en el proceso de polimerización en combinación con una cantidad adicional de cocatalizador de alquilaluminio.

35 El documento WO2009/150114 describe el uso de haluros de alquilo en la polimerización con el propósito de incrementar la actividad del catalizador. Para este propósito, la cantidad de haluro de alquilo usada con respecto a la cantidad total de cocatalizador de alquilaluminio es muy baja. Además, este documento no aborda el problema de los residuos organometálicos activos en el catalizador antes de la polimerización. De hecho, tanto la prepolimerización como la preactivación del catalizador pueden dejar enlaces organometálicos activos en el catalizador resultante.

40 Estos enlaces pueden romperse y liberar gases inflamables al entrar en contacto con el agua. Si bien este problema tiene un impacto relativamente menor en el proceso de polimerización debido a la presencia de captadores que eliminan el agua presente en los reactivos, es más preocupante cuando el catalizador tiene que almacenarse y/o transportarse.

En términos generales, la liberación de gases inflamables en contacto con agua es un riesgo de transporte, porque en caso de fuga de un recipiente de catalizador, se pueden formar composiciones de gas inflamable o combustible en presencia de agua o humedad del aire.

45 Además de la cantidad total de gas liberado, el riesgo aumenta a medida que aumenta la velocidad de desarrollo del gas. La combinación de estos factores conduce a determinadas clasificaciones de transporte de la ONU que, en algunos casos, prevén la necesidad de aprobaciones de transporte por parte de las autoridades nacionales.

Por lo tanto, se siente la necesidad de un proceso destinado a reducir o eliminar la tendencia del catalizador a producir gases inflamables cuando entra en contacto con el agua, al tiempo que no se modifique significativamente las prestaciones del catalizador.

**Compendio de la invención**

50 Por tanto, un objeto de la presente divulgación es un componente catalizador sólido que contiene el producto de un proceso que comprende

(a) una etapa de reacción llevada a cabo a una temperatura que varía de 0 a 150°C en la que un compuesto a base de Mg de fórmula  $(MgCl_mX_{2-m})_nLB$ , donde m varía de 0 a 2, n varía de 0 a 6, X es, independientemente, R, OR, -

OCOR o -OC(O)-OR, donde R es un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y LB es una base de Lewis, se hace reaccionar con un compuesto de Ti, que tiene al menos un enlace Ti-Cl, en una cantidad tal que la relación molar de Ti/Mg sea mayor que 0,1, opcionalmente en presencia de un compuesto donador de electrones, lo que da como resultado un precursor del catalizador;

5 (b) una etapa de reacción en la que el producto procedente de la etapa anterior se hace reaccionar con un compuesto de organoaluminio en una cantidad tal que tenga una relación Al/Ti de 0,01 a 50, opcionalmente en presencia de una cantidad de monómero de olefina capaz de producir de 0,1 a 50 g de polímero por gramo de precursor del catalizador; opcionalmente seguida de uno o más etapas de lavado;

10 (c) tratar el precursor del catalizador procedente de la etapa (b) con un compuesto R<sup>1</sup>-Cl mono o policlorado en una relación R<sup>1</sup> Cl/Al de 0,1 a 5, donde R<sup>1</sup> es hidrógeno o un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; y

(d) aislar y recuperar el componente catalizador sólido.

### Descripción detallada de la invención

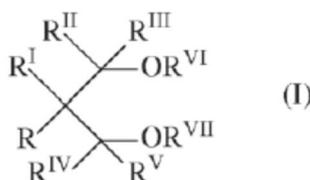
15 El compuesto a base de Mg usado como compuesto de partida en la etapa de reacción (a) se selecciona preferiblemente entre un compuesto de alcoholato de magnesio de fórmula Mg(OR<sup>2</sup>)(OR<sup>3</sup>), donde R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son idénticos o diferentes y cada uno es un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son preferiblemente grupos alquilo, que tienen de 2 a 10 átomos de carbono o un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR<sup>4</sup>, donde R<sup>4</sup> es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y n es un número entero de 2 a 6. Preferiblemente, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>. Los ejemplos de dichos alcóxidos de magnesio incluyen dimetóxido de magnesio, dietóxido de magnesio, magnesio di-i-propóxido, magnesio di-n-propóxido, magnesio di-n-butóxido, etóxido de metóxido de magnesio, etóxido de magnesio n-propóxido, magnesio di(2-metil-1-pentóxido), magnesio di(2-metil-1-hexóxido de magnesio di(2-metil-1-heptóxido), magnesio di(2-etil-1-pentóxido), magnesio di(2-etil-1-hexóxido), magnesio di(2-etil-1-heptóxido), magnesio di(2-propil-1-heptóxido), magnesio di(2-metoxi-1-etóxido), magnesio di(3-metoxi-1-propóxido), magnesio di(4-metoxi-1-butóxido de potasio), magnesio di(6-metoxi-1-hexóxido), magnesio di(2-etoxi-1-etóxido), magnesio di(3-etoxi-1-propóxido), magnesio di(4-etoxi-1-butóxido de potasio), magnesio di(6-etoxi-1-hexóxido), dipentóxido de magnesio, dihexaóxido de magnesio. El Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> simple utilizado puede tener un diámetro medio de partícula que va desde 200 a 1.200 μm, preferiblemente de aproximadamente 500 μm a 700 μm. En una realización, su tamaño de partícula se ha reducido antes de usarse en la preparación del catalizador de la presente divulgación. Para ello, el alcoholato de magnesio se suspende en un hidrocarburo saturado inerte, con lo que se crea una suspensión de hidrocarburo. La suspensión puede someterse a condiciones de tensión de corte elevada por medio de un dispersor de alta velocidad (por ejemplo, Ultra-Turrax o Dispax, IKA-Maschinenbau Janke y Kunkel GmbH), que trabaja en una atmósfera inerte (Ar o N<sub>2</sub>). Preferiblemente, la tensión de corte se aplica hasta que se obtiene una dispersión tipo gel. Esta dispersión difiere de una suspensión estándar en que es más viscosa que la suspensión y se asemeja a un gel. En comparación con el alcoholato de magnesio en suspensión, el alcoholato de magnesio dispersado se sedimenta mucho más lentamente y en un grado mucho menor.

35 Como se explicó anteriormente en la etapa (a), el compuesto de Mg se hace reaccionar con el compuesto de Ti, que tiene al menos un enlace Ti-Cl, como TiCl<sub>4</sub>.

40 En una realización, el compuesto de magnesio es un alcóxido de magnesio, y la reacción con TiCl<sub>4</sub> se lleva a cabo en un medio inerte, a una relación molar Ti/Mg de entre 0,1 y 10, preferiblemente entre 0,2 y 6. En una realización particular, la relación molar Ti/Mg varía entre 1,5 y 4 y, más preferentemente, entre 1,75 y 2,75. La temperatura de reacción puede variar entre 50 y 100°C, preferiblemente, entre 60 y 90°C. El tiempo de reacción en la primera etapa es de 0,5 a 8 horas, preferiblemente entre 2 y 6 horas.

45 Los medios de suspensión inertes para las reacciones mencionadas anteriormente incluyen hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, como butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, isooctano y también hidrocarburos aromáticos, como benceno y xileno. También se puede usar éter de petróleo y las fracciones de gasóleo hidrogenado, que se han tratado cuidadosamente para eliminar el oxígeno, los compuestos de azufre y la humedad.

50 La etapa de reacción (a) también puede llevarse a cabo en presencia de un compuesto donador de electrones. Dicho compuesto donador de electrones se puede seleccionar de ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas. En particular, se prefieren los ésteres de alquilo y arilo de ácidos mono o policarboxílicos, como ésteres de ácido benzoico, ftálico, malónico y succínico. Algunos ejemplos específicos de dichos ésteres son n-butilftalato, di-isobutilftalato, di-n-octilftalato, 2,2-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,2-diciclohexil-succinato de dietilo, benzoato de etilo y p-etoxi-benzoato de etilo. Además, se pueden utilizar los 1,3 diésteres de la fórmula:



5 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 entre 1 y 18 átomos de carbono, y R<sup>VI</sup> y R<sup>VII</sup>, iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado de R-R<sup>V</sup> con la excepción de que no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos R-R<sup>VII</sup> pueden unirse para formar un ciclo. Se prefieren particularmente 1,3-diéteres donde R<sup>VI</sup> y R<sup>VII</sup> se seleccionan de radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. También se pueden utilizar los donadores diolésteres, que se divulgan en el documento USP7,388,061. También se prefieren particularmente las mezclas donadoras entre los ésteres succinato y los 1,3-diésteres descritos anteriormente, como se divulga, por ejemplo, en el documento WO2012/139897.

Si se utiliza, el compuesto donador de electrones se encuentra presente en una relación molar respecto del magnesio comprendida entre 1:4 y 1:20.

10 En una realización, se usa un donador de electrones en la etapa (a), y el compuesto de magnesio se selecciona de aductos de fórmula MgCl<sub>2</sub> • nR<sup>S</sup> OH, donde n es un número entre 0,1 y 6, y R<sup>S</sup> es un radical hidrocarbonado que tiene entre 1 y 18 átomos de carbono. Preferiblemente, n varía de 1 a 5 y, más preferiblemente, de 1,5 a 4,5.

15 Los aductos de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos USP 4,399,054 y US 4,469,648. En una realización particularmente preferida, el compuesto donador de electrones se usa junto con un aducto de MgCl<sub>2</sub> • nR<sup>S</sup>OH como compuesto de Mg. En este último caso, también se prefiere utilizar una relación molar Ti/Mg superior a 10. Preferiblemente, el compuesto de Ti es TiCl<sub>4</sub> y la reacción se lleva a cabo en un exceso de TiCl<sub>4</sub> líquido a una temperatura que varía entre 50 y 150°C.

La etapa de reacción (a) se puede llevar a cabo una o más veces en las mismas o diferentes condiciones.

20 En una etapa adicional (b), el producto de la etapa de reacción (a) se pone en contacto con un compuesto de organoaluminio, preferiblemente en una cantidad suficiente (calculada con referencia al contenido de Ti del componente catalizador sólido obtenido en la etapa anterior) para obtener una relación Al/Ti de 0,01 a 25, más preferiblemente, de 0,05 a 10 y, especialmente, de 0,5 a 10.

25 El compuesto de organoaluminio puede ser un compuesto de trialquilaluminio en el que el alquilo es un átomo de carbono C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un cloruro de alquilaluminio en el que uno o dos grupos alquilo han sido reemplazados por grupos cloro.

Los compuestos de trialquilaluminio preferidos son trimetilo, trietilo, triisobutilo y tri-n-octilo de aluminio.

30 El cloruro de alquilaluminio se puede seleccionar entre los monocloruros de dialquilaluminio de fórmula R<sup>6</sup><sub>2</sub>AlCl o los sesquicloruros de alquilaluminio de fórmula R<sup>6</sup><sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, donde R<sup>6</sup> pueden ser radicales alquilo iguales o diferentes de 1 a 16 átomos de carbono. Se pueden mencionar los siguientes ejemplos: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl, (isobutilo)<sub>2</sub>AlCl y (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, (sesquicloruro de etilaluminio), de los cuales se prefiere el último. La reacción se puede llevar a cabo en un recipiente con agitación a una temperatura de 0°C a 150°C, preferiblemente de 30°C a 100°C durante un tiempo de entre 0,5 y 5 horas.

35 En una realización, se usa un compuesto de cloruro de alquilaluminio en cantidades tales que la relación molar Al/Ti (calculada con referencia al contenido de Ti del componente catalizador sólido obtenido en la etapa anterior) es de 0,05 a 1, preferiblemente de 0,1 a 0,5.

Como se explicó anteriormente, la etapa (b) se puede llevar a cabo en presencia de pequeñas cantidades de monómeros olefínicos, con lo que se produce un catalizador prepolimerizado.

40 La cantidad de monómero usada varía de 0,1 a 100 gramos por gramo de componente catalizador sólido preparado en una o más etapas (a), preferiblemente de 0,5 a 50 gramos. Los monómeros olefínicos preferidos son etileno, propileno, buteno-1 y hexeno-1.

Según una realización particular, en la etapa (b) no se encuentra presente ningún monómero y se usa un cloruro de alquilaluminio, como se describió anteriormente.

De conformidad con otra realización específica, el monómero se encuentra presente y se usa un compuesto de trialquilaluminio.

45 En una realización adicional, el producto procedente de la etapa de reacción (a) se hace reaccionar primero con un cloruro de alquilaluminio en ausencia de un monómero y, luego, el producto así obtenido se hace reaccionar adicionalmente con un compuesto de trialquilaluminio en presencia de pequeñas cantidades de monómeros olefínicos, como se describió anteriormente.

50 A continuación, el producto procedente de la etapa (b) se trata en la etapa (c) con un compuesto R<sup>1</sup>-Cl mono o policlorado en una relación R<sup>1</sup> Cl/Al de 0,01 a 10, preferiblemente de 0,01 a 5, y se hace reaccionar adicionalmente con un compuesto de trialquilaluminio en presencia de pequeñas cantidades de monómeros olefínicos, como se describió anteriormente.

55 A continuación, el producto procedente de la etapa (b) se trata en la etapa (c) con un compuesto R<sup>1</sup>-Cl mono o policlorado en una relación R<sup>1</sup> Cl/Al de 0,1 a 5, más preferiblemente de 0,1 a 3, y, especialmente, de 0,5 a 3, donde R<sup>1</sup> es hidrógeno o un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

En una realización preferida, el compuesto R<sup>1</sup>-Cl es un hidrocarburo clorado elegido entre los hidrocarburos

monoclorados. Más preferiblemente, se elige entre los alquilos monoclorados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono.

Entre los ejemplos de compuestos no limitantes R<sup>1</sup>-Cl se incluyen cloruro de hidrógeno, cloruro de propilo, cloruro de i-propilo, cloruro de butilo, cloruro de s-butilo, cloruro de t-butilo 2-clorobutano, cloruro de ciclopentilo, cloruro de ciclohexilo, 1,2-dicloroetano, 1,6-diclorohexano, entre ellos, se prefieren particularmente el cloruro de butilo, cloruro de i-propilo, 2-clorobutano y cloruro de ciclopentilo. Preferiblemente, el componente R<sup>1</sup>-Cl se usa en cantidades suficientes para obtener una relación molar entre los átomos de Ti contenidos en el sólido procedente de la etapa (b) superior a 2,5, preferiblemente superior a 3 y, más preferiblemente, superior a 3,5.

La etapa de reacción (c) se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un medio de dispersión adecuado, como un hidrocarburo líquido inerte. En una realización, la suspensión así obtenida constituye el catalizador final que se puede transportar en esta forma.

En una realización alternativa, el catalizador sólido procedente de la etapa (c) se recupera y aísla de la suspensión mediante técnicas convencionales, tales como filtración, y posteriormente se seca.

Para el almacenamiento o envío, los catalizadores secos obtenidos se pueden suspender en hidrocarburos líquidos, como hexano, o sustancias más viscosas que los preserven del contacto con el agua.

Como se explicó anteriormente y se ilustró en los ejemplos de trabajo, los catalizadores obtenidos cuando se ponen en contacto con agua no liberan o liberan una cantidad muy limitada de gases inflamables. Esto permite que el catalizador sea embalado y enviado con una categoría de bajo riesgo. Además, vale la pena señalar que la reducción de la emisión de gases inflamables se obtiene al mantener las prestaciones del catalizador en términos de actividad y respuesta de hidrógeno sustancialmente al mismo nivel de modo que los usuarios del catalizador no necesitan cambiar los parámetros operativos cuando usan el catalizador. triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-butilaluminio, tri n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, triisoprenilaluminio. También se pueden usar haluros de alquilaluminio y en particular cloruros de alquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio (DEAC), sesquicloruro de Al y cloruro de dimetilaluminio (DMAC) en mezcla con dichos alquilos de trialuminio. Se prefiere el uso de TEAL y TIBA.

Los sistemas catalizadores de la divulgación son particularmente adecuados para el proceso de polimerización en fase líquida. De hecho, el reducido tamaño promedio de partícula, menor que 30 µm, preferiblemente en el intervalo de 7 a 15 µm, es particularmente adecuado para la polimerización en suspensión en un medio inerte, que puede llevarse a cabo a través en reactores de tanque agitado o en reactores de bucle. En una realización preferida, el proceso de polimerización de etileno se lleva a cabo en dos o más reactores de bucle en cascada o reactores de tanque agitado, que producen polímeros con diferente peso molecular y/o diferente composición en cada reactor, lo que muestra en conjunto una amplia distribución de peso molecular.

Además de los homo y copolímeros de etileno mencionados anteriormente, los catalizadores de la presente divulgación también son adecuados para la preparación de polietilenos de muy baja densidad y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad inferior a 0,920g/cm<sup>3</sup>, hasta 0,880 g/cm<sup>3</sup>), que consisten en copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, que contienen de 3 a 12 átomos de carbono y presentan un contenido molar de unidades derivadas de etileno mayor que el 80%; copolímeros elastoméricos de etileno y propileno y terpolímeros elastoméricos de etileno y propileno con proporciones menores de un dieno, que tienen un contenido en peso de unidades derivadas de etileno de entre aproximadamente el 30 y el 70%.

### **Ejemplos**

Los resultados para la composición elemental de los catalizadores descritos en los ejemplos se obtuvieron a partir de los siguientes métodos analíticos:

Ti: fotométricamente a través del complejo de peróxido

Mg, Cl: por titulación mediante métodos usuales

MFR5/190: caudal másico (índice de fusión) según ISO1133, carga nominal de 5 kg y temperatura de ensayo = 190°C

FRR21.6/5: relación de velocidad de flujo; cociente de MFR21.6g/190° y MFR5g/190°

Densidad aparente: según DIN EN ISO 60

d<sub>50</sub> (diámetro medio de partícula): según DIN 53477 y DIN66144 Mw/Mn (polidispersidad): medida del ancho de la distribución de la masa molar (Mw = promedio ponderado, Mn = promedio numérico), determinada por el método GPC según DIN55672. Las medidas se realizaron a 135° C con triclorobenceno como disolvente.

Prueba de reacción con agua

Esta prueba se realiza a temperatura ambiente (20°C) y presión atmosférica en una atmósfera de gas inerte dentro del aparato que consta de un matraz cónico equipado con un embudo de goteo y una jeringa en una unión de salida de gas en la parte superior del matraz cónico. Se coloca agua (100 ml) en el embudo de goteo y la muestra de catalizador se coloca en un matraz cónico. Se abre el grifo del embudo de goteo para dejar entrar el agua en el matraz cónico y se pone en marcha un cronómetro. El volumen de gas desprendido se mide con una jeringa.

Ejemplo 1

Preparación del componente catalizador sólido

Todas las etapas de preparación del catalizador se realizan bajo una atmósfera de gas inerte ya que este tipo de catalizadores son muy sensibles al aire y la humedad. El componente catalizador se preparó de conformidad con el procedimiento que se divulga en el ejemplo 2 de EP1507805. Una muestra de catalizador seco se resuspende en aceite diésel (fracción de petróleo hidrogenado que tiene un rango de ebullición de 140 a 170°C), la suspensión agitada se trató luego con cloruro de 1-butilo en una proporción de 0,002 moles por g de catalizador sólido a 75°C durante 2 horas. La muestra de catalizador tratada con cloruro de 1-butilo resultante se filtró y se secó mediante purga con nitrógeno. El catalizador obtenido se sometió a la prueba de reacción con agua que se describe en la sección de caracterización. Los resultados se informaron en la tabla 1.

5

10 Polimerización de etileno en suspensión:

Los experimentos de polimerización se llevaron a cabo de manera discontinua en un reactor de 1500cm<sup>3</sup> Este reactor se equipó con un agitador impulsor. Se midió la temperatura en el reactor y se mantuvo constante automáticamente. La temperatura de polimerización fue de 85 ± 1°C. La reacción de polimerización se llevó a cabo en la siguiente forma:

15

Luego se introdujeron 800 cm<sup>3</sup> de combustible diésel (fracción de petróleo hidrogenado, que tiene un intervalo de ebullición de 140-170°C) en un reactor de 1,5 dm<sup>3</sup> Luego, el reactor se calentó a 85°C y, bajo una capa de nitrógeno, se introdujeron en el reactor 2 mmol de trietilaluminio -como cocatalizador- y, posteriormente, el catalizador preparado como se describe en el Ejemplo 1a en una cantidad correspondiente a 0,05 mmol de titanio -como suspensión diluida con combustible diésel. Posteriormente, el reactor se presurizó con 3,15 bares de hidrógeno y 3,85 bares de etileno. La presión total de 7 bares se mantuvo constante durante el tiempo de polimerización de 2 horas al reemplazar el etileno consumido. La polimerización se detuvo mediante la interrupción de la alimentación de etileno y la ventilación los gases. El polvo de polímero se separó del medio de dispersión mediante filtración y secado.

20

Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (Comparativo)

Se repitió el Ejemplo 1 y se omitió la etapa de reacción con el cloruro de 1-butilo.

25

El catalizador se sometió a la prueba de reacción con agua y al procedimiento de polimerización de etileno como en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1 con el uso de gas cloruro de hidrógeno seco como agente de tratamiento purgado lentamente a través de la suspensión de catalizador, a una temperatura de 50°C.

30

El catalizador se sometió a la prueba de reacción con agua y al procedimiento de polimerización de etileno como en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

Catalizadores:	Ejemplo 2 (Comparativo)	Ejemplo 1	Ejemplo 3
Pretratamiento de catalizador			
Compuesto	---	1-Cl-Butano	H-Cl
Catalizador			
Cantidad de pretratamiento [mol/g cat.]	---	0,0020	0,0055
Prueba de polimerización			
Cantidad de PE [g]	87,4	86,3	90,7
Actividad Tg/mmol	5,83	5,75	6,05
MFI [190°C/5 kg] [g/10 min]	22,3	17,5	16,3
Prueba de reacción con agua			
Cantidad de catalizador [g]	2,49	2,52	10,19
Gas desarrollado en 1 [l]	0,068	0,009	0,058
Gas desarrollado (total) [l]	0,085	0,017	0,060
Velocidad de desarrollo de gas en el primer min. [l/min/kg]	27	4	6
Categoría 1 - mínimo de 10 l/min/kg excedido	sí	no	no

## REIVINDICACIONES

1. Un componente catalizador sólido que contiene el producto de un proceso que comprende
- (a) hacer reaccionar a una temperatura que varía de 0 a 150°C un compuesto a base de Mg de fórmula  $(MgCl_mX_{2-m})_nLB$ , donde m varía de 0 a 2, n varía de 0 a 6, X es, independientemente, R, OR, -OCOR o -OC(O)-OR, donde R es un grupo hidrocarbonado  $C_1-C_{20}$  y LB es una base de Lewis, con un compuesto de Ti, que tiene al menos un enlace Ti-Cl, en una cantidad tal que la relación molar de Ti/Mg sea mayor que 0,1, opcionalmente en presencia de un compuesto donador de electrones, lo que da como resultado un precursor del catalizador;
- (b) hacer reaccionar el producto procedente de la etapa anterior con un compuesto de organoaluminio en una cantidad tal que tenga una relación Al/Ti de 0,01 a 50, opcionalmente en presencia de una cantidad de monómero de olefina capaz de producir de 0,1 a 50 g de polímero por gramo de precursor del catalizador; opcionalmente seguida de una o más etapas de lavado;
- (c) tratar el precursor del catalizador procedente de la etapa (b) con un compuesto  $R^1-Cl$  mono o policlorado en una relación  $R^1 Cl/Al$  de 0,1 a 5, donde  $R^1$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbonado  $C_1-C_{20}$ ; y
- (d) aislar y recuperar el componente catalizador sólido.
2. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, donde el compuesto de Mg es un compuesto de alcoholato de magnesio de fórmula  $Mg(OR^2)(OR^3)$ , donde  $R^2$  y  $R^3$  son idénticos o diferentes y cada uno es un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.
3. El componente catalizador sólido de la reivindicación 2, donde  $R^2$  y  $R^3$  son radicales alquilo  $C_1-C_2$ .
4. El componente catalizador sólido de la reivindicación 2, donde el alcoholato de magnesio se usa como una dispersión de gel.
5. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, donde el compuesto de Ti es  $TiCl_4$ .
6. El componente catalizador sólido de la reivindicación 2, donde la relación molar de Ti/Mg varía de 0,2 a 6.
7. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, donde en la etapa (b) el producto de la etapa de reacción (a) se pone en contacto con un compuesto de organoaluminio en una cantidad tal que tenga una relación Al/Ti, referida al contenido de Ti del sólido del componente catalítico obtenido en la etapa anterior, que varía de 0,05 a 10.
8. El componente catalizador sólido de la reivindicación 7, donde el compuesto de organoaluminio se elige del compuesto de trialkilaluminio en el que el alquilo es un átomo de carbono  $C_1-C_{16}$  o un cloruro de alkilaluminio en el que uno o dos grupos alquilo son reemplazados por grupos cloro.
9. El componente catalizador sólido de la reivindicación 8, donde el compuesto de organoaluminio se elige entre trimetilo, trietilo, triisobutilo y tri-n-octilo de aluminio,  $(C_2H_5)_2AlCl$ ,  $(isobutilo)_2AlCl$  y  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ .
10. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, donde en la etapa (c) el compuesto  $R^1-Cl$  es un hidrocarburo clorado elegido entre los hidrocarburos monoclorados.
11. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, donde el compuesto  $R^1-Cl$  se selecciona de cloruro de hidrógeno, cloruro de propilo, cloruro de i-propilo, cloruro de butilo, cloruro de s-butilo, cloruro de t-butilo, 2-clorobutano, cloruro de ciclopentilo, cloruro de ciclohexilo, 1,2-dicloroetano, 1,6-diclorohexano.
12. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, donde la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de pequeñas cantidades de monómeros olefinicos, con lo que se produce un catalizador prepolymerizado.
13. El componente catalizador sólido de la reivindicación 12, donde la cantidad de monómero varía de 0,1 a 100 gramos por gramo de componente catalizador sólido preparado en la etapa (a).