



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 014**

51 Int. Cl.:

B01J 27/135 (2006.01)

B01J 27/138 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07729982 .4**

96 Fecha de presentación : **07.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2029277**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Componente catalítico para la polimerización de olefinas.**

30 Prioridad: **22.06.2006 EP 06115884**
29.06.2006 US 817547 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.01.2011

73 Titular/es: **BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L.**
Intellectual Property Via Pergolesi 25
20124 Milano, IT

72 Inventor/es: **Fusco, Ofelia;**
Morini, Giampiero;
Vincenzi, Paolo;
Collina, Gianni y
Di Diego, Maria

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 350 014 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).

Componente catalítico para la polimerización de olefinas

DESCRIPCIÓN

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un componente catalítico para la polimerización de olefinas que comprende magnesio, titanio y un donador de electrones.

10 Se conocen bien en el arte catalizadores de ZN modernos que incluyen compuestos de titanio soportados sobre haluros de magnesio. Catalizadores de este tipo se describen en la patente estadounidense n° 4.298.718. Estos catalizadores comprenden tetrahaluros de titanio soportados sobre haluros de magnesio mediante co-molturación de los productos
15 químicos. Si bien los catalizadores tienen alta actividad en la polimerización de alfa olefinas como propileno, estos no son muy estereoespecíficos. Mejoras en la estereoespecificidad se han obtenido añadiendo ciertos compuestos donadores de electrones al componente catalítico sólido y un
20 donador de electrones (externo) adicionado al componente co-catalizador de alquilo aluminio o al reactor de polimerización.

25 Los catalizadores modificados de este modo, aún siendo altamente estereoespecíficos (el polímero obtenido es alrededor del 94-95% insoluble en xileno), no muestran todavía niveles suficientemente altos de actividad. Se obtuvieron mejoras significantes en actividad y estereoespecificidad preparando el componente catalítico

-2-

sólido de conformidad con la técnica descrita en la patente estadounidense n° 4.226.741.

Se han obtenido prestaciones de alto nivel en actividad catalítica así como estereoespecificidad con los catalizadores descritos en la patente europea n° 045977. Estos catalizadores comprenden como un componente catalítico sólido, un haluro de magnesio sobre el cual se soporta un haluro de titanio, de preferencia TiCl_4 , y un compuesto donador de electrones, elegido de las clases específicas de ésteres de ácido carboxílico, y, como co-catalizador, un sistema formado por un compuesto de Al-trialquilo y un compuesto de silicio conteniendo por lo menos un enlace Si-OR (radical hidrocarburo R).

No obstante se han llevado a cabo actividades de investigación con la finalidad de modificar y/o mejorar la prestación de los catalizadores citados.

Cuando el catalizador se obtiene a partir de precursores que comprenden aductos de la fórmula $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_n$, en donde R es un grupo alquilo de C1-C10 de preferencia, etilo, y n es de 2 a 6, este puede mostrar actividad y propiedades morfológicas mejoradas. Sin embargo, en el momento de hacer reaccionar un precursor de este tipo con el compuesto de titanio, usualmente TiCl_4 a alta temperatura, se produce una gran cantidad de subproductos. Estos últimos, que pueden también interactuar con el donador de electrones que se adiciona típicamente de forma simultánea al sistema, puede ser la causa de una disminución de las prestaciones catalíticas en términos de

equilibrio actividad/estereoespecificidad y propiedades morfológicas. La WO02/48208 describe un procedimiento para la preparación de componentes catalíticos que comprende hacer reaccionar un aducto de fórmula $Mg(Cl_2(ROH)_n$ de
5 conformidad con el significado dado antes con un compuesto de titanio halogenado que se alimenta y separa continuamente del sistema de reacción. El documento avisa severamente del uso de altas concentraciones de sólidos y, como se expone en los experimentos de elaboración, cuando desciende la
10 concentración parecen empeorar los resultados en términos actividad e índice isotáctico.

La peticionaria ha encontrado ahora que un componente catalítico mejorado para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti, halógeno y un donador de electrones se
15 obtiene con un proceso de partidas que comprende:

- (A) una primera etapa que comprende hacer reaccionar un aducto de formula $Mg Cl_2(ROH)_m$, en donde R es un grupo alquilo C1-C10, y n es de 0,5 a 6, en un medio líquido que comprende un compuesto de titanio que tiene por lo
20 menos un enlace Ti-Cl a una temperatura de oscila entre 0°C y 80°C y luego separar el medio líquido;
- (B) Una etapa subsiguiente que comprende hacer reaccionar el producto sólido en (A) en un medio líquido que comprende un donador de electrones DE elegido entre éteres, esterres, cetonas, silanos, aminas, nitrilos y amidas, y
25 un compuesto de titanio con por lo menos un enlace Ti-Cl a una temperatura superior a 80°C y luego, después separar el medio líquido;

(C) Una etapa subsiguiente que comprende hacer reaccionar el producto sólido procedente de (B) con un medio líquido que comprende un compuesto de titanio que tiene por lo menos un enlace Ti-Cl a una temperatura superior a 80°C.

5 El componente catalítico así obtenido es apto para ofrecer buen balance de prestaciones catalíticas en términos de actividad/estereoespecificidad y en particular buenas propiedades morfológicas en polimerización de fase gaseosa.

El compuesto de titanio utilizado en la etapa (A), (B) 10 y (C) del presente invento se elige, de preferencia, entre los de fórmula $Ti(OR)_nCl_{4-n}$ en donde el valor de n está comprendido entre 0 y 3 y R es un radical alquilo que tiene 1-10 átomos de carbono o un grupo COR. Entre estos se prefiere particularmente compuestos de titanio en donde n 15 tiene un valor de 0 a 2 y particularmente $TiCl_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2-Cl_2$. Siendo el mas preferido tetracloruro de titanio.

De preferencia en el aducto $MgCl_2(ROH)_n$, en donde R es un grupo alquilo C1-C10, n tiene un valor de 1 a 5, de 20 preferencia de 1,5 a 4,5 y mas preferentemente de 2 a 4. R se elige, de preferencia entre grupos de alquilo lineales que tienen de 1 a 5 átomos de carbono tal como metilo, etilo, propilo, butilo y pentilo, siendo el mas preferido etilo. De preferencia dichos aductos se caracterizan por un 25 espectro de difracción de rayos X particular, en donde, en el rango de ángulos de difracción 2θ entre 5° y 15°, las tres líneas de difracción principales están presentes en los ángulos de difracción 2θ de $8,8 \pm 0,2^\circ$, $9,4 \pm 0,2^\circ$ y $9,8 \pm$

-5-

0,2° siendo la línea de difracción mas intensa aquella en $2\theta=8,8 \pm 0,2^\circ$, siendo la intensidad de las otras dos líneas de difracción por lo menos 0,2 veces la intensidad de la línea de difracción mas intensa. Estos aductos del presente
5 invento pueden prepararse de conformidad con varios métodos. En particular son apropiados los métodos generales descritos en WO98/44009. De conformidad con uno de estos métodos el aducto se prepara poniendo en contacto $MgCl_2$ y alcohol en ausencia del dispersante líquido inerte, calentando el
10 sistema a la temperatura de fusión del aducto de $MgCl_2$ -alcohol o por encima, y manteniendo dichas condiciones de modo que se obtenga un aducto completamente fundido. Dicho aducto fundido se emulsiona luego en un medio líquido que es inmiscible con y químicamente inerte a este y finalmente se
15 enfría poniendo en contacto el aducto con un líquido de enfriamiento inerte con lo que se obtiene la solidificación del aducto. En particular el aducto se mantiene de preferencia a una temperatura igual o superior a su temperatura de fusión, bajo condiciones de agitación,
20 durante un periodo de tiempo igual o superior a 10 horas, de preferencia entre 10 y 50 horas, mas preferentemente entre 20 y 100 horas. Alternativamente, con el fin de obtener la solidificación del aducto, puede llevarse a cabo un proceso de enfriamiento por pulverización del aducto fundido.

25 La etapa (A) del presente invento puede llevarse a cabo con o sin presencia sustancial de cualquier compuesto donador de electrones (DE) elegido entre los grupos de éter y ésteres. En particular cuando el DE es un éster se

-6-

preferirá adicionar en esta etapa por lo menos una parte alícuota de la cantidad total del donador de DE adicionado durante el proceso. Esta parte alícuota oscila, de preferencia, entre 20 y 60% de la cantidad total del donador
5 adicionado en la etapa A y B y de preferencia del 40 al 60% de dicha cantidad total de donador.

Como se ha indicado, la etapa (A) se lleva a cabo en un medio líquido. Usualmente el compuesto de titanio antes citado, que es de preferencia TiCl_4 , se utiliza en gran
10 exceso. Cuando el compuesto de titanio es, como TiCl_4 , líquido a las temperaturas de reacción que oscilan entre 0°C y 80°C , este puede ya constituir el medio líquido de la reacción aún si pueden adicionarse diluentes líquidos adicionales. El diluyente líquido puede ser cualquier
15 líquido elegido entre los inertes con los reactivos y perteneciente, de preferencia, a hidrocarburos líquidos alifáticos o aromáticos opcionalmente halogenados tal como hexano, heptano, decano, benceno, tolueno, cloroformo, diclorometano, etc. Entre estos se prefieren hidrocarburos
20 aromáticos, opcionalmente halogenados, como benceno, tolueno y clorobenceno. Cualquiera que sea el medio líquido, se prefiere mantener la concentración del aducto en el medio a un nivel por debajo de 100 g/l, de preferencia inferior a 90 g/l, y mas preferentemente en la gama de 30 a 80 g/l. La
25 temperatura de reacción en la etapa (A) oscila entre 0 y 80°C , de preferencia entre 10 y 70°C , y mas preferentemente entre 20 y 60°C . De conformidad con el presente invento la

-7-

temperatura de reacción se define como la temperatura máxima alcanzada en una etapa de reacción dada.

El tiempo de reacción de la etapa (A) no es particularmente crítico, puede oscilar entre 1 minuto y 10
5 horas, pero mas preferentemente entre 10 minutos y 5 horas y todavía mas preferentemente entre 10 minutos y 3 horas.

La reacción en la etapa (A) se lleva a cabo, de preferencia, suspendiendo el aducto en TiCl_4 frio (generalmente 0°C); luego la mezcla así obtenida se calienta
10 hasta alrededor de $30\text{-}80^\circ\text{C}$ y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-1 hora. Después se separa el TiCl_4 en exceso y el componente sólido se somete a la etapa siguiente. Opcionalmente, después de la separación del medio líquido, que incluye el compuesto de titanio, puede recuperarse el
15 componente catalítico sólido y lavarse antes de someterse a la etapa de reacción (B). La misma posibilidad está disponible al final de la etapa (B), antes de empezar la etapa (C).

La etapa (B) se lleva a cabo con metodología similar
20 con respecto a la etapa (A). El sólido procedente de (A) se hace reaccionar de preferencia con un compuesto de titanio elegido entre los de fórmula $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{Cl}_{4-n}$ como se ha definido antes, que es de preferencia TiCl_4 .

La reacción se lleva a cabo en presencia de un donador
25 de electrones (DE) que puede adicionarse antes, simultáneamente o después de la adición del compuesto de titanio. De preferencia se adiciona después de la adición del compuesto de titanio.

-8-

Dicho compuesto donador de electrones puede seleccionarse a partir de ésteres, éteres, aminas, compuestos de silicio y cetonas. Como resultado de este contacto el compuesto donador de electrones permanece
5 depositado sobre el componente catalítico. En particular, se prefieren los ésteres de alquilo y arilo de ácidos carboxílicos mono o poli aromáticos o alifáticos tales como, por ejemplo, ésteres de ácido benzoico, ftálico, malónico y succínico. Esteres preferidos de ácidos
10 carboxílicos aromáticos se eligen entre ésteres de alquilo o arilo C_1C_{20} de ácidos benzoico y ftálico, posiblemente sustituidos. Prefiriéndose los ésteres de alquilo de los citados ácidos. Se prefiere particularmente los ésteres de alquilo lineales o ramificados C_1-C_6 . Ejemplos específicos
15 son etilbenzoato, n-butilbenzoato, p-metoxi etilbenzoato, p-etoxi etilbenzoato, isobutilbenzoato, p-toluenato de etilo, dietil ftalato, di-n-propil ftalato, di-n-butil ftalato, di-n-pentil ftalato, di-i-pentil ftalato, bis(2-etilhexil)ftalato, etil-isobutil ftalato, etil-n-butil
20 ftalato, di-n-hexil ftalato, di-isobutilftalato. Entre los ésteres de ácidos alifáticos se prefieren los succinatos y particularmente los succinatos sustituidos descritos en WO00/63261. Específicamente los descritos en la fórmula (I) de dicha patente y mas específicamente 2,2-
25 diisopropilsuccinato de dietilo, 2,2-diciclohexil-succinato de dietilo son particularmente preferidos.

El compuesto donador de electrones utilizado en esta etapa está generalmente presente en cantidades tales que

proporcionan relaciones molares de Mg/donador de 1 a 15 particularmente de 2 a 10.

La temperatura de reacción es superior a 80°C y de preferencia está en la gama de 90-130°C, mas preferentemente entre 90 y 120°C. El tiempo de reacción oscila entre 10 minutos y 5 horas y mas preferentemente entre 10 minutos y 3 horas.

En una forma operativa específica y preferida, la etapa (B) puede llevarse a cabo introduciendo primero TiCl_4 a 0°C, luego cuando se alcanza una temperatura de 30-50°C, bajo agitación, el sólido procedente de (A) se introduce junto con una cantidad de donador interno de modo que proporcione una relación molar Mg/donador de 1-20 y de preferencia 4-18. El conjunto se calienta luego hasta 90-110°C y estas condiciones se mantienen durante por lo menos 30 minutos. Después se detiene la agitación y se separa la fase líquida (mediante sedimentación y sifonación o por filtración) del sólido manteniendo la temperatura a 100°C.

El sólido (opcionalmente aislado del reactor) se somete luego a la etapa (C) del proceso. Sin embargo, es posible y en ciertos casos aconsejable, particularmente cuando se precisa una cantidad mayor de donador fijado sobre el catalizador, repetir la etapa (B) bajo las mismas condiciones descritas antes.

La etapa (C) se lleva a cabo básicamente bajo las mismas condiciones descritas para la etapa (B) siendo la principal diferencia que no está presente el donador de electrones (DE). La temperatura de reacción puede ser

-10-

superior a la utilizada en la etapa (B) pero en cualquier caso comprendida en la gama de 90-140°C.

Después de completada la etapa (C) se lava el componente catalítico sólido con hidrocarburos líquidos de conformidad con las técnicas conocidas.

Los componentes catalíticos del invento forman catalizadores para la polimerización de alfa olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, mediante reacción o contacto con compuestos orgánicos de Al, en particular compuestos de Al-alquilo. El compuesto de alquilo-Al se elige, de preferencia, entre los compuestos de trialquilaluminio tal como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tal como AlEt_2Cl y $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ opcionalmente en mezcla con dichos compuestos de trialquilaluminio.

La relación Al/Ti es superior a 1 y está comprendida generalmente entre 20 y 800.

En el caso de polimerización estereorregular de α -olefinas tal como por ejemplo propileno y 1-buteno, puede utilizarse un compuesto donador de electrones (donador externo) que puede ser igual o diferente del compuesto utilizado como donador interno en la preparación de los catalizadores antes descritos. En el caso que el donador interno sea un éster de un ácido policarboxílico, en

-11-

particular un ftalato, el donador externo se elige, de preferencia, entre los compuestos de silicio que contienen por lo menos un enlace Si-OR, que tiene la fórmula $R_a^1 R_b^2 Si(OR^3)_c$, en donde a y b son enteros de 0 a 2, c es un
5 entero de 1 a 3 y la suma de (a+b+c) es 4, R^1 , R^2 y R^3 , son radicales de alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono. Se prefieren particularmente los compuestos de silicio en donde a es 1, b es 1, c es 2, por lo menos uno de R^1 y R^2 se elige de grupos de alquilo, cicloalquilo o arilo
10 ramificados con 3-10 átomos de carbono y R^3 es un grupo de alquilo C_1-C_{10} , en particular metilo. Ejemplos de estos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexil-dimetoxisilano, di-isopropildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano y diciclopentil-
15 dimetoxisilano. Además se prefieren también los compuestos de silicio en donde a es 0, c es 3, R^2 es un grupo de alquilo o cicloalquilo ramificado y R^3 es metilo. Ejemplos de estos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y hexil-
20 trimetoxisilano.

Como se ha indicado previamente, los componentes del invento y catalizadores obtenidos de estos encuentran aplicaciones en los procesos para la (co)polimerización de olefinas de fórmula $CH_2=CHR$ en donde R es hidrógeno o un
25 radical hidrocarbúrico con 1-12 átomos de carbono. Se ha encontrado que los catalizadores formados con los componentes catalíticos preparados de conformidad con el proceso del invento exhiben, particularmente en la

polimerización en fase gaseosa de propileno, una actividad superior y mejores propiedades morfológicas y resistencia mecánica durante la polimerización (evidenciado por la densidad en masa superior y porcentaje inferior de finos)

5 con respecto al componente catalítico preparado en ausencia de la etapa (A). Además, cuando se utilizan en la preparación de copolímeros heterofásicos, los citados catalizadores proporcionan polímeros que, en respecto de la misma cantidad de fase amorfa, se caracterizan por una mejor

10 fluidez que a su vez se refleja sobre una mejor operabilidad de planta. En adición la fase gaseosa los catalizadores del invento pueden utilizarse en cualquier otro proceso de polimerización de olefinas conocido en el arte. Estos pueden utilizarse, por ejemplo en polimerización de

15 suspensión utilizando como diluente un disolvente hidrocarbúrico inerte o polimerización de masa utilizando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como un medio de reacción. Cuando se utiliza en fase gaseosa el sistema puede comprender uno o mas reactores de lecho fluidificado o

20 mecánicamente agitado.

La polimerización se lleva a cabo generalmente a temperatura entre 20 y 120°C, de preferencia entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa la presión de operación se encuentra generalmente

25 entre 0,1 y 10 MPa, de preferencia entre 1 y 5 MPa. En la polimerización en masa la presión operativa se encuentra generalmente entre 1 y 6 MPa de preferencia entre 1,5 y 4 MPa. Los catalizadores del invento son muy útiles para la

-13-

preparación de una amplia gama de productos poliolefínicos. Ejemplos específicos de los polímeros olefínicos que pueden prepararse son: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad superior a 0,940 g/cc), que
5 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 inferior a 0,940 g/cc) y muy baja densidad y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad
10 inferior a 0,920 g/cc, a 0,880 g/cc) constituidos por copolímeros de etileno con una o mas alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, con un contenido molecular de unidades derivadas del etileno superior al 80%. Estos son particularmente apropiados para la preparación de
15 polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas con un contenido de unidades derivadas de propileno superior al 85% en peso; copolímeros de propileno y 1-buteno que tienen un contenido de unidades derivadas de 1-buteno comprendido entre 1 y 40%
20 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.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar y no
25 para limitar el propio invento.

CARACTERIZACION

Determinación de X.I.

Se disolvieron 2,50 g de polímero en 250 ml de o-xileno bajo agitación a 135°C durante 30 minutos, luego se enfrió la solución hasta 25°C y después de 30 minutos se separó por filtración el polímero insoluble. Se evaporó la solución
5 resultante en flujo de nitrógeno y se secó el residuo y pesó para determinar el porcentaje de polímero soluble y luego, por diferencia, la fracción insoluble en xileno (%).

Índice de fusión: medido a 190°C según ASTM D-1238 condición "L".

- 10 **Fluidez:** Indica el tiempo expresado en segundos requerido por una cantidad standard de material (100 g) para fluir a través de un embudo con orificio de 1/8".

EJEMPLOS

- 15 **Procedimiento de polimerización para la preparación de homopolímeros de propileno (A)**

- En un reactor de polimerización de fase gaseosa se produce un polipropileno (componente (A)) alimentando por separado en un flujo continuo y constante el componente catalítico en un flujo de propileno, el trietil aluminio
20 (TEAL), diciticlopentildimetoxisilano (DCPMS) como donador externo, hidrógeno (utilizado como el regulador de peso molecular) y propileno en el estado gaseoso en las cantidades expuestas en la Tabla 1. La temperatura de polimerización es 75°C y la presión total 24 barg.

- 25 Las partículas de polímero que salen del reactor se someten a un tratamiento de vapor para eliminar los monómeros reactivos y sustancias volátiles, y luego se secan.

Procedimiento de polimerización para la preparación de copolímeros heterofásicos de propileno (B)

En un primer reactor de polimerización de fase gaseosa se produce un homopolímero de propileno (componente (A)) alimentando por separado en un flujo continuo y constante el
5 componente catalítico en un flujo de propileno, el trietil aluminio (TEAL), diciticlopentildimetoxisilano (DCPMS) como donador externo, hidrógeno (utilizado como regulador de peso molecular) y propileno en el estado gaseoso para alcanzar
10 las condiciones expuestas en la tabla 2. El homopolímero de polipropileno producido en el primer reactor se descarga en un flujo continuo y, después de haberse purgado de monómeros sin reaccionar, se introduce, en un flujo continuo, en un segundo reactor de polimerización de fase
15 gaseosa, junto con flujo cuantitativamente constante de hidrógeno, etileno y propileno en el estado gaseoso para producir un copolímero de propileno/etileno (componente (B)). Las condiciones de polimerización, relación molar de los reactivos y composición de los copolímeros obtenidos se
20 muestran en la Tabla 2.

Las partículas de polímero que abandonan el reactor final se someten a un tratamiento de vapor para separar los monómeros reactivos y sustancias volátiles, y luego se secan.

25 **Procedimiento general para la preparación del aducto esférico**

Se preparó una cantidad inicial de $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microesferoidal de conformidad con el método descrito en el

ejemplo 2 de WO98/44009 pero operando a mayor escala y fijando las condiciones de agitación de modo que se obtenga un aducto con un tamaño de partícula medio de 25 μm .

Ejemplo 1.

5 Etapa (A)

En un reactor de acero de 600 L, equipado con un agitador mecánico, se introdujeron 300 L de TiCl_4 y se enfrió hasta 0°C . Mientras se agitaba se adicionaron 20 kg de aducto esférico, preparado como se ha descrito en el párrafo precedente y una cantidad de di-isobutil-ftalato correspondiente a 0,065 moles por mol de Mg. Se elevó la temperatura hasta 50°C y se mantuvo durante 15 minutos mas. Luego se interrumpió la agitación, se dejó sedimentar el producto sólido y se separó por sifonación el líquido sobrenadante.

Etapa (B)

Se adicionaron 220 L de TiCl_4 al sólido preparado en la etapa (A). Se calentó la suspensión y, a 50°C , se adicionó una cantidad de di-isobutil-ftalato correspondiente a 0,065 moles por mol de Mg. Se elevó la temperatura hasta 100°C y se mantuvo durante 60 minutos. Luego se interrumpió la agitación, se dejó sedimentar el producto sólido a 100°C y se separó por sifonación el líquido sobrenadante.

Etapa (C)

25 Luego se adicionaron 220 L de TiCl_4 recién preparado sobre el producto sólido preparado en la etapa (B). Se hizo reaccionar la mezcla a 120°C durante 60 minutos y luego se detuvo la agitación y se enfrió el reactor hasta 105°C ; se

-17-

dejó sedimentar el producto sólido a 105°C y se separó por sifonación el líquido sobrenadante. Una vez mas se adicionaron 220 L de TiCl_4 recién preparado sobre el producto sólido. Se hizo reaccionar la mezcla a 120°C durante 30 minutos y luego se detuvo la agitación y se enfrió el reactor a 105°C, se dejó sedimentar el producto sólido a 105°C y se separó por sifonación el líquido sobrenadante. Se lavó el sólido con hexano tres veces a 80°C, tres veces mas a temperatura ambiente y por último se secó bajo vacío a 40°C. El análisis mostró que el catalizador contenía 2,5% de Ti, 17,6% de Mg y 16,4% de diisobutilftalato. El resultado de la polimerización (proceso A) se expone en la tabla 1.

Ejemplo 1 comparativo

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 omitiendo la etapa (A) de reacción y alimentando en la etapa (B) la cantidad total de diisobutilftalato a 0°C. El análisis mostró que el catalizador contenía 2,3% de Ti, 18,6% de Mg y 11,9% de diisobutilftalato y el resultado de la polimerización (proceso A) se expone en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se utilizó el componente catalítico sólido obtenido de conformidad con el procedimiento descrito en el ejemplo 1 para preparar un copolímero heterofásico siguiendo el proceso de polimerización (B). Las condiciones y el resultado de la polimerización (proceso B) se exponen en la Tabla 2.

Ejemplo 2 de comparación

Se utilizó el componente catalítico sólido obtenido de conformidad con el procedimiento descrito en el ejemplo comparativo 1 para preparar un copolímero heterofásico siguiendo el proceso de polimerización (B). Las condiciones y los resultados de la polimerización (proceso B) se exponen en la Tabla 2.

Tabla 1

Ejemplo n°		1	Comp. 1
TEAL/DCPMS	Relación en peso	7,8	8,1
TEAL/catalizador	Relación en peso	10,3	9,2
H ₂ /C ₃ ⁻	Mol.	0,115	0,113
Consumo	Kg/g	18,2	16,2
Insolubles en xileno	% en peso	98,5	98,1
Densidad de masa	g/cm ³	0,43	0,40
Finos	% en peso	1,2	2,8
MFR	g/10'	31,4	36,2

10

Tabla 2

Ejemplo n°		2	Comp. 2
1 ^{er} reactor			
Temperatura	°C	75	75
Presión	barg	24	24
H ₂ /C ₃ ⁻	Mol.	0,1	0,1

-19-

Split	% en peso	79,8	82,7
2° reactor			
Temperatura	°C	70	65
Presión	barg	14	18
$C_2^- / (C_2^- + C_3^-)$	Mol.	0,322	0,331
Split		20,2	17,3
Análisis de polímero			
MIL	g/10'	18,4	21
Sol. en xileno	% en peso	18,7	15,1
Total de C_2	% en peso	8,8	9,4
C_2 en copolímero	% en peso	43,6	54,3
Fluidez	Sec	8	11
Densidad de masa	g/cm ³	0,39	0,37

Notas: C_3^- = propileno; C_2^- = etileno; split = cantidad de polímero producida en el reactor respectivo; contenido de C_2^- (copolímero) = contenido de etileno con respecto al

5 copolímero preparado en el reactor respectivo.

-.-

REIVINDICACIONES

1.- Un componente catalítico para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti, halógeno y un donador de electrones obtenible con un procedimiento por partidas que
5 comprende:

(A) una primera etapa que comprende hacer reaccionar un aducto de fórmula $MgCl_2(ROH)_n$, en donde R es un grupo de alquilo C1-C10, y n tiene un valor de 0,5 a 6, en un medio líquido que comprende un compuesto de titanio con
10 por lo menos un enlace Ti-Cl a una temperatura comprendida entre 0°C y 80°C y luego separar el medio líquido;

(B) Una etapa subsiguiente que comprende hacer reaccionar el producto sólido obtenido en (A) en un medio líquido que
15 comprende un donador de electrones DE elegido entre éteres, ésteres, cetonas, silanos, aminas, nitrilos y amidas, y un compuesto de titanio que tiene por lo menos un enlace Ti-Cl a una temperatura superior a 80°C y luego, después de separar el medio líquido;

20 (C) Una etapa subsiguiente que comprende hacer reaccionar el producto sólido procedente de (B) con un medio líquido que comprende un compuesto de titanio con por lo menos un enlace Ti-Cl a una temperatura superior a 80°C.

2.- El componente catalítico de conformidad con la
25 reivindicación 1, en donde el compuesto de titanio utilizado en las etapas (A), (B) y (C) del presente invento se elige entre los de fórmula $Ti(OR)_nCl_{4-n}$ en donde n está comprendido

entre 0 y 3; y R es un radical de alquilo con 1-10 átomos de carbono o un grupo COR.

3.- Componentes catalíticos, de conformidad con la reivindicación 2, en donde el compuesto de titanio es TiCl_4 .

5 4.- Componente catalítico, de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de reacción en la etapa (A) oscila entre 10 y 70°C.

10 5.- Componente catalítico, de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura de reacción en la etapa (A) se lleva a cabo manteniendo la concentración del aducto en el medio por debajo de 100 g/l.

15 6.- Componente catalítico, de conformidad con la reivindicación 1, en donde la etapa (B) se lleva a cabo en presencia de un donador de electrones (DE), elegido entre ésteres.

7.- Componente catalítico, de conformidad con la reivindicación 6, en donde el DE se elige entre los ésteres de alquilo y arilo de ácidos carboxílicos mono o poli aromáticos o alifáticos.

20 8.- Catalizador para la polimerización de olefinas obtenido haciendo reaccionar un componente catalítico, de conformidad con una de las reivindicaciones 1-7 con compuestos orgánicos de Al.

25 9.- Procedimiento para la polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia del catalizador de conformidad con la reivindicación 8.