

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 834 062**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2017 PCT/EP2017/059619**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.11.2017 WO17186623**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2017 E 17718105 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2020 EP 3448897**

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

30 Prioridad:

29.04.2016 EP 16167608

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

16.06.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GUIDOTTI, SIMONA;
DALL'OCCO, TIZIANO;
LIGUORI, DARIO y
MORINI, GIAMPIERO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 834 062 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 para la polimerización de olefinas

5 **Campo de la invención**

La presente divulgación se refiere a un proceso para la preparación de componentes catalizadores para la (co)polimerización de olefinas, en particular etileno, que comprenden Mg, Ti y elementos halógenos y opcionalmente al menos un compuesto donador de electrones.

10 **Antecedentes de la invención**

Los polímeros de etileno tales como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) se obtienen típicamente polimerizando etileno, opcionalmente en mezcla con alfa olefinas más altas, en presencia de un catalizador de coordinación, un tipo constituido por el catalizador Ziegler-Natta (ZN). Los procesos de polimerización típicamente involucran el uso de un componente catalizador sólido que comprende soportes en base a cloruro de magnesio en los cuales se fija un metal activo (tal como cloruro de titanio). El procatalizador resultante se activa entonces para la polimerización haciéndolo reaccionar con un compuesto de organoaluminio.

El procatalizador puede producirse de acuerdo con muchas vías de preparación diferentes que imparten características específicas al mismo. Sin embargo, en el campo de la polimerización de etileno, una de las características más importantes del catalizador es su actividad de polimerización. Además, la capacidad de producir polímeros de etileno con viscosidad intrínseca alta (UHMWPE) y la capacidad de distribuir de manera eficiente el comonomero (alfa olefina superior) en la cadena de polietileno para producir LLDPE de buena calidad es importante.

La Patente de los Estados Unidos No. 4.220.554 describe un proceso para preparar el componente catalizador sólido ZN que comprende hacer reaccionar un gran exceso de $TiCl_4$ con un precursor de la fórmula general $MgCl_n(OR)_{2-n}$ en presencia de un compuesto donador de electrones interno a altas temperaturas ($120^\circ C$). Sin embargo, el componente catalizador resultante muestra una respuesta de hidrógeno y actividad de polimerización insuficientes. El documento WO2006/103172 describe un proceso para la polimerización de etileno llevado a cabo en presencia de un componente catalizador obtenido al hacer reaccionar $TiCl_4$ con el mismo precursor descrito en la Patente de los Estados Unidos No. 4.220.554. Debido al uso de diferentes condiciones de reacción el catalizador resultante mostró una actividad mejorada pero no satisfactoria en la polimerización de etileno a HDPE. Además, la actividad de polimerización cuando se fabricó UHMWPE es insatisfactoria.

El solicitante ahora ha encontrado de manera sorprendente un componente catalizador sólido versátil capaz de mostrar alta actividad en la preparación de varios tipos de polímeros de etileno.

40 **Compendio de la invención**

Un objeto de la presente divulgación es un componente catalizador sólido para la (co)polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, obtenido mediante un proceso que comprende:

- (a) un primer paso en el cual $Ti(OEt)_4$, se hace reaccionar con un compuesto en base a Mg de la fórmula $MgCl_n(OR')_{2-n}$, donde n es de 0,5 a 1,5, R' es un grupo alquilo C_1-C_{10} , el $Ti(OEt)_4$ y el compuesto Mg se usan en cantidades de modo que la relación molar Ti/Mg es de 0,2-0,4, la temperatura de reacción es $110-130^\circ C$, el tiempo de reacción es 2-5 horas; y
- (b) un paso posterior en el cual el producto obtenido en (a) se hace reaccionar con un compuesto de Ti de la fórmula $Ti(OR')_{4-y}Cl_y$, donde y es un número entre 3 y 4.

Descripción detallada de la invención

El valor de n preferiblemente varía de 0,6 a 1,4, en particular de 0,7 a 1,3 y especialmente de 0,8 a 1,2. El compuesto en base a Mg puede generarse mediante una reacción de intercambio entre compuestos organometálicos de la fórmula $Cl_mMgR^{III}_{2-m}$, donde m es de 0 a 1,5, y R^{III} es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, con una fuente de grupo OR' apropiada. Las fuentes de OR' son, por ejemplo, alcoholes $R'OH$ o, preferiblemente, un compuesto de silicio de la fórmula $(R'O)_rSiR_{4-r}$, donde r es de 1 a 4 y R' y R independientemente son un grupo alquilo C_1-C_{10} . A su vez, como se conoce en general en la técnica, los compuestos organometálicos de la fórmula $Cl_mMgR^{III}_{2-m}$ pueden obtenerse mediante la reacción entre el metal Mg y un cloruro orgánico $R^{III}Cl$, en el cual R^{III} es como se definió anteriormente, opcionalmente en presencia de promotores adecuados. Preferiblemente, la formación de $Cl_mMgR^{III}_{2-m}$ y el intercambio adicional con la fuente de OR' ocurre en un único paso. La reacción puede llevarse a cabo en un medio inerte líquido tal como un hidrocarburo que es líquido a temperatura ambiente. A menudo, tras una cantidad sustancial de intercambio con la fuente de OR' , los precursores catalizadores se precipitan y pueden aislarse fácilmente.

Además, la reacción entre el $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y el compuesto Mg puede llevarse a cabo en un medio líquido inerte seleccionado entre hidrocarburos líquidos tales como hexano, heptano y decano.

- 5 Preferiblemente, RI se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados $\text{C}_1\text{-C}_5$ y más preferiblemente de grupos etilo, isopropilo, n-butilo, i-butilo y t-butilo.

Al final del paso a), el producto sólido resultante se aísla de acuerdo con técnicas convencionales (filtración, centrifugación, extracción con sifón) y se somete al paso (b).

- 10 En el último paso ocurre la reacción con el compuesto de $\text{Ti}(\text{OR})_{4-y}\text{Cl}_y$.

- 15 El compuesto de Ti es preferiblemente TiCl_4 . El compuesto de Ti en el paso (b) puede usarse en cantidades con respecto al sólido que proviene de (a) tal como para tener una relación Ti/Mg que varía de 1-100, preferiblemente de 1-70.

- 20 Cuando se usan compuestos de Ti líquidos tales como TiCl_4 , los mismos pueden usarse en forma pura, es decir, no diluida con medio inerte. Sin embargo, cuando sus cantidades son relativamente pequeñas con respecto al sólido que proviene de (a) los mismos pueden diluirse con un medio inerte como se define a continuación.

- 25 De acuerdo con una realización preferida, el compuesto de titanio, preferiblemente TiCl_4 , se usa en cantidades totales con respecto al sólido que proviene de (a) tal como para tener una relación Ti/Mg de 15:1 o menor. En esta realización la temperatura de reacción no es particularmente crítica y puede variar de temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) hasta 150°C , preferiblemente en el intervalo de $40\text{-}120^\circ\text{C}$. En vista de la cantidad limitada del compuesto de titanio, preferiblemente TiCl_4 , se prefiere llevar a cabo la reacción en un medio inerte, que es un líquido inerte al menos a la temperatura de la reacción. Los medios inertes preferidos son hidrocarburos alifáticos o aromáticos líquidos, opcionalmente clorados, tales como los que tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Especialmente preferidos son propano, n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, decano, benceno, tolueno e isómeros de los mismos. Puede usarse la mezcla de dos o más de estos hidrocarburos.

- 30 De acuerdo con otra realización preferida, el compuesto de titanio, preferiblemente TiCl_4 , se usa a una relación molar Ti:Mg mayor que 15:1 y en una forma pura. En esta realización la temperatura de reacción puede mantenerse a valores más bajos que 80°C y preferiblemente en el intervalo de $20\text{-}70^\circ\text{C}$, en combinación con tiempos de reacción que varían de 0,2 a 1,5 horas. De acuerdo con un procedimiento alternativo, la temperatura se mantiene en valores más altos que 80°C y preferiblemente en el intervalo de $90\text{-}130^\circ\text{C}$, preferiblemente en combinación con tiempos de reacción de 1,5 a 4 horas.

- 35 Al final de la reacción con el compuesto de Ti el sólido se lava con hidrocarburos líquidos inertes de acuerdo con rutinas convencionales conocidas en la técnica relevante y luego pueden usarse en la preparación del catalizador final.

- 40 En una realización alternativa, el componente catalizador sólido puede someterse a un paso adicional (c) que comprende una reacción con un compuesto donador de electrones interno (ID).

- 45 Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en condiciones de modo que el ID se agregue a la mezcla de reacción solo o en una mezcla con otros compuestos en los cuales representa el componente principal en términos de cantidad molar. Si bien no es estrictamente necesario, el contacto típicamente se lleva a cabo en un medio líquido tal como un hidrocarburo líquido. La cantidad de donador usada es tal que la relación de Mg/donador varía de 0,5 a 3, preferiblemente de 0,7 a 1,5.

- 50 El compuesto ID puede seleccionarse de entre alcoholes, glicoles, ésteres, cetonas, aminas, amidas, nitrilos, alcoxisilanos y éteres. Preferiblemente, se selecciona entre éteres cíclicos que tienen 3-5 átomos de carbono tales como tetrahidrofurano, dioxano y metiltetrahidrofurano. El que más se prefiere es tetrahidrofurano.

- 55 La temperatura a la cual el contacto tiene lugar puede variar en función de la naturaleza de los reactivos. Generalmente, está en el intervalo de -10°C a 150°C y preferiblemente de 0°C a 120°C . Es claro que deben evitarse las temperaturas que provocan la descomposición o degradación de cualquiera de los reactivos específicos incluso si caen dentro del intervalo generalmente adecuado. Asimismo, el tiempo de tratamiento puede variar en función de otras condiciones tales como la naturaleza de los reactivos, la temperatura, la concentración, etc. Como una indicación general, este paso de contacto puede durar de 10 minutos a 10 horas, más frecuentemente de 0,5 a 5 horas. Si se desea, para aumentar el contenido de donador final, este paso puede repetirse una o más veces. Al final de este paso el sólido se recupera mediante la separación de la suspensión a través de métodos convencionales (tales como sedimentación y eliminación del líquido, filtración y centrifugación) y puede someterse a lavados con disolventes. Si bien los lavados típicamente se llevan a cabo con líquidos de hidrocarburos inertes, también es posible utilizar disolventes más polares (que tienen por ejemplo, una constante dieléctrica más alta) tales como hidrocarburos halogenados u oxigenados.

Si el paso (c) se lleva a cabo, entonces puede preferirse someter el producto sólido recuperado del paso (c) a un paso adicional (d), comprendiendo un tratamiento térmico llevado a cabo a temperaturas que varían de 70°C a 150°C, preferiblemente de 80°C a 130°C y más preferiblemente de 85°C a 100°C.

5 El tratamiento térmico puede ser llevado a cabo de varias maneras. De acuerdo con un tratamiento, el sólido que proviene del paso (c) se suspende en un diluyente inerte como un hidrocarburo y luego se somete a calentamiento mientras que se mantiene el sistema bajo agitación.

10 De acuerdo con una técnica alternativa, el sólido puede calentarse en un estado seco al insertarlo en un dispositivo que tiene paredes calentadas con camisa. Aunque la agitación puede proporcionarse por medio de agitadores mecánicos colocados dentro del dispositivo, se prefiere hacer que la agitación ocurra al usar dispositivos rotatorios.

15 De acuerdo con una realización diferente, el sólido que proviene de (c) puede calentarse sometiéndolo a un flujo de gas inerte caliente tal como nitrógeno, preferiblemente al mantener el sólido en condiciones de fluidización.

20 El tiempo de calentamiento no está fijado pero puede variar dependiendo de otras condiciones tales como la temperatura máxima alcanzada. En general varía de 0,1 a 10 horas, más específicamente de 0,5 a 6 horas. A menudo, las temperaturas más altas permiten que el tiempo de calentamiento sea más corto mientras que las temperaturas más bajas pueden necesitar tiempos de reacción más largos.

25 El proceso descrito en el paso (d) puede llevarse a cabo inmediatamente después del paso previo, sin la necesidad de aislar el producto sólido que proviene de ese paso previo. Sin embargo, si se desea, el producto sólido que proviene del paso previo puede aislarse y lavarse antes de someterse al paso posterior.

El componente catalizador sólido preparado de acuerdo con el proceso de la presente divulgación tiene un tamaño de partícula promedio que puede variar de 5 a 120 μm y más preferiblemente de 10 a 100 μm .

30 El componente catalizador sólido preparado de acuerdo con el proceso de la presente divulgación se convierte en un catalizador para la polimerización de olefinas al hacerlos reaccionar con compuestos de alquil-Al de acuerdo con los métodos conocidos.

35 El compuesto de Al-alquilo se selecciona preferiblemente entre los compuestos de trialquil aluminio tales como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como AlEt_2Cl (cloruro de dietil aluminio) y $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, posiblemente mezclados con los trialquilaluminios citados anteriormente. Una mezcla de trietilaluminio y cloruro de dietilaluminio es particularmente preferida.

40 La relación de Al/Ti es superior a 1 y en general es entre 50 y 2000.

Opcionalmente, puede usarse uno o más compuestos donadores de electrones externo (ED). Se seleccionan preferiblemente de compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas.

45 El catalizador preparado de acuerdo con la presente divulgación puede usarse en un proceso para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las cuales R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono.

50 Como ya se mencionó, los catalizadores de la presente divulgación son adecuados para preparar polímeros de etileno en rendimientos muy altos.

55 Ejemplos de otros polímeros que pueden prepararse con el catalizador de la divulgación son polietileno de densidad muy baja y densidad ultra baja (ULDPE y ULDPE, que tienen densidades inferiores a 0,920 g/cm^3 , incluyendo valores hasta 0,880 g/cm^3) que consisten en copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, teniendo un contenido de moles de unidades derivadas de etileno superior a 80%; y polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tiene una densidad más alta que 0,940 g/cm^3), que comprende homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono y UHMWPE caracterizado por una viscosidad intrínseca $[\eta]$ en tetralina a 135°C superior a 10.

60 El proceso de polimerización puede llevarse a cabo de acuerdo con técnicas conocidas, por ejemplo, una polimerización en suspensión usando como diluyente un disolvente de hidrocarburos inerte o polimerización en masa usando un monómero líquido (por ejemplo propileno) como un medio de reacción. Más aun, es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa, operando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados de forma mecánica. Sin embargo, la polimerización de suspensión en un medio inerte tal como propano, butano, pentano, hexano, heptano y mezclas de los mismos es una técnica preferida.

Los siguientes ejemplos se proporcionan a los efectos de ilustrar mejor la divulgación.

Ejemplos

5 Caracterizaciones

Determinación de Mg, Ti

10 La determinación del contenido de Mg y Ti en el componente catalizador sólido se ha llevado a cabo a través de espectroscopía de plasma acoplado por inducción en un Espectrómetro I.C.P de ARL Accuris.

15 La muestra se preparó pesando analíticamente, en un crisol de platino Fluxy, 0,1-0,3 gramos de catalizador y 2 gramos de metaborato/tetraborato de litio en una mezcla 1/1. Después de la adición de algunas gotas de yoduro de potasio (KI), el crisol se inserta en un aparato especial "Claisse Fluxy" para su combustión completa. El residuo se recogió con una solución de HNO_3 v/v al 5% y luego se analizó a través de ICP en las siguientes longitudes de onda: magnesio: 279,08 nm; titanio: 368,52 nm.

Determinación de Cl

20 La determinación de contenido de Cl en el componente catalizador sólido se ha llevado a cabo mediante titulación potenciométrica con nitrato de plata. En un vaso de precipitado de 250 mL los contenidos se cargaron posteriormente con 5 mL de una solución de hidróxido de sodio (10% p./vol. en agua) y 0,1-0,3 gramos de catalizador. Después de 20 min de agitación a temperatura ambiente, se agregaron 40 mL de una solución de ácido nítrico 3,6 M y se continuó la agitación durante 10 min adicionales. Después de la dilución con 100 mL de agua desmineralizada, la titulación comenzó con una solución de AgNO_3 0,1 N en agua. Tan pronto se encontró el punto de equivalencia, se calculó la cantidad de titulante usado y se cuantificó la cantidad de cloro presente en el catalizador.

30 Determinación del contenido de donador interno (THF, EtOH)

La determinación del contenido de donador interno en el compuesto catalítico sólido se realizó a través de cromatografía gaseosa. El componente sólido se disolvió en acetona, se agregó un estándar interno y se analizó una muestra de la fase orgánica en un cromatógrafo de gases para determinar la cantidad de donador presente en el compuesto catalizador de partida.

35 Determinación de índice de fusión (MIE, MIF, MIP)

Los índices de fusión se miden a 190°C de acuerdo con ASTM D-1238, condición "E" (carga de 2,16 kg), "P" (carga de 5,0 kg) y "F" (carga de 21,6 kg).

40 La relación entre MIF y MIE se indica como F/E, mientras que la relación entre MIF y MIP se indica como F/P.

Determinación de viscosidad intrínseca

45 Una cantidad pesada de la muestra se disolvió en tetrahidronaftaleno (THN) a una temperatura constante de 135°C. El tiempo de flujo de esta solución diluida se determina con un sistema Sematech Cinevisco equipado con un viscosímetro capilar modificado Ubbelohde con termostato a 135°C. Se agregó Irganox 1010 como antioxidante para minimizar la degradación del peso molecular. Los cálculos IV se realizaron usando la ecuación de Huggins y asumiendo un coeficiente de Huggins igual a 0,35. Los tiempos de flujo de disolventes y soluciones se corrigieron tomando en cuenta las contribuciones debido a la energía cinética. Las concentraciones de solución se evaluaron tomando en cuenta el cambio de volúmenes THN de temperatura ambiente a 135°C.

Determinación de contenido de comonomeros

55 Se determinó el 1-buteno a través de espectrometría infrarroja (IR).

Determinación de fracción soluble en xileno

60 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 resultante se calentó hasta 135°C y se mantuvo en agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar hasta 25°C en agitación continua y luego se filtró el polímero insoluble. A continuación, el filtrado se evaporó en flujo de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de la fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales.

65 Determinación de densidad efectiva

- Se midió la densidad de polímero de acuerdo con el método ASTM-D 1505. Este método de prueba se basa en observar el nivel al cual se sumerge un espécimen de prueba en una columna líquida que exhibe un gradiente de densidad. Los especímenes estándar se cortan de hebras (extruidos) extruidas de un plastómero ("evaluador") en condiciones definidas. Los especímenes no estándar pueden tomarse de objetos terminados (especímenes moldeados, artículos extruidos, películas, etc.).

Procedimiento para la preparación del precursor catalizador sólido

- Se introdujeron 600 ml de n-decano y 42,3 g del compuesto de magnesio $\text{MgClOC}_2\text{H}_5$ secuencialmente a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 1000 ml, equipado con rompeolas, un agitador mecánico, un enfriador y un termómetro. Mientras se agitaba, el etóxido de titanio (IV) se agregó por goteo en una cantidad tal como para producir una relación molar Ti/Mg de 0,3. La mezcla completa se calentó a 120°C y se mantuvo en agitación a esta temperatura durante 3 horas. Después se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. El sólido se lavó dos veces con heptano anhidro a 90°C, luego con hexano anhidro en un gradiente de temperatura hasta 60°C y una vez a temperatura ambiente. Luego, el sólido resultante se secó al vacío y se analizó. El sólido mostró las siguientes características:

- Ti: 7,5% (en peso)
- Mg: 13,7% (en peso)
- EtOH: 53,1% (en peso)

- Por lo tanto, la relación molar Ti/Mg en este aducto es 0,28 y la relación molar EtOH/Mg es 2,03. Se encontró que la distribución de tamaño de partícula (SPAN) del soporte era 1,1. La cantidad de Ti unida en el precursor con respecto a la cantidad inicial introducida usada fue 92,5%p. La cantidad de compuesto unido a Mg con respecto a la cantidad inicial introducida usada fue más de 90%.

Procedimiento comparativo para la preparación del precursor catalizador sólido

- La preparación se llevó a cabo como se describió anteriormente con la diferencia de que la temperatura se mantuvo a 90°C en lugar de 120°C. La cantidad de Ti unida en el precursor con respecto a la cantidad inicial introducida usada fue solamente 47,2%p.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido A

- Se introdujeron 220 ml de TiCl_4 a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después del enfriamiento hasta 0°C, se agregaron 15,3 g del precursor catalizador sólido (preparado como se describió anteriormente) en el matraz. La temperatura se aumentó hasta 50°C y se mantuvo durante 0,5 horas. Después se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 50°C. Luego de eliminar el sobrenadante, se agregó TiCl_4 nuevo adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a 50°C y se mantuvo a esta temperatura durante 0,5 hora. La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. El sólido se lavó tres veces con heptano anhidro a 50°C, luego con hexano anhidro en un gradiente de temperatura hasta 50°C y una vez a temperatura ambiente. Luego, el sólido resultante se secó al vacío y se analizó. El sólido mostró las siguientes características:

- Ti 9,8% (en peso)
- Mg 12,7% (en peso)
- EtOH 12,2% (en peso)

Por lo tanto, la relación molar Mg/Ti en este componente catalizador sólido es de 2,56 y la relación molar EtOH/Ti es de 1,29.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido B

- Se introdujeron 215 ml de TiCl_4 a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, un enfriador y un termómetro. Después del enfriamiento hasta 0°C, se agregaron 15,0 g del precursor catalizador sólido (preparado como se describió anteriormente) en el matraz. La temperatura se aumentó hasta 100°C y se mantuvo durante 1,0 horas. Después se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100°C. Luego de eliminar el sobrenadante, se agregó TiCl_4 nuevo adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a 130°C y se mantuvo a esta temperatura durante 0,5 hora. La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 130°C. Luego de eliminar el sobrenadante, se agregó TiCl_4 nuevo adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a 130°C y se mantuvo a esta temperatura durante 0,5 hora. La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó reposar y el

líquido sobrenadante se extrajo con sifón. El sólido se lavó tres veces con heptano anhidro a 90°C, luego con hexano anhidro en un gradiente de temperatura hasta 60°C y una vez a temperatura ambiente. Luego, el sólido resultante se secó al vacío y se analizó. El sólido mostró las siguientes características:

- 5 - Ti: 6,8% (en peso)
- Mg: 17,3% (en peso)
- EtOH: 4,1% (en peso)

10 Por lo tanto, la relación molar Mg/Ti en este componente catalizador sólido es de 5,02 y la relación molar EtOH/Ti es de 0,63.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido C

15 Se introdujeron 225 ml de heptano anhidro y 15,8 g del precursor catalizador sólido secuencialmente (preparado como se describió anteriormente) a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, un enfriador y un termómetro. Mientras se agitaba, el cloruro de titanio (IV) se agregó por goteo en una cantidad tal para cumplir con una relación molar Ti/Mg de 4,1. La mezcla completa se calentó a 85°C y se mantuvo en agitación a esta temperatura durante 1,0 hora. Después se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 85°C. Después de

20 retirar el sobrenadante, se agregaron 225 ml adicionales de heptano anhidro nuevo. Posteriormente, se agregó TiCl_4 por goteo en una cantidad tal como para producir una relación molar Ti/Mg de 4:1. La mezcla se calentó entonces a 95°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1,0 hora. La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. El sólido se lavó tres veces con heptano anhidro a 90°C, luego una vez con hexano anhidro a 55°C y una vez a temperatura ambiente. Luego, el sólido resultante se secó al vacío y se analizó. El sólido mostró las siguientes características:

- 25 - Ti: 10,9% (en peso)
- Mg: 13,7% (en peso)
- EtOH: 9,5% (en peso)

30 Por lo tanto, la relación molar Mg/Ti en este componente catalizador sólido es de 2,47 y la relación molar EtOH/Ti es de 0,91.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido D

35 Se introdujeron 95 ml de heptano y 3,7 g de componente catalizador sólido B secuencialmente a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 250 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. La temperatura se elevó entonces hasta 50°C y en agitación se agregó tetrahidrofurano (THF) por goteo en una cantidad tal como para producir una relación molar de Mg:THF de 1:15. La mezcla de

40 reacción se agitó a 50°C durante 2,0 horas. La agitación se discontinuó, se permitió que el producto sólido se asentara y se extrajo el líquido sobrenadante con sifón. El sólido se lavó una vez con heptano anhidro a 50°C. Luego de la decantación, el líquido sobrenadante se retiró y se agregó heptano nuevo adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a 95°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2,0 horas. La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón.

45 El sólido se lavó dos veces con heptano anhidro a 60°C, luego una vez con hexano anhidro a temperatura ambiente y finalmente se secó al vacío y se analizó. El sólido mostró las siguientes características:

- 50 - Ti: 3,2% (en peso)
- Mg: 14,7% (en peso)
- THF: 22,3% (en peso)
- EtOH: 2,6% (en peso)

55 Por lo tanto, la relación molar Mg:Ti en este componente catalizador sólido es de 9,09 y la relación molar THF:Ti es de 4,63.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido E (comparativo)

60 El componente catalizador sólido E se preparó aplicando el procedimiento descrito anteriormente para la síntesis del componente catalizador sólido A, pero usando $\text{MgClOCH}_2\text{H}_5$ como un precursor catalizador sólido. El sólido mostró las siguientes características:

- 65 - Ti: 7,5% (en peso)
- Mg: 14,7% (en peso)
- EtOH: 17,1% (en peso)

Por lo tanto, la relación molar Mg:Ti en este componente catalizador sólido es de 3,86 y la relación molar EtOH:Ti es

de 2,37.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido F (comparativo)

- 5 El componente catalizador sólido F se preparó aplicando el procedimiento descrito anteriormente para la síntesis del componente catalizador sólido B, pero usando $\text{MgClOC}_2\text{H}_5$ como un precursor catalizador sólido. Luego, el sólido resultante se secó al vacío y se analizó. El sólido mostró las siguientes características:

- 10 - Ti: 5,1% (en peso)
- Mg: 18,4% (en peso)
- EtOH: 4,4% (en peso)

Por lo tanto, la relación molar Mg:Ti en este componente catalizador sólido es de 7,09 y la relación molar EtOH:Ti es de 0,88.

15 Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido G (comparativo)

- 20 El componente catalizador sólido G se preparó aplicando el procedimiento descrito anteriormente para la síntesis del componente catalizador sólido C, pero usando $\text{MgClOC}_2\text{H}_5$ como un precursor catalizador sólido. Luego, el sólido resultante se secó al vacío y se analizó. El sólido mostró las siguientes características:

- 25 - Ti: 8,0% (en peso)
- Mg: 16,0% (en peso)
- EtOH: 13,5% (en peso)

Por lo tanto, la relación molar Mg:Ti en este componente catalizador sólido es de 3,97 y la relación molar EtOH:Ti es de 1,76.

Procedimiento general para la prueba de polimerización de HDPE

- 30 Se usó un autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros equipado con un agitador magnético, indicador de temperatura y presión y una línea de alimentación para hexano, etileno e hidrógeno, y se purificó con flujo de nitrógeno puro a 70°C durante 60 minutos. Luego, se introdujo una solución de 1550 cm³ de hexano que contenía 0,25 g de trietilaluminio (TEA) y 0,125 g de cloruro de dietil aluminio (DEAC) a una temperatura de 30°C en flujo de nitrógeno.
- 35 Posteriormente se introdujeron 50 cm³ de hexano anhidro, 0,25 g de trietilaluminio (TEA), 0,125 g de cloruro de dietil aluminio (DEAC) y 0,005-0,010 gramos del componente catalizador sólido en un matraz de fondo redondo de 100 cm³ separado. Se mezclaron los componentes, se dejaron reposar 10 minutos a temperatura ambiente y se introdujeron en flujo de nitrógeno en el reactor. El autoclave se cerró, la temperatura se elevó hasta 75°C y se agregaron hidrógeno (presión parcial de 4 bares) y etileno (presión parcial de 7,0 bares). Bajo agitación continua, la
- 40 presión total se mantuvo a 75°C durante 120 minutos mediante la alimentación de etileno. Al final de la polimerización, el reactor se despresurizó y la temperatura se redujo a 30°C. El polímero recuperado se secó a 40°C en un flujo de nitrógeno y se analizó.

Procedimiento general para la prueba de polimerización de UHMWPE

- 45 Se usó un autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros equipado con un agitador magnético, indicador de temperatura y presión y una línea de alimentación para hexano, etileno e hidrógeno, y se purificó con flujo de nitrógeno puro a 70°C durante 60 minutos. Luego, se introdujo una solución de 1550 cm³ de hexano que contenía 0,2 g de trietilaluminio (TEA) a una temperatura de 30°C en flujo de nitrógeno. Posteriormente se introdujeron 50 cm³ de hexano anhidro, 0,20 g de trietilaluminio (TEA), opcionalmente 0,35 mmol de dicitlopentildimetoxisilano, donador D como un donador externo (Al/D = 10 m.r.) y 0,005-0,010 gramos del componente catalizador sólido en un matraz de fondo redondo de 100 cm³ separado. 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 y se agregó etileno (presión parcial de 7,0 bares). Bajo agitación continua, la presión total se mantuvo a 75°C durante
- 50 120 minutos mediante la alimentación de etileno. Al final de la polimerización, el reactor se despresurizó y la temperatura se disminuyó a 30°C. El polímero recuperado se secó a 40°C en un flujo de nitrógeno y se analizó.

Procedimiento general para la prueba de polimerización de LLDPE en suspensión

- 60 Se usó un autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros equipado con un agitador magnético, indicador de temperatura y presión y una línea de alimentación para etileno, propeno, 1-buteno e hidrógeno, y un vial de acero para la inyección del catalizador se purificó con flujo de nitrógeno puro a 70°C durante 60 minutos. El autoclave se lavó entonces con propano, se calentó hasta 75°C y finalmente se cargó con 800 g de propano, 200 g de 1-buteno, etileno (presión parcial de 7,0 bares) e hidrógeno (presión parcial de 1,5 bar). Posteriormente se introdujeron 50 cm³ de hexano anhidro, la solución de mezcla cocatalizadora compuesta por trietilaluminio/cloruro de dietil aluminio, relación de peso 2/1 de TEA/DEAC (8,5 mmol de aluminio), 0,12 g de tetrahidrofurano como donador externo
- 65

(Al/THF = 5 m.r.) y 0,120 gramos del componente catalizador sólido (D) en un matraz de fondo redondo de 100 cm³ separado. Se mezclaron y agitaron a temperatura ambiente durante 10 minutos y luego se introdujeron en el reactor a través del vial de acero usando una sobrepresión de nitrógeno. En agitación continua, la presión total se mantuvo constante a 75°C durante 110 minutos mediante la alimentación de etileno en el sistema (se absorbieron 150 g de etileno). Al final de la polimerización, el reactor se despresurizó y la temperatura se redujo a 30°C. El polímero recuperado se secó a 70°C bajo un flujo de nitrógeno y se pesó.

Procedimiento general para la prueba de polimerización de LLDPE en fase gaseosa

La prueba de polimerización se llevó a cabo en un reactor fluidizado de acero inoxidable de 15,0 litros, equipado con un sistema de circulación de gases, un separador ciclónico, un intercambiador de calor, un indicador de presión y temperatura, una línea de alimentación para etileno, propano, 1-buteno e hidrógeno, y con un reactor de acero de 1 L para la pre-polimerización con catalizador y/o inyección del sistema catalítico en el reactor de lecho fluidizado. La fase gaseosa del reactor se recicló con tal velocidad que el lecho polimérico en el reactor se mantuvo en condiciones fluidizadas. El reactor se calentó hasta 86°C y se cargó con propano (61% mol), 1-buteno (9% mol), etileno (25% mol) e hidrógeno (5% mol). Posteriormente se introdujeron 45 cm³ de hexano anhidro, 0,025 g de trihexilaluminio (THA), 0,019 g de cloruro de dietil aluminio (DEAC) y 0,070-0,150 gramos del componente catalizador sólido en un matraz de fondo redondo de 100 cm³ separado. Los componentes se mezclaron y se agitaron a 40°C durante 60 minutos y luego se introdujeron en el reactor de 1 litro en un flujo de propano. El catalizador activado se inyectó en el reactor de fase gaseosa usando un flujo de propano (150 g) y 0,15 g de trietilaluminio (TEAL). La presión final fue de alrededor de 21 bares, y se mantuvo constante durante la polimerización a 86°C durante 90 minutos mediante la alimentación de 9% p. 1-buteno / 91% p. de mezcla de etileno. Al final de la polimerización, el reactor se despresurizó y la temperatura se disminuyó a 30°C. El polímero recolectado se secó a 70°C en un flujo de nitrógeno y se pesó.

Ejemplos 1-2 y Ejemplos comparativos C1 - C2

Los componentes catalizadores sólidos A, B, E y F se usaron para pruebas de polimerización de HDPE. Tanto el rendimiento de polimerización como la caracterización se indican en la Tabla 1.

Tabla 1: Polimerizaciones de HDPE

	Tipo de componente catalizador	Rendimiento kg/g	MIE g/10'	F/E	F/P
Ej. 1	A	86	1,3	34,9	11,8
Ej. 2	B	24	0,5	36,7	11,3
C1	E	53	3,0	31,1	10,6
C2	F	16	1,2	35,7	11,0

Ejemplos 3-8 y Ejemplos comparativos C3 - C8

Los componentes catalizadores sólidos A, B, C, E, F y G se usaron para pruebas de polimerización de UHMWPE, opcionalmente usando el dicitlopentildimetoxisilano donador externo D. Tanto el desempeño como la caracterización de la polimerización se indican en la Tabla 2.

Tabla 2: Polimerizaciones de UHMWPE

	Tipo de componente catalizador	Tipo de cocatalizador	Rendimiento kg/g	η dL/g
Ej. 3	A	TEA/sin ED	124	9,8
Ej. 4		TEA/D	65	15,3
Ej. 5	B	TEA/sin ED	59	13,5
Ej. 6		TEA/D	77	22,6
Ej. 7	C	TEA/sin ED	140	9,5
Ej. 8		TEA/D	67	15,7
C3	E	TEA/sin ED	19	10,7
C4		TEA/D	35	15,7
C5	F	TEA/sin ED	25	9,7

C6		TEA/D	30	18,6
(continuación)				
	Tipo de componente catalizador	Tipo de cocatalizador	Rendimiento kg/g	η dL/g
C7	G	TEA/sin ED	56	8,5
C8		TEA/D	30	21,0

Ejemplo 9

5 El componente catalizador sólido A se evaluó en polimerización de LLDPE en suspensión. El desempeño y la caracterización de la polimerización se indican en la Tabla 3.

Tabla 3: polimerización de LLDPE en suspensión

	Tipo de componente catalizador	Rendimiento kg/g/h	MIE g/10'	F/E	C4 %p	XS %p	Densidad g/cc
Ej. 9	A	19	1,1	32,1	10,1	9,6	0,9229

Ejemplo 10

10 El componente catalizador sólido D se evaluó en polimerización de LLDPE en fase gaseosa. El desempeño y la caracterización de la polimerización se indican en la Tabla 4.

15 Tabla 4: polimerización de LLDPE en fase gaseosa

	Tipo de componente catalizador	Rendimiento kg/g	MIE g/10'	F/E	C4 %p	XS %p	Densidad g/cc
Ej. 10	D	6,5	0,9	25,7	8,3	5,0	0,9214

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalizador sólido para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, obtenido mediante un proceso que comprende:
 - (a) un primer paso en el cual $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, se hace reaccionar con un compuesto en base a Mg de la fórmula $\text{MgCl}_n(\text{OR}^1)_{2-n}$, donde n es de 0,5 a 1,5, R^1 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, el $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y el compuesto Mg se usan en cantidades de modo que la relación molar Ti/Mg es de 0,2-0,4, la temperatura de reacción es 110-130°C y el tiempo de reacción es 2-5 horas; y
 - (b) un paso posterior en el cual el producto obtenido en (a) se hace reaccionar con un compuesto de Ti de la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{4-y}\text{Cl}_y$, donde y es un número entre 3 y 4.
2. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, en el cual el valor de n varía de 0,6 a 1,4.
3. El componente catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual R^1 se selecciona de grupos etilo, isopropilo, n-butilo, i-butilo y t-butilo.
4. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, en el cual en el paso (b) el compuesto de Ti es TiCl_4 .
5. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1, en el cual el componente Ti en el paso (b) se usa en una cantidad con respecto al sólido que proviene de (a) tal como para tener una relación Ti/Mg que varía de 1 a 100.
6. El componente catalizador sólido de la reivindicación 5, en el cual el compuesto de titanio se usa en cantidades totales con respecto al sólido que proviene de (a) tal como para tener una relación Ti/Mg de 15:1 o menor.
7. El componente catalizador sólido de la reivindicación 5, en el cual el compuesto de titanio se usa en cantidades totales con respecto al sólido que proviene de (a) tal como para tener una relación Ti/Mg mayor que 15:1 y en una forma pura a una temperatura de reacción menor que 80°C.
8. El componente catalizador sólido de la reivindicación 7, en el cual el tiempo de reacción varía de 0,2 a 1,5 horas.
9. El componente catalizador sólido de la reivindicación 5, en el cual el compuesto de titanio se usa en cantidades totales con respecto al sólido que proviene de (a) tal como para tener una relación Ti/Mg mayor que 15:1 y en una forma pura a una temperatura de reacción mayor que 80°C en combinación con tiempos de reacción de 1,5 a 4 horas.
10. El componente catalizador sólido de la reivindicación 1 sujeto a un paso adicional (c) que comprende una reacción con un compuesto donador de electrones interno (ID).
11. El componente catalizador sólido de la reivindicación 10, en el cual ID se selecciona de alcoholes, glicoles, ésteres, cetonas, aminas, amidas, nitrilos, alcoxisilanos y éteres.
12. El componente catalizador sólido de la reivindicación 11, en el cual ID es tetrahidrofurano.
13. Un catalizador para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido al contactar (A) un componente catalizador sólido de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes y (B) un compuesto de alquil-Al.
14. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia del catalizador de acuerdo con la reivindicación 13.
15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14 para la preparación de UHMWPE.