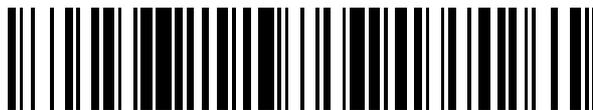


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 497 341**

21 Número de solicitud: 201490061

51 Int. Cl.:

**C08F 4/64** (2006.01)  
**C08F 4/06** (2006.01)  
**C08F 4/02** (2006.01)  
**C08F 4/10** (2006.01)  
**C08F 4/16** (2006.01)  
**C08F 110/00** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**22.12.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**22.09.2014**

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

**12.12.2014**

Fecha de la concesión:

**16.09.2015**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**23.09.2015**

73 Titular/es:

**PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS  
(100.0%)  
Av. República do Chile, nº 65, Centro  
20035-900 Rio de Janeiro, RJ BR**

72 Inventor/es:

**BORTOLIN RAMIS, Luciana;  
REIS DA CUNHA, Fernando;  
SILVA DIAS, Rafael y  
DANTAS DO VALE BATISTA, Natalia**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

54 Título: **Catalizador soportado sobre alúmina para su uso en la polimerización de olefinas y método para su preparación**

57 Resumen:

Catalizador soportado sobre alúmina para su uso en la polimerización de olefinas y método para su preparación.

La presente invención se refiere a un catalizador soportado para la polimerización de olefinas. Más específicamente, la presente invención proporciona un catalizador que comprende un soporte de alúmina esférica modificado mediante la adición de un compuesto de magnesio que contiene un alcóxido de magnesio y el producto de la reacción del mismo con un haluro de titanio. La presente invención también se refiere al método para preparar dicho catalizador soportado.

ES 2 497 341 B1

## DESCRIPCIÓN

Catalizador soportado sobre alúmina para su uso en la polimerización de olefinas y método para su preparación

### **Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un catalizador soportado sobre alúmina para su uso en la polimerización de olefinas, más específicamente a un catalizador de tipo Ziegler-Natta que comprende un soporte de alúmina esférica modificado por adición de un compuesto de magnesio, preferiblemente un alcóxido de magnesio, sometiendo posteriormente el soporte modificado a titanación mediante una reacción con un haluro de titanio. El método de  
10 preparación del catalizador soportado mencionado también es un objeto de esta invención.

### **Antecedentes de la técnica**

Se conocen catalizadores para la polimerización de poliolefinas formados por la reacción de compuestos de magnesio, más específicamente alcóxidos de magnesio, con haluros de metal de transición.

15 El documento EP 2006/001343 da a conocer un proceso en el que un alcóxido de magnesio se hace reaccionar con un compuesto de metal de transición, sometiendo el producto de reacción a un post-tratamiento térmico.

El documento US 7008898 ya describe un proceso para obtener un catalizador en el que una dispersión gelatinosa de alcóxido de magnesio se hace reaccionar con un compuesto  
20 de metal de transición y un compuesto organometálico.

Sin embargo, los catalizadores preparados de acuerdo con los dos documentos anteriores, no muestran un control morfológico y, por lo tanto, tales catalizadores no son aplicables en diversas plataformas de polimerización tecnológica. Además, los polímeros producidos a partir de tales sistemas catalíticos muestran una baja densidad aparente, que compromete  
25 el transporte y el almacenamiento de tales polvos.

Se conocen también catalizadores para la polimerización de olefinas con morfología esférica. Muchos de estos catalizadores se obtienen mediante procesos que usan aductos de cloruro de magnesio. Los catalizadores de cloruro de magnesio muestran una cinética de polimerización muy alta, no siempre adecuada para su uso directamente en procesos  
30 para polimerizar etileno en fase gaseosa, en cuyo caso son necesarias entonces muchas

etapas de pre-polimerización.

El documento EP 0553805, por ejemplo, describe el proceso para preparar un catalizador con morfología esférica controlada usando un aducto de cloruro de magnesio como el precursor. Sin embargo, debido a su alta cinética de polimerización y su alta actividad, especialmente para procesos para producir polietileno, tales catalizadores deben experimentar etapas de pre-polimerización.

La etapa de pre-polimerización comprende la polimerización inicial con propileno necesaria para proteger la estructura del catalizador, evitando la descomposición de las partículas en el proceso de polimerización en la fase gaseosa y para minimizar su actividad cuando el catalizador se alimenta en los reactores de fase gaseosa para la polimerización con etileno. Además, para que los catalizadores sometidos a las etapas de pre-polimerización con propileno muestren una isotacticidad adecuada, requieren dadores internos. Sin embargo, el uso de dadores internos, aparte de hacer al catalizador más caro, puede suponer también una pobre incorporación de comonómeros durante su polimerización con etileno, en particular para la producción de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).

El uso de cloruro de magnesio en procesos de preparación de catalizador para la polimerización de olefinas también tiene la desventaja de una alta corrosividad, que puede superarse o al menos minimizarse, mediante el uso de alcóxido de magnesio como se propone en la presente invención.

Entre los catalizadores soportados con morfología esférica, la gran mayoría de patentes y referencias bibliográficas usan sílice como soporte. La alúmina es actualmente un soporte mucho menos común en la bibliografía. La acidez de Lewis presente en la alúmina afecta a las propiedades del catalizador, tal como su actividad catalítica y al comportamiento de los sitios activos durante la polimerización, diferenciándolos así de los catalizadores soportados sobre sílice. Adicionalmente, la sílice muestra como una de sus características una alta estática, observada principalmente en los procesos de polimerización en una fase gaseosa.

El desarrollo de catalizadores soportados sobre alúmina para la polimerización de poliolefinas se describe en algunos documentos.

El documento PI 9301438-4 describe un proceso para preparar un soporte de alúmina esférica para la polimerización de alfa olefinas a partir de una dawsonita de amonio, que se

seca por pulverización para formar partículas esféricas que, por calcinación e impregnación con titanio, producen un catalizador también esférico con una buena resistencia mecánica. El documento describe también un proceso de polimerización que, en presencia del catalizador esférico, produce partículas de polietileno que mantienen la esfericidad del soporte con un bajo ángulo de flujo y una buena densidad.

5

El documento PI 0900952-3 describió previamente un proceso para obtener un catalizador por modificación del soporte descrito en el documento PI 9301438-4, mezclando la alúmina con diversas cantidades de cloruro de magnesio previamente disuelto en éteres o alcoholes, de manera que, a medida que varía la cantidad de haluro de magnesio añadido, los otros componentes del sistema catalítico se mantienen constantes.

10

La aplicación de este catalizador en la polimerización de etileno conduce a la obtención de un polietileno esférico con una alta densidad volumétrica, en el intervalo de  $0,30 \text{ g/cm}^3$  a  $0,35 \text{ g/cm}^3$  y un tamaño de partícula adecuado para la aplicación a la polimerización de etileno tanto en una fase gaseosa como en suspensión.

15

Se conocen catalizadores soportados sobre sílice y alúmina con morfología esférica que contienen magnesio y titanio. Estos catalizadores normalmente se preparan con cloruro de magnesio y un haluro de metal de transición, normalmente tetracloruro de titanio. Una de las maneras de añadir cloruro de magnesio al soporte de sílice es impregnando el soporte con una solución que contiene cloruro de magnesio seguido de la evaporación del disolvente.

20

Por lo tanto, aún hay necesidad de catalizadores para la polimerización de olefinas que muestren baja corrosividad, alta resistencia a la desactivación, estabilidad y resistencia mecánica, así como métodos para preparar tales catalizadores simples y que permiten el control morfológico de los mismos, tal como se describe en detalle más adelante.

25

### **Sumario de la invención**

El objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende un soporte de alúmina esférica, modificado por adición de un compuesto de magnesio, preferiblemente un alcóxido de magnesio, sometiendo después el soporte modificado posteriormente a titanación mediante una reacción con un haluro de titanio.

30

Los catalizadores se preparan a partir de un soporte de alúmina esférica, mezclando la

alúmina con una solución carbonatada de alcohol que contiene un alcóxido de magnesio. El soporte se somete después a una etapa de titanación, que comprende una reacción con un haluro de titanio.

5 En la preparación de los catalizadores de la presente invención, pueden añadirse también opcionalmente dadores internos, lo que es particularmente interesante en el caso de catalizadores que tienen como una aplicación la polimerización con propileno.

El soporte puede someterse opcionalmente a una reacción con un compuesto de tipo alquilaluminio en una etapa anterior al proceso de titanación.

10 Tales catalizadores se usan en sistemas catalíticos en presencia de un co-catalizador para producir poliolefinas mediante la reacción de polimerización, que muestran alta resistencia mecánica, excelente actividad catalítica, así como alta estabilidad o menor susceptibilidad a los procesos de desactivación catalítica resultante del transporte y almacenamiento cuando se comparan con catalizadores soportados sobre cloruro de magnesio.

15 Los catalizadores cubiertos por la presente invención muestran una excelente respuesta a hidrógeno y alquilaluminio, que son variables en el proceso de polimerización de olefinas, haciendo así posible producir diversas calidades de poliolefinas a partir de un único catalizador, posibilitando la producción de polímeros para una diversidad más amplia de procesos de conformado, tales como extrusión, inyección, moldeo por soplado, moldeo rotatorio y centrifugación, entre otros.

20 El uso de tales catalizadores en los procesos de polimerización conduce a la obtención de un polímero de morfología esférica, con excelente capacidad de flujo en seco, y una densidad volumétrica muy alta, mayor que  $0,40 \text{ g/cm}^3$ .

25 Un método de preparación del catalizador soportado mencionado es también un objeto de esta invención. Este método hace posible ajustar la actividad catalítica de acuerdo con el proceso para el que se usará el catalizador, que son: procesos de polimerización y copolimerización con diversos monómeros tales como etileno, propileno y buteno, tanto en una fase gaseosa así como en una masa y en suspensión.

30 El método para preparar el catalizador de la presente invención también permite controlar la porosidad, tanto en alúmina como en el compuesto de magnesio, permitiendo una buena incorporación de etileno en la matriz porosa durante la polimerización en la producción de copolímeros de impacto de polipropileno, por ejemplo.

Además, el método descrito en la presente invención posibilita el uso de alúminas con diversos valores de tamaño medio de partícula, que permite la producción de catalizadores con diferentes tamaños promedio de partícula. Tales factores son extremadamente útiles y deseables industrialmente, puesto que hacen posible ajustar el catalizador a las condiciones requeridas para cada proceso de polimerización.

### **Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a un catalizador sólido de tipo Ziegler-Natta para su uso en la polimerización de olefinas, más específicamente, un catalizador soportado sobre alumina que contiene magnesio y titanio. El catalizador soportado para la polimerización de olefinas de la invención comprende un soporte de alumina esférica modificado por adición de un compuesto de magnesio, más específicamente, un alcóxido de magnesio, y el producto de la reacción de este con un haluro de titanio y opcionalmente un dador interno.

Un método de preparación del catalizador soportado mencionado es también un objeto de esta invención. En general, el método de la presente invención consiste en poner en contacto una solución carbonatada de alcohol de un compuesto de magnesio, específicamente alcóxido de magnesio, con un soporte de alumina esférica, evaporar dicho alcohol, y después hacer reaccionar el soporte mixto obtenido con un compuesto de titanio y opcionalmente un dador de electrones interno.

El método de preparación del catalizador sea realiza en una atmósfera inerte. Los reactivos usados se secan previamente, se dejan libres de humedad y oxígeno, mediante el uso de técnicas conocidas, tales como el uso de tamices moleculares y separación con gas inerte. Son ejemplos de gases inertes adecuados nitrógeno y argón.

El método para preparar el catalizador soportado mencionado comprende las siguientes etapas:

- a) Obtener un soporte de alumina modificado con magnesio, incluyendo las siguientes etapas:
  - i) preparar una solución carbonatada de alcohol de un compuesto de magnesio en un alcohol mezclando un compuesto de magnesio, un alcohol y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>);
  - ii) mezclar la solución carbonatada de alcohol con un soporte de alumina esférica dando como resultado una suspensión, que se somete a calentamiento para

obtener el soporte mixto de alúmina y compuesto de magnesio en forma de un polvo seco;

b) Titanar el soporte mixto de alúmina y compuesto de magnesio, que comprende las siguientes etapas:

5 i) inducir la reacción de un haluro de titanio con el soporte mixto de alúmina y compuesto de magnesio; esta etapa puede repetirse retirando la fase líquida y añadiendo nuevamente haluro de titanio;

ii) lavar el catalizador obtenido con un hidrocarburo inerte.

10 La preparación del soporte de alúmina modificado con magnesio (etapa a) comprende preparar una solución carbonatada de alcohol de un compuesto de magnesio en un alcohol, mezclar esta solución con un soporte de alúmina, seguido de evaporación del alcohol para obtener un polvo seco.

La preparación de la solución carbonatada de alcohol del compuesto de magnesio en un alcohol consiste en mezclar un compuesto de magnesio, un alcohol y dióxido de carbono.

15 El compuesto de magnesio se selecciona del grupo que consiste en un alcóxido de magnesio o una mezcla de un alcóxido de magnesio y un haluro de magnesio.

20 La fórmula para un alcóxido de magnesio es  $Mg(OR)_2$ , donde R es un radical alquilo ramificado o no ramificado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Algunos ejemplos de tales alcóxidos de magnesio son: dimetóxido de magnesio, dietóxido de magnesio, di-n-propóxido de magnesio, di-i-propóxido de magnesio, y di-n-butóxido de magnesio. Se da preferencia a dietóxido de magnesio, denominado también etilato de magnesio, o simplemente etóxido de magnesio.

La fórmula para el haluro de magnesio es  $MgX_2$ , donde X es un átomo de haluro. Se da preferencia al cloruro de magnesio.

25 En el caso de mezclas de alcóxido de magnesio y haluro de magnesio, se usa una proporción de la relación molar  $Mg(OR)_2 / MgX_2$  en el intervalo de 0,1 a 82, preferiblemente entre 0,5 y 7.

30 Entre los alcoholes que pueden usarse en el proceso de la presente invención están los alcoholes de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de alcoholes incluyen metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, n-pentanol, n-hexanol,

ciclohexanol. Se da preferencia a alcoholes sencillos, particularmente etanol.

Se usa dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en una proporción de 0,01 g a 1,0 g  $\text{CO}_2/\text{g}$  de solución para la solubilización del compuesto de magnesio en alcohol, más específicamente del alcóxido de magnesio en alcohol.

5 El alcohol, el compuesto de magnesio y el dióxido de carbono pueden combinarse en cualquier orden de adición para preparar la solución. La manera de preparación preferida implica añadir el compuesto de magnesio al alcohol seguido de la adición de dióxido de carbono, realizándose este proceso preferiblemente con agitación, para homogeneizar la solución.

10 La solución carbonatada de alcohol que contiene el compuesto de magnesio preparado de esta manera se mezcla después con el soporte de alúmina esférica dando como resultado una suspensión que contiene alúmina y la solución carbonatada de alcohol del compuesto de magnesio.

15 La proporción de solución carbonatada de alcohol respecto al soporte de alúmina usado está en el intervalo de 1 ml a 12 ml de solución por gramo de soporte, más preferiblemente de 2 ml a 8 ml de solución por gramo de soporte.

La cantidad de compuesto de magnesio usado en la preparación del catalizador está relacionada directamente con el contenido de magnesio del catalizador resultante, que es uno de los factores más influyentes en su actividad catalítica.

20 La proporción del compuesto de magnesio respecto al soporte de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) está basada en la relación molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ , que varía entre 0,3 y 80, preferiblemente entre 0,8 y 36.

25 La mezcla de la solución carbonatada de alcohol con el soporte de alúmina puede realizarse en cualquier orden, tanto la adición del soporte sobre la solución como la adición de la solución sobre el soporte, siendo esta última la manera de preparación preferida.

30 La alúmina usada en esta invención muestra características que posibilitan su uso como un soporte catalítico para obtener catalizadores para la polimerización de poliolefinas, es decir, el soporte de alúmina usado contribuye directamente al rendimiento mostrado por el catalizador durante la polimerización, y también influye en las propiedades de los polímeros obtenidos por polimerización de estos catalizadores, puesto que los sitios catalíticos del catalizador obtenido por la presente invención se deben no solo al compuesto de

magnesio, sino también a los sitios catalíticos presentes en la alúmina.

Las características de la alúmina usada en la presente invención se derivan de su método de preparación y activación. Los ejemplos del método de preparación y activación de alúminas adecuadas para esta invención se encuentran en la patente PI 9301438-4, propiedad del solicitante, y citada en este documento como referencia.

El soporte de alúmina usado en la presente invención muestra una morfología esférica. La morfología esférica en esta memoria descriptiva se mide como la relación entre el diámetro lineal máximo y mínimo de la partícula, que en este caso es menor que 1:5, preferiblemente menor que 1:3.

El soporte de alúmina usado muestra un volumen de poros de entre 0,4 ml/g y 5,0 ml/g, preferiblemente entre 0,7 ml/g y 4,0 ml/g.

El área superficial de la alúmina usada es entre 80 m<sup>2</sup>/g y 1600 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente entre 130 m<sup>2</sup>/g y 500 m<sup>2</sup>/g. El volumen de poros y el área superficial pueden medirse usando el método B.E.T. por adsorción de nitrógeno.

El diámetro promedio de partícula del soporte es de 5 µm a 140 µm. El diámetro promedio de partícula ideal para preparar el catalizador depende del proceso de polimerización en el que se usa el catalizador. De esta manera, cada proceso de polimerización requerirá un intervalo específico del diámetro promedio y, en consecuencia, del soporte catalítico. El diámetro promedio puede medirse mediante métodos basados en difracción láser.

El soporte de alúmina usado en esta invención muestra grupos hidróxido sobre su superficie. El contenido de hidróxido en el soporte de alúmina puede controlarse mediante la etapa de activación de alúmina, que normalmente se realiza calcinando la alúmina a temperaturas que varían entre 300°C y 850°C. Cuanto mayor sea la temperatura de calcinación, menor será el contenido de hidroxilo del soporte de alúmina. Otra manera de regular el contenido superficial de hidroxilo es mediante la reacción química de este con ciertos compuestos, tales como por ejemplo, compuestos de tipo alquilaluminio.

El contenido de hidroxilo de las alúminas, así como su tipo (vecinal o no) contribuye al rendimiento mostrado por el catalizador resultante, así como a las propiedades del polímero obtenido cuando tales catalizadores se usan en procesos de polimerización. El soporte de alúmina usado en la presente invención muestra un contenido superficial de hidroxilo que varía de 0,1 mmol a 2,5 mmol de grupos hidroxilo por gramo de soporte

sólido, preferiblemente de 0,2 mmol a 2,0 mmol.

La suspensión resultante de la mezcla del soporte de alúmina con una solución carbonatada de alcohol que contiene el compuesto de magnesio se somete a calentamiento para obtener el soporte de alúmina modificado con magnesio en forma de un polvo seco.

5

El calentamiento de la suspensión de alúmina en alcohol normalmente se realiza a una temperatura por encima de la temperatura de ebullición del alcohol usado para preparar la solución para evaporarla. La suspensión se calienta a una temperatura entre 40°C y 220°C, preferiblemente entre 60°C y 150°C. El intervalo de temperatura ideal para esta etapa de la preparación del catalizador depende del alcohol y del compuesto de magnesio usado. Se deja que la suspensión se evapore durante un periodo de tiempo entre 20 minutos y 8 horas. El alcohol puede evaporarse con agitación.

10

El alcohol puede evaporarse mediante diversos métodos y equipos incluyendo, pero sin que ello pretenda ser limitante, calentamiento, usando un vacío, separación mediante gas inerte, uso de evaporadores, evaporadores con agitación y evaporadores rotatorios. Siguiendo el proceso mencionado, se obtiene el soporte mixto de alúmina y compuesto de magnesio en forma de un polvo seco.

15

El soporte de alúmina modificado con magnesio obtenido de esta manera contiene también alcohol residual en su composición. Normalmente, la relación molar del alcohol en relación al magnesio en el soporte modificado resultante está en el intervalo entre 0,3 y 6.

20

La mezcla del soporte de alúmina y compuesto de magnesio puede desalcoholizarse opcionalmente (retirada parcial o completa del alcohol residual). Una de las maneras de desalcoholización es mediante la reacción del soporte con compuestos de tipo alquilaluminio.

25

La reacción con el compuesto de tipo alquilaluminio, como se ha mencionado anteriormente, puede realizarse también sobre el soporte de alúmina para ajustar la cantidad de hidroxilos superficiales de la alúmina.

En el método de preparación del catalizador de la presente invención, la reacción con el compuesto de tipo alquilaluminio es opcional y puede realizarse para el soporte de alúmina, para el soporte de alúmina modificado con magnesio o incluso para ambos.

30

En ambos casos, la reacción del soporte con un compuesto de tipo alquilaluminio se realiza

preferiblemente en una suspensión que contiene un hidrocarburo inerte, con agitación durante un periodo de tiempo requerido para la reacción. Una forma de implementación preferida de la reacción implica la adición del alquilaluminio sobre una suspensión que contiene un hidrocarburo y el soporte.

- 5 Los ejemplos de hidrocarburos que pueden usarse en la reacción del soporte con el compuesto de alquilaluminio son alcanos y cicloalcanos que contienen de 5 a 12 átomos de carbono o mezclas de los mismos. Los ejemplos de estos hidrocarburos son pentano, hexano, heptano y ciclohexano. Se da preferencia a hexano.

10 Entre los tipos de compuestos de alquilaluminio están preferiblemente compuestos del tipo trialquilaluminio y cloruros de alquilaluminio. Los ejemplos de estos compuestos son trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio (TIBA), trimetilaluminio (TMA), tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, cloruro de dietilaluminio (DEAC), cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de dimetilaluminio (DMAC). También es posible usar mezclas de estos alquilaluminios. Se da preferencia a trietilaluminio (TEA).

- 15 La proporción de hidrocarburo en relación a la masa de soporte usada para la reacción es entre 4 ml y 20 ml para cada gramo de soporte.

20 La cantidad de alquilaluminio usado depende del tipo de soporte usado. Para el soporte de alúmina, la cantidad de alquilaluminio usado se calcula por la relación molar de alquilaluminio y el contenido de hidroxilo. Para el soporte mixto la cantidad de alquilaluminio usado se calcula por la relación molar entre el alquilaluminio y el alcohol residual en el soporte. Estas dos relaciones molares varían de 0,1 a 5,0, preferiblemente de 0,2 a 2,0.

La reacción del soporte con el compuesto de tipo alquilaluminio puede realizarse a temperaturas entre 0°C y 60°C. Esta reacción se realiza preferiblemente a temperatura ambiente, es decir, entre 20°C y 25°C.

- 25 La mezcla de soporte, alquilaluminio e hidrocarburo se mantiene, preferiblemente con agitación, durante un periodo de tiempo que varía de 5 minutos a 5 horas, preferiblemente entre 10 minutos y 2 horas.

30 Una vez que ha transcurrido el tiempo estipulado, el soporte se separa del medio líquido reactivo. El soporte puede separarse de diversas maneras, tales como, por ejemplo, filtración, drenaje, decantación, sifonado del líquido y otros. La manera preferida es la decantación del soporte después del sifonado del líquido sobrenadante. Es útil lavar el

soporte una o más veces para retirar los productos de reacción. Los lavados implican la adición de hidrocarburo, agitación de la suspensión y separación del soporte del líquido.

El soporte alquilado obtenido de esta manera puede secarse o mantenerse en una suspensión de hidrocarburo.

- 5 El soporte puede secarse por diversos métodos, por ejemplo, mediante calentamiento, vacío, fluidificación usando un gas inerte, entre otros.

La etapa de titanación consiste en inducir la reacción de un haluro de titanio con el soporte de alúmina modificado con magnesio. Puede añadirse también un dador interno en esta etapa.

- 10 Los ejemplos de haluros de titanio que pueden usarse incluyen  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$  y  $TiI_4$  y mezclas de los mismos. Se prefiere el uso de  $TiCl_4$ . Pueden usarse haluros de titanio puros o aquellos diluidos con hidrocarburos.

- 15 Los ejemplos de hidrocarburos adecuados para la reacción de titanación en forma diluida son: pentano, hexano, ciclohexano, heptano, benceno, tolueno e isoparafina. Puede diluirse en un amplio intervalo, variando la proporción volumétrica del compuesto de titanio en relación al hidrocarburo entre el 5% y el 90%. El proceso de titanación puede realizarse también a presión, para mantener la mezcla de hidrocarburo y compuesto de titanio en forma líquida a la temperatura deseada para la reacción de titanación. La cantidad de haluro de titanio usado es de 1 a 50 moles de titanio por mol de magnesio en el soporte.

- 20 La reacción de titanación se realiza a una temperatura entre  $0^{\circ}C$  y  $150^{\circ}C$ , preferiblemente entre  $80^{\circ}C$  y  $135^{\circ}C$ , durante un periodo de 30 minutos a 6 horas, preferiblemente durante 1 a 3 horas.

- 25 Puede usarse opcionalmente un dador de electrones interno en esta etapa. En general, se usan compuestos dadores de electrones para preparar los catalizadores para la polimerización de propileno. Los dadores internos pueden ser de diversas clases químicas e incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, benzoatos, ftalatos y 1,3-diéteres. Algunos ejemplos de benzoatos incluyen: benzoato de metilo, benzoato de etilo, toluato de metilo y anisato de etilo. Algunos ejemplos de ftalatos son: ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dipropilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, 30 ftalato de difenilo y ftalato de dioctilo. Algunos ejemplos de 1,3-diéteres son: 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano y 2-isopropil-2-ciclopentil-

1,3-dimetoxipropano.

La adición del dador interno puede ocurrir antes, después o simultáneamente con la adición del compuesto de titanio. La reacción del soporte con el dador interno normalmente se realiza simultáneamente con la reacción de titanación en el mismo medio de reacción.

5 La cantidad de dador interno [dador interno] (DI) añadido se calcula como una función de la relación molar Mg/DI, que varía de 4 a 20, preferiblemente de 7 a 13.

Después de la reacción de titanación, el catalizador se lava con un hidrocarburo inerte para retirar los compuestos de titanio inactivos, cloruros y otras impurezas. Esto normalmente es un lavado en caliente, a temperaturas que varían entre 60°C y 140°C. Los ejemplos de  
10 hidrocarburos inertes que pueden usarse para lavar el catalizador incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante: hexano, heptano, octano, tolueno e isoparafina.

El catalizador obtenido de esta manera puede mantenerse en una suspensión de hidrocarburo o seca y almacenarse en una atmósfera inerte para su uso posterior en un proceso de polimerización de olefinas.

15 El soporte puede secarse por diversos métodos, por ejemplo, mediante calentamiento, vacío o fluidificación usando un gas inerte, entre otros.

El catalizador soportado para la polimerización de olefinas de la presente invención tiene las siguientes especificaciones:

20 - El porcentaje de magnesio es una función de la cantidad del compuesto de magnesio añadido durante su preparación. El porcentaje en masa de magnesio en el catalizador varía entre el 0,3% y el 15,0%, preferiblemente entre el 0,6% y el 10,0%.

- El porcentaje en masa de titanio varía entre el 0,4% y el 6,0%, preferiblemente entre el 0,8% y el 3,8%.

25 - El porcentaje en masa de aluminio varía entre el 9,0% y el 48,0%, preferiblemente entre el 15,0% y el 44,0%.

El tamaño y la morfología del catalizador dependen directamente del soporte usado, y normalmente no varían significativamente con respecto a las propiedades del soporte usado, tanto en términos de su diámetro medio como en términos de su distribución de tamaño.

30 De esta manera, el catalizador de la presente invención muestra morfología esférica, como

el soporte, midiéndose la morfología esférica mediante la relación entre el diámetro lineal más grande y más pequeño de la partícula, que en este caso es menor que 1:5, preferiblemente menor que 1:3.

El diámetro promedio de partícula de este catalizador es entre 5  $\mu\text{m}$  y 140  $\mu\text{m}$ .

- 5 Para el uso del catalizador para la polimerización de poliolefinas, el catalizador se mezcla con un co-catalizador, típicamente un compuesto de tipo alquilaluminio, para la formación de una suspensión catalítica. Normalmente se usan compuestos dadores de electrones externos en el caso de polimerización con propileno. La suspensión catalítica se usa después en un proceso de polimerización o de copolimerización de olefinas. Tales procesos pueden ser en suspensión, en masa o en una fase gaseosa. De esta manera se obtienen polímeros tales como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y polipropileno (PP).

### **Ejemplos**

- 15 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero, sin embargo, no deben considerarse limitantes.

En estos ejemplos las concentraciones de titanio, magnesio y aluminio se determinaron por análisis de absorción atómica de la solución resultante después de la digestión ácida del catalizador.

- 20 La densidad volumétrica de los polímeros se determinó de acuerdo con el procedimiento indicado en la norma ASTM D1895.

El MFI (índice de fusión) de los polímeros se determinó de acuerdo con el procedimiento indicado en la norma ASTM D1238.

### **Ejemplo 1**

- 25 En este ejemplo, el catalizador obtenido mostraba un contenido de titanio del 1,4%, un contenido de magnesio del 2,2% y un contenido de aluminio del 37,0%, y se sintetizó de acuerdo con la descripción dada a continuación.

1.1. Obtención del soporte de aluminio y el compuesto de magnesio.

Se preparó una solución añadiendo 4,3 g de  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  a 160 ml de etanol previamente tratado con un tamiz molecular, seguido de la adición de 69 gramos de dióxido de carbono

sólido.

La solución preparada de esta manera se añadió a 30 g de soporte de alúmina esférica preparado de acuerdo con los ejemplos presentados en la patente PI 9301438-4. La relación molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$  usada en este caso era de 7:8.

- 5 Esta suspensión se transfirió bajo un flujo de argón a un evaporador rotatorio a una temperatura de 90°C y 60 rpm, y se mantuvo en estas condiciones durante dos horas, obteniéndose el soporte de alúmina y el compuesto de magnesio en forma de un polvo seco.

- 10 1.2. Reacción del soporte de alúmina y el compuesto de magnesio con el compuesto de tipo alquilaluminio.

El polvo obtenido de acuerdo con el punto 1.1. se transfirió a un sistema equipado con agitación mecánica, al que se añadieron 200 ml de hexano con agitación y 19 ml de una solución al 15% de tri-etil aluminio en heptano. Después de 60 minutos con agitación, se dejó decantar y después de la decantación el líquido sobrenadante se retiró por sifonado.

- 15 Después, se lavó 5 veces con 150 ml de n-hexano. Una vez completados los lavados, el soporte tratado con alquilaluminio se secó por fluidización con argón.

1.3. Titanación del soporte.

- 20 En atmósfera inerte, en un reactor agitado a 500 rpm, se añadieron 5 g del soporte obtenido de acuerdo con la etapa 1.2. a 50 ml de  $\text{TiCl}_4$  a 0°C. La temperatura se subió a 100°C y se dejó que reaccionara durante 1 hora con agitación. El líquido se drenó y se añadieron otros 50 ml de  $\text{TiCl}_4$  a una temperatura de 100°C. La temperatura del reactor se subió a 120°C y se dejaron en agitación durante más de 1 hora. El líquido se drenó y se realizaron 5 lavados con hexano a 69°C. Posteriormente, se secó por separación con argón a 60°C para obtener un catalizador seco que parecía ser fluido.

- 25 1.4. Polimerización con etileno.

La polimerización se realizó en un reactor de acero con una capacidad total de 3,6 l equipado con control de temperatura y manómetro de presión para supervisar la presión. Se añadieron al reactor dos litros de hexano previamente tratado en un tamiz molecular y se sometió a separación con argón para retirar el oxígeno disuelto.

- 30 Se transfirió al reactor una suspensión que contenía 3 ml de una solución al 15% de

trietilaluminio en heptano y 64 mg de catalizador obtenido de acuerdo con el punto 1.3. Se añadieron al reactor una alimentación de hidrógeno a una presión parcial de 1,1 kgf/cm<sup>2</sup> (107,9 kPa) y etileno durante la reacción a la presión parcial de 10,0 kgf/cm<sup>2</sup> (980,7 kPa). La polimerización se realizó a 85°C durante dos horas. El polietileno obtenido de esta manera mostraba una densidad volumétrica de 0,45 g/cm<sup>3</sup> y un MFI de 1,66 g/10 min (190°C/21,6 kg). La actividad catalítica calculada para la reacción era de 5,1 kg de PE [polipropileno]/g de catalizador.

#### 1.5. Polimerización con etileno y 1-buteno.

El catalizador obtenido de acuerdo con el punto 1.3 se polimerizó con 1-buteno como comonomero para obtener un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE). La polimerización se realizó como se ha descrito en el punto 1.4, excepto que, después de añadir la suspensión catalítica al reactor, se añadieron 51 g de 1-buteno.

La presión parcial de hidrógeno usada era de 0,8 kgf/cm<sup>2</sup> (78,5 kPa) y la cantidad de catalizador añadido era de 70 mg. Las otras condiciones se mantuvieron constantes.

El polímero obtenido mostraba una densidad volumétrica de 0,46 g/cm<sup>3</sup>, una densidad real de 0,914 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792), un MFI de 3,45 g/10 min. (190°C/21,6 kg) y la actividad catalítica calculada para la reacción era de 7,5 kg de LLDPE/g de catalizador.

### **Ejemplo 2**

En este ejemplo, el catalizador obtenido mostraba un contenido de titanio del 1,9%, un contenido de magnesio del 6,8% y un contenido de aluminio del 25,3%, y se sintetizó de acuerdo con la descripción dada a continuación.

#### 2.1. Obtención del soporte de alúmina y el compuesto de magnesio.

La preparación en esta etapa fue similar a la del ejemplo 1.1. La cantidad de Mg(OEt)<sub>2</sub> usado era de 16,4 g, 200 ml de etanol y 25 g de soporte de alúmina esférica (relación molar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg = 1,7). Las otras condiciones se mantuvieron constantes.

#### 2.2. Reacción del soporte de alúmina y el compuesto de magnesio con el compuesto de tipo alquilaluminio.

La preparación en esta etapa fue similar a la del ejemplo 1.2. En este caso, se usaron 21 ml de una solución al 15% de trietil aluminio en heptano. Las otras condiciones se mantuvieron constantes.

### 2.3. Titanación del soporte.

En atmósfera inerte, en un reactor agitado a 500 rpm, se añadieron 7,2 g del soporte obtenido de acuerdo con la etapa 2.2. a 50 ml de  $\text{TiCl}_4$  a  $0^\circ\text{C}$ . La temperatura se subió a  $30^\circ\text{C}$  y se añadieron 5,9 ml de una solución al 10% en volumen de ftalato de diisobutilo en hexano (dador interno); después la temperatura se subió a  $100^\circ\text{C}$  y se dejó que reaccionara durante 1 hora con agitación. El líquido se drenó y se añadieron otros 50 ml de  $\text{TiCl}_4$  a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . La temperatura del reactor se subió a  $120^\circ\text{C}$  y se dejaron con agitación durante más de 1 hora. El líquido se drenó y se realizaron 5 lavados con hexano a  $69^\circ\text{C}$ . Posteriormente, el secado se realizó bajo fluidización con argón a  $90^\circ\text{C}$  para obtener el catalizador secado.

### 2.4. Polimerización con etileno.

La polimerización se realizó en un reactor de acero con una capacidad total de 3,6 l equipado con control de temperatura y manómetro de presión para supervisar la presión. Se añadieron al reactor dos litros de hexano previamente tratado en un tamiz molecular burbujeado con argón para retirar el oxígeno disuelto.

Se transfirió al reactor una suspensión que contenía una solución al 15% de trietilaluminio en heptano, 0,9 ml de una solución al 10% en volumen de ciclohexil metil dimetoxisilano (dador externo) en hexano y 98 mg del catalizador obtenido en el punto 2,3. Se añadieron al reactor una alimentación de hidrógeno a una presión parcial de  $1,0 \text{ kgf/cm}^2$  ( $98,1 \text{ kPa}$ ) y propeno durante la reacción a la presión parcial de  $8,0 \text{ kgf/cm}^2$  ( $784,5 \text{ kPa}$ ). La polimerización se realizó a  $70^\circ\text{C}$  durante dos horas. El polipropileno obtenido de esta manera mostraba una densidad volumétrica de  $0,48 \text{ g/cm}^3$  y un MFI de  $87,1 \text{ g/10 min}$  ( $230^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$ ). La actividad catalítica calculada para la reacción era de  $2,9 \text{ kg de PP/g de catalizador}$ .

### 25 **Ejemplo 3**

En este ejemplo, el catalizador obtenido mostraba un contenido de titanio del 1,0%, un contenido de magnesio del 2,4% y un contenido de aluminio del 36,6%, y se sintetizó de acuerdo con la descripción dada a continuación.

#### 3.1. Obtención del soporte de aluminio y el compuesto de magnesio.

30 La preparación en esta etapa fue similar a la del ejemplo 1.1. Se usaron 2,1 g de  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , 1,6 g de  $\text{MgCl}_2$ , 200 ml de etanol, 30 g del soporte de alúmina esférica (relación molar

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg} = 8,3$  y relación  $\text{Mg}(\text{OR})_2 / \text{MgX}_2 = 1:1$  y 60 g de  $\text{CO}_2$  sólido. Las otras condiciones se mantuvieron constantes.

### 3.2 Titanación del soporte.

5 El soporte obtenido de acuerdo con el punto 3.1 se sometió directamente al proceso de titanación sin realizar la reacción con el compuesto de tipo alquilaluminio. La titanación de este soporte se realizó de forma similar a la del ejemplo 1.3.

### 3.3. Polimerización con etileno.

10 La polimerización se realizó como se ha descrito en el punto 1.4. La presión parcial de hidrógeno usada fue de  $1,1 \text{ kgf/cm}^2$  ( $107,9 \text{ kPa}$ ) y la cantidad de catalizador añadido fue de 74 mg. Las otras condiciones se mantuvieron constantes. El polímero obtenido mostraba una densidad volumétrica de  $0,43 \text{ g/cm}^3$  y la actividad catalítica calculada para la reacción era de 3,5 kg de PE/g de catalizador.

## REIVINDICACIONES

1. Catalizador sólido soportado de tipo Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas, caracterizado por que comprende un soporte de alúmina esférica modificado con magnesio, con una relación molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$  entre 0,3 y 80, incorporando titanio, en el que
- 5 los porcentajes en masa de cada componente respecto a la masa total de catalizador son:
- a) entre 0,4% y 6,0%, para titanio;
  - b) entre 0,3% y 15,0%, para magnesio;
  - c) entre 9,0% y 48,0%, para aluminio.
2. Catalizador, según la reivindicación 1, caracterizado por que el porcentaje en masa de
- 10 magnesio es entre el 0,6% y el 10,0% respecto a la masa total de catalizador.
3. Catalizador, según la reivindicación 1, caracterizado por que el porcentaje en masa de titanio es entre el 0,8% y el 3,8% respecto a la masa total de catalizador.
4. Catalizador, según la reivindicación 1, caracterizado por que el porcentaje en masa de magnesio es entre el 15,0% y el 44,0% respecto a la masa total de catalizador.
- 15 5. Catalizador, según la reivindicación 1, caracterizado por que la relación molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$  es entre 0,8 y 36.
6. Catalizador, según la reivindicación 1, caracterizado por que muestra una relación entre el diámetro lineal más grande y más pequeño de la partícula menor que 1:5; un diámetro promedio de partícula entre 5  $\mu\text{m}$  y 140  $\mu\text{m}$ ; y debido al soporte de alúmina muestra un
- 20 volumen de poros entre 0,4 ml/g y 5,0 ml/g; un área superficial entre 80  $\text{m}^2/\text{g}$  y 1600  $\text{m}^2/\text{g}$ ; y un contenido superficial de hidroxilo de 0,1 mmol a 2,5 mmol de grupos hidroxilo por gramo de soporte sólido.
7. Catalizador, según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado por que muestra una relación entre el diámetro lineal más grande y más pequeño de la partícula menor que 1:3.
- 25 8. Catalizador, según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado por que el área superficial del soporte es entre 130  $\text{m}^2/\text{g}$  y 500  $\text{m}^2/\text{g}$ .
9. Catalizador, según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado por que el volumen de poros del soporte es entre 0,7 ml/g y 4,0 ml/g.

10. Catalizador, según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado por que el soporte muestra un contenido superficial de hidroxilo de 0,2 mmol a 2,0 mmol de grupos hidroxilo por gramo de soporte sólido.

5 11. Método de preparación de un catalizador sólido soportado de Ziegler-Natta, definido según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

a) Obtener un soporte de alúmina modificado con magnesio, que incluye las siguientes etapas:

10 i) preparar una solución carbonatada de alcohol de un compuesto de magnesio en un alcohol mezclando un compuesto de magnesio, un alcohol y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>);

ii) mezclar la solución carbonatada de alcohol con un soporte de alúmina esférica dando como resultado una suspensión, que se somete a calentamiento para obtener el soporte mixto de alúmina y compuesto de magnesio en forma de un polvo seco;

15 b) Titanar el soporte mixto modificado con magnesio, que comprende las siguientes etapas:

i) inducir la reacción de un haluro de titanio con el soporte de alúmina modificado con magnesio; esta etapa puede repetirse retirando la fase líquida y añadiendo de nuevo haluro de titanio;

20 ii) lavar el catalizador obtenido con un hidrocarburo inerte.

12. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que el compuesto de magnesio se selecciona de entre: un alcóxido de magnesio, un haluro de magnesio o una mezcla de los mismos.

25 13. Método, según la reivindicación 12, caracterizado por que la fórmula para el alcóxido de magnesio es Mg(OR)<sub>2</sub>, donde R es un radical alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

14. Método, según las reivindicaciones 11, 12 y 13, caracterizado por que el alcóxido de magnesio se selecciona de: dimetóxido de magnesio, dietóxido de magnesio, di-n-propóxido de magnesio, di-i-propóxido de magnesio y di-n-butóxido de magnesio.

15. Método, según las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado por que la fórmula para el

haluro de magnesio es  $MgX_2$ , donde X es un átomo de halógeno.

16. Método, según la reivindicación 15, caracterizado por que X es un átomo de cloro.

17. Método, según la reivindicación 12, caracterizado por que la relación molar de la mezcla de alcóxido de magnesio y haluro de magnesio es  $Mg(OR)_2 / MgX_2$  en el intervalo de 0,1 a 82.

5

18. Método, según la reivindicación 17, caracterizado por que la relación molar  $Mg(OR)_2 / MgX_2$  está en el intervalo entre 0,5 y 7.

19. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que el alcohol es un alcohol alquílico con 1 a 12 átomos de carbono.

10 20. Método, según la reivindicación 19, caracterizado por que el alcohol alquílico se selecciona de metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, n-pentanol, n-hexanol y ciclohexanol.

21. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que se añade dióxido de carbono ( $CO_2$ ) a la solución, en la proporción de 0,01 g a 1,0 g de  $CO_2/g$  de solución.

15 22. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que la proporción de la solución carbonatada de alcohol respecto al soporte de alúmina está en el intervalo de 1 ml a 12 ml de solución por gramo de soporte.

23. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que la proporción de la solución carbonatada de alcohol respecto al soporte de alúmina está en el intervalo de 2 ml a 8 ml de solución por gramo de soporte.

20

24. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que el calentamiento de la suspensión en la etapa a) ii) se realiza a una temperatura entre 40°C y 220°C, durante un periodo de tiempo entre 20 minutos y 8 horas.

25. Método, según la reivindicación 24, caracterizado por que el calentamiento de la suspensión en la etapa a) ii) se realiza a una temperatura entre 60°C y 150°C.

25

26. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que el soporte de alúmina esférica antes de someterlo a la etapa a) se somete opcionalmente a una reacción con un compuesto de tipo alquilaluminio.

27. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que el soporte de alúmina

esférica después de someterlo a la etapa a) se somete opcionalmente a una reacción con un compuesto de tipo alquilaluminio.

28. Método, según la reivindicación 26 o 27, caracterizado por que la reacción con el compuesto de tipo alquilaluminio se realiza con agitación y en una suspensión que  
5 contiene un hidrocarburo inerte.
29. Método, según la reivindicación 28, caracterizado por que el hidrocarburo inerte es un alcano o cicloalcano, que contiene de 5 a 12 carbonos o mezclas de los mismos.
30. Método, según la reivindicación 28, caracterizado por que el hidrocarburo inerte se selecciona del grupo que consiste en: pentano, hexano, heptano y ciclohexano.
- 10 31. Método, según la reivindicación 26 o 27, caracterizado por que el compuesto de tipo alquilaluminio es un compuesto de tipo trialquilaluminio, alquilaluminio o cloruro o mezclas de los mismos.
32. Método, según la reivindicación 26 o 27, caracterizado por que el compuesto de tipo alquilaluminio se selecciona del grupo que consiste en: trietilaluminio (TEA),  
15 triisobutilaluminio (TIBA), trimetilaluminio (TMA), tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, cloruro de dietilaluminio (DEAC), cloruro de diisobutilaluminio y cloruro de dimetilaluminio (DMAC).
33. Método, según la reivindicación 26 o 27, caracterizado por que la proporción de hidrocarburo respecto a la masa de soporte de alúmina esférica usado para la reacción es  
20 entre 4 ml y 20 ml por cada gramo de soporte.
34. Método, según la reivindicación 26, caracterizado por que la cantidad de alquilaluminio usado es equivalente a la relación molar entre el contenido de alquilaluminio e hidroxilo del soporte de alúmina esférica y debería ser entre 0,1 a 5,0.
35. Método, según la reivindicación 34, caracterizado por que la cantidad de alquilaluminio usado es equivalente a la relación molar entre el contenido de alquilaluminio e hidroxilo del  
25 soporte de alúmina esférica y debería ser entre 0,2 a 2,0.
36. Método, según la reivindicación 27, caracterizado por que la cantidad de alquilaluminio usado es equivalente a la relación molar entre alquilaluminio y alcohol residual en el soporte de alúmina esférica modificado con magnesio y debería ser entre 0,1 a 5,0.
- 30 37. Método, según la reivindicación 36, caracterizado por que la cantidad de alquilaluminio

usado es equivalente a la relación molar entre alquilaluminio y alcohol residual en el soporte de alúmina esférica modificado con magnesio y debería ser entre 0,2 a 2,0.

38. Método, según la reivindicación 26 o 27, caracterizado por que la reacción con el compuesto de tipo alquilaluminio se realiza a temperaturas entre 0°C y 60°C.

5 39. Método, según la reivindicación 38, caracterizado por que la reacción con el compuesto de tipo alquilaluminio se realiza a temperatura ambiente.

10 40. Método, según las reivindicaciones 11, 26 o 27, caracterizado por que la mezcla que comprende el soporte de alúmina modificado con magnesio, alquilaluminio e hidrocarburo se mantiene con agitación durante un periodo de tiempo en el intervalo de 5 minutos a 5 horas, seguido de la separación y el secado del soporte.

41. Método, según la reivindicación 40, caracterizado por que la mezcla que comprende el soporte de alúmina modificado con magnesio, alquilaluminio e hidrocarburo se mantiene con agitación durante un periodo de tiempo en el intervalo de 10 minutos a 2 horas.

15 42. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que el haluro de titanio se selecciona de entre:  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$  y  $TiI_4$  o mezclas de los mismos.

43. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que el haluro de titanio que se va a usar puro o diluido en hidrocarburos en la proporción volumétrica del compuesto de titanio respecto al hidrocarburo del 5% al 90%.

20 44. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que la cantidad de haluro de titanio usado está en la proporción de 1 a 50 moles de titanio por mol de magnesio en el soporte.

45. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que la etapa de titanación se realiza a una temperatura entre 0°C y 150°C, durante un periodo de tiempo de 30 minutos a 6 horas.

25 46. Método, según la reivindicación 45, caracterizado por que la temperatura en la etapa de titanación es entre 80°C y 135°C.

47. Método, según la reivindicación 45, caracterizado por que la etapa de titanación tiene lugar durante un periodo de tiempo entre 1 y 3 horas.

48. Método, según la reivindicación 11, caracterizado por que la etapa de titanación

comprende la adición de un dador de electrones interno (DI) en la relación molar Mg/DI de 4 a 20.

49. Método, según la reivindicación 48, caracterizado por el hecho de que la relación molar Mg/DI es de 7 a 13.

- 5 50. Método, según la reivindicación 48, caracterizado por el hecho de que el dador de electrones interno es un compuesto de tipo benzoato, seleccionado del grupo que comprende benzoato de metilo, benzoato de etilo, toluato de metilo y anisato de etilo; ftalato, seleccionado del grupo que comprende ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dipropilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de difenilo; o 1,3-diéter seleccionado del grupo que comprende 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano y 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano.
- 10



- ②① N.º solicitud: 201490061  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.12.2011  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 0292134 A2 (SHELL OIL CO) 23/11/1988, Página 2, líneas 1 - 10, 25-31; página 3, líneas 45 - 50; página 4, líneas 1 - 30; página 5, líneas 16 - 47; ejemplos 6-9, reivindicaciones 1-3.	1-20,24-32,34-37, 40-50
X	US 5015612 A (KIOKA MAMORU et al.) 14/05/1991, columna 6, líneas 33 - 49; columna 7, líneas 9 - 34; columna 9, líneas 5 - 18; columna 12, líneas 14 - 19; reivindicación 1.	1-20,24-32,34-37,40-50
X	EP 0626393 A1 (PETROLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS) 30/11/94, página 3, líneas 40 - 55; página 4, líneas 11 - 20; reivindicación 7.	1-20,24-32,34-37,40-50
X	EP 0064637 A1 (BASF AG) 17/11/1982, página 1, líneas 5 - 10; página 2, líneas 1 - 10; página 5, líneas 1 - 35; página 6, líneas 1 - 5; página 8, líneas 11 - 30.	1-20,24-32,34-37,40-50
X	US 4056668 A (BERGER EUGENE ET AL.) 01/11/1977, columna 3, líneas 22 - 24, 40-53; columna 5, líneas 1 - 9, 29-37; reivindicaciones 1-4.	1-20,24-32,34-37,40-50

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia  
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita  
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
21.11.2014

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/5

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C08F4/64** (2006.01)  
**C08F4/06** (2006.01)  
**C08F4/02** (2006.01)  
**C08F4/10** (2006.01)  
**C08F4/16** (2006.01)  
**C08F110/00** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.11.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 21-23,33,38,39	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-20,24-32,34-37,40-50	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 21-23,33,38,39	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-20,24-32,34-37,40-50	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 0292134 A2 (SHELL OIL CO)	23.11.1988
D02	US 5015612 A (KIOKA MAMORU et al.)	14.05.1991
D03	EP 0626393 A1 (PETROLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS)	30.11.0094
D04	EP 0064637 A1 (BASF AG)	17.11.1982
D05	US 4056668 A (BERGER EUGENE et al.)	01.11.1977

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un catalizador sólido soportado de tipo Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas y su método de preparación.

El documento D01, relativo a un método de preparación de un catalizador para la polimerización de olefinas, describe un sistema catalítico que comprende por una parte, un procatalizador de cloruro de magnesio, cloruro de titanio, en forma tetravalente, y un éster aromático como donador de electrones (metilbenzoato, etilacrilato, etilbenzoato, p-etiltoluoato, etc.) y, por otra, un cocatalizador organoaluminico (tiretilaluminio, tri-n-propilaluminio o triisobutilaluminio) y un agente controlador de selectividad, un éster aromático (etil anisato o p-meiltoluoato).

La relación molar entre el agente controlador de selectividad y el compuesto de organoaluminio está comprendida entre 0.005:1 y 1.5:1.

El método de preparación comprende una reacción de halogenación del cloruro de magnesio con un primer haluro de titanio tetravalente y un primer donador de electrones (isobutilfitalato), poner en contacto el producto resultante con un segundo haluro de titanio, lavar el producto halogenado resultante con un solvente inerte (n-hexano, isooctano o tolueno) y un segundo donador de electrones (etilbenzoato) y, de nuevo, ponerlo en contacto con un tercer haluro de titanio tetravalente a una temperatura comprendida entre 40°C-140°C y lavarlo. Los compuestos de magnesio y titanio se encuentran en una relación molar comprendida entre 0.005:1 y 2:1 (página 2, líneas 1 - 10, 25-31; página 3, líneas 45 - 50; página 4, líneas 1 - 30; página 5, líneas 16 - 47; ejemplos 6-9, reivindicaciones 1-3.)

El documento D02 describe un procedimiento de obtención de un catalizador constituido por un componente catalítico (A) (un sólido de titanio que contiene magnesio, titanio, un halógeno y un compuesto dador de electrones), un componente catalítico (B) (un compuesto de organoaluminio) y un como componente C (un compuesto dador de electrones). Dicho catalizador se somete a una serie de polimerizaciones preliminares a unas temperaturas comprendidas entre -20°C-100°C.

La preparación del componente catalítico sólido de titanio (A) comprende la pulverización de un compuesto de magnesio con un compuesto donador de electrones (alcoholes, fenoles, cetonas, ácidos carboxílicos, etc.) en presencia de un haluro de titanio y, a continuación, su tratamiento con un hidrocarburo aromático. Las cantidades empleadas en la preparación del componente catalítico sólido de titanio (A) son 0.01-5 moles del compuesto dador de electrones y 0.01-500 moles del compuesto de titanio por cada mol de compuesto de magnesio. Así mismo, la relación molar entre el halógeno y el titanio en el compuesto de titanio es de 4 a 200, la relación molar entre el compuesto dador de electrones y el titanio es de 0.1 a 10 y la relación atómica entre magnesio/titanio es de 1 a 100.

El componente catalítico sólido de titanio (A) contiene haluro de magnesio con un tamaño cristalográfico inferior al de los haluros comerciales y una área superficial específica comprendida entre 60-1000m<sup>2</sup>/g. (columna 6, líneas 33 - 49; columna 7, líneas 9 - 34; columna 9, líneas 5 - 18; columna 12, líneas 14 - 19; reivindicación 1).

El documento D03, relativo a un catalizador con un soporte catalítico esférico del tipo Ziegler-Natta para la polimerización de alfa olefinas a baja presión, Describe un procedimiento de obtención del mismo que comprende someter dawsonita amónica a un método de secado-pulverización consiguiéndose partículas esféricas con un diámetro comprendido ente 40-60 micrómetros, un área superficial comprendida entre 150-250 m<sup>2</sup>/g y volumen de poro entre 1.0-2.0ml/g. Las partículas de gamma-alúmina resultantes se calcinan a una temperatura entre 600°C-700°C y se impregnan con cloruro de titanio (0.5%-1% en peso) en n-hexano a una temperatura centre 140°C-160°C. La relación molar de Al/Ti en el catalizador resultante varía entre 15:1 y 60:1 (página 3, líneas 40 - 55; página 4, líneas 11 - 20; reivindicación 7).

El documento D04 divulga un método de polimerización de C2-C6 alfa-olefinas a temperaturas entre 30°C-200°C y presiones en el rango de 0.1 MPa a 20MPa basado en el uso de un sistema catalítico Ziegler. Dicho sistema Ziegler consiste en un componente catalítico que contiene vanadio, un componente catalítico que contiene aluminio y un hidrocarburo halogenado con 1 a 12 átomos de carbono. La relación molar entre el aluminio y vanadio es 1:0.1 a 1:500 y entre el aluminio y el hidrocarburo halogenado es de 1:0.1 a 1:60. El sólido se obtiene a partir de la mezcla de un alcohol con al menos 3 átomos de carbono y dos grupos hidroxilo y un alquilaluminio en presencia de un hidrocarburo inerte (1-50 en volumen).

La temperatura se mantiene entre 0°C-120°C durante 0.2-6h. En una segunda etapa el sólido obtenido se mezcla con un compuesto de  $VCl_4-nTiCl_4$  en un hidrocarburo (0.1 a 2 moles de metal por mol de grupos hidroxilo contenidos en el alcohol). El sólido resultante se lava y se seca (página 1, líneas 5 - 10; página 2, líneas 1 - 10; página 5, líneas 1 - 35; página 6, líneas 1 - 5; página 8, líneas 11-30).

En el documento D05 se describen materiales como soportes catalíticos para la preparación de sistemas catalíticos que contienen 0.05 grupos hidroxilo por molécula . Los complejos catalíticos obtenidos a partir de dichos hidroxidocloruros presentan un contenido en cloruro de 460g/kg para  $Mg(OH)Cl$  . La relación atómica Cl/metal divalente es ligeramente superior a 1 y la de Cl/metal de transición está comprendida entre 100 y 300. El tamaño medio de partícula es de 0.1mm y entre los derivados halogenados de metales de transición se incluyen cloruros y bromuros de titanio.

De cada kilogramo de producto obtenido: 585g son de magnesio, 44g son de cloruro, 2.5g son de titanio y 373.5 de oxígeno. La relación atómica de cloruro/titanio en el producto es de 21.6.

Se suspende 590g de catalizador sólido en 500ml de hexano y se añaden 0.8ml de una solución de triisobutilaluminio en hexano (500g/L) estableciéndose una relación atómica Al/Ti de 66.6.

De este modo, la composición catalítica está constituida por un componente sólido de reacción (A) que contiene un compuesto oxigenado de magnesio y un haluro de titanio y un componente (B) de organoaluminio (D5 columna 3, líneas 22 - 24, 40-53; columna 5, líneas 1 - 9, 29-37; reivindicaciones 1-4).

Así por tanto, el objeto de las reivindicaciones 1-20, 24-32, 34-37 y 40-50 es conocido de los documentos D01-D05.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 21-23, 33, 38 y 39 radica en que ninguno de los documentos D01-D05 divulga un método de preparación que utilice las mismas condiciones experimentales que las recogidas en dichas reivindicaciones permitiendo el control morfológico del catalizador resultante. Además, estas condiciones experimentales no serían obvias para un experto en la materia a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera el objeto de las reivindicaciones 21-23, 33, 38 y 39 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)