

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 604**

51 Int. Cl.:
C08F 4/646 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09707172 .4**
96 Fecha de presentación: **03.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2242775**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2010**

54 Título: **CATALIZADOR PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS.**

30 Prioridad:
07.02.2008 EP 08151158
11.02.2008 US 65496

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.03.2012

73 Titular/es:
Basell Poliolefine Italia S.R.L.
VIA SOPERGA 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:
FUSHIMI, Masaki

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 375 604 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

Catalizador para la polimerización de olefinas.

La presente invención se refiere a catalizadores para la polimerización de olefinas, en particular de etileno y sus mezclas con olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es un resto alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene 1-12 átomos de carbono, que constan de (A) un componente catalizador sólido que contiene Ti, Mg, halógeno y opcionalmente un dador de electrones, (B) un compuesto de alquil-aluminio y (C) compuestos halogenados de germanio como intensificadores de actividad. Los catalizadores de la invención se emplean de modo conveniente en cualquier proceso de polimerización de olefinas para fabricar homo- o copolímeros de olefina.

La actividad de polimerización es un factor muy importante en cualquier proceso de polimerización. Para un sistema determinado de catalizador, puede depender de las condiciones de polimerización, por ejemplo la temperatura y la presión. Sin embargo, una vez establecidas las condiciones de polimerización, la actividad depende estrictamente del sistema de catalizador y cuando la actividad no es satisfactoria, entonces tiene que aumentarse la cantidad de catalizador alimentada al reactor o prolongarse su tiempo de residencia. En cualquier caso está claro que la solución anterior penaliza la productividad de la planta desde el punto de vista económico, ya que el aumento del catalizador alimentado significa un aumento del coste por unidad de polímero producido, mientras que el aumento del tiempo de residencia se traduce en una menor productividad de la planta. Dada su importancia, siempre se nota la necesidad de aumentar la actividad del catalizador. Los catalizadores de Ziegler-Natta se obtienen normalmente por reacción de un compuesto de alquil-aluminio con un componente catalizador sólido que contiene un haluro de magnesio y un compuesto de titanio que contiene por lo menos un enlace Ti-halógeno. Dado que el componente catalizador es una causa importante no solo de la actividad y sino también de las propiedades del polímero, una vez se ha elegido un sistema de catalizador para la producción industrial, solamente se cambiará por otro que tenga mayor actividad, si el nuevo mantiene básicamente inalteradas las propiedades del polímero. Esta es la razón, por la que es necesario modificar la actividad del catalizador de un cierto sistema de catalizador sin cambiar su capacidad de producir un polímero con ciertas propiedades.

En particular, en los procesos de polimerización de etileno, en los que el sistema de catalizador normalmente no contiene compuestos dadores externos para aumentar la estereoespecificidad, la estrategia para aumentar la actividad se basa normalmente en el uso de compuestos hidrocarburo halogenado como intensificador de actividad. Este uso se ha descrito por ejemplo en las patentes US-5,863,995, US-5,990,251, US-4,657,998. El uso de estos compuestos para aumentar la actividad puede afectar además la distribución de pesos moleculares.

El solicitante ha encontrado ahora un nuevo sistema de catalizador para la (co)polimerización de etileno, basado en un tipo diferente de intensificador de actividad, que consta de: (A) un componente catalizador sólido que contiene Ti, Mg, halógeno, (B) un compuesto de alquil-aluminio y (C) un compuesto halogenado de germanio.

Los compuestos preferidos de germanio son dicloruro de dietilgermanio, dicloruro de dimetilgermanio y los tetrahaluros de germanio, por ejemplo el tetracloruro de germanio y el tetrabromuro de germanio.

Se emplea el compuesto halogenado de germanio (C) en cantidades tales que de ellas resulte una proporción molar (B)/(C) situada entre 0,1 y 100, con preferencia entre 1 y 50 y con mayor preferencia entre 5 y 30.

En un aspecto preferido, el componente catalizador de la invención contiene un compuesto de Ti que tiene por lo menos un enlace Ti-halógeno suportado sobre un cloruro magnésico, que es con preferencia el dicloruro magnésico y con mayor preferencia el dicloruro magnésico en forma activa. En el contexto de la presente solicitud, el término cloruro magnésico significa compuestos de magnesio que tienen por lo menos un enlace de cloruro magnésico. Tal como se ha mencionado antes, el componente catalizador puede contener también grupos diferentes del halógeno, en cualquier caso en cantidades inferiores a 0,5 moles por cada mol de titanio y con preferencia inferiores a 0,3.

En el componente catalizador de la invención, el valor medio de los radios de poro, para el caso de la porosidad debida a los poros de hasta 1 μm , se sitúa entre 0,06 y 0,12 μm .

Las partículas de componente sólido tienen una morfología sustancialmente esférica y un diámetro medio comprendido entre 5 y 150 μm , con preferencia entre 20 y 100 μm y con mayor preferencia entre 30 y 90 μm . Como partículas que tienen una morfología sustancialmente esférica se entienden aquellas, cuya relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o menor que 1,5 y con preferencia es menor que 1,3.

La forma activa del dicloruro magnésico se caracteriza por un espectro de rayos X, en el que la línea de difracción más intensa, que aparece en el espectro del cloruro no activo (red de distancia 2,56 Å), tiene una intensidad reducida y se ensancha de tal manera que se solapa total o parcialmente con la línea de reflexión que corresponde a una distancia de red (d) de 2,95 Å. Cuando el solapamiento (la fusión) es completo, el pico ancho individual generado tiene la intensidad máxima, que está desplazada hacia los ángulos en menor grado que los de la línea de intensidad máxima.

Los componentes sólidos de la invención pueden contener un compuesto dador de electrones (dador interno), elegido por ejemplo entre éteres, ésteres, aminas y cetonas. El compuesto dador de electrones puede utilizarse en una cantidad tal, que de ella resulten relaciones ED/Ti inferiores a 3, con preferencia inferiores a 1 y con mayor preferencia no incluyen cantidad alguna de compuesto dador de electrones, con el fin de que esté ausente en el componente catalizador sólido final (A).

Los compuestos preferidos de titanio tienen la fórmula $Ti(OR^{II})_nX_{y-n}$, en la que n es un número comprendido entre 0 y 0,5 ambos inclusive, "y" es la valencia del titanio, R^{II} es un resto alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene 1-8 átomos de carbono y X es halógeno. En particular, R^{II} puede ser etilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, n-octilo y fenilo, (bencilo); X es con preferencia cloro. Si "y" es 4, n variará con preferencia entre 0 y 0,02; si "y" es 3, n variará con preferencia entre 0 y 0,015. Es especialmente preferido el $TiCl_4$. Un método conveniente para la fabricación de los componentes esféricos antes mencionados consta de un paso (a) en el que se hace reaccionar un compuesto $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$, en el que $0,3 \leq m \leq 1,7$ y R^{III} es un resto alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene 1-12 átomos de carbono con dicho compuesto de titanio de la fórmula $Ti(OR^{II})_nX_{y-n}$, en la que n, y, X y R^{II} tienen los significados definidos previamente.

En este caso, el $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$ representa un producto previo de síntesis del dihaluro de Mg. Este tipo de compuestos pueden obtenerse por lo general mezclando un alcohol y el cloruro magnésico en presencia de un hidrocarburo inerte, inmisible con el aducto, trabajando con agitación, a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Después se enfría rápidamente la emulsión, con lo cual se provoca la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Los métodos representativos de la fabricación de estos aductos esféricos se han descrito por ejemplo en las patentes US-4,469,648, US-4,399,054 y WO 98/44009. Otro método utilizable para la esferolización es el enfriamiento por atomización descrito por ejemplo en las patentes US-5,100,849 y 4,829,034. Los aductos con el contenido final deseado de alcohol pueden obtenerse por adición directa de la cantidad seleccionada de alcohol durante la obtención del aducto. Sin embargo, si se quieren obtener aductos de mayor porosidad, es conveniente preparar en primer lugar aductos con más de 1,7 moles de alcohol por mol de $MgCl_2$ y después someterlos a un proceso de desalcoholación térmica y/o química. El proceso de desalcoholación térmica se efectúa en una corriente de nitrógeno, a una temperatura comprendida entre 50 y 150°C hasta que el contenido de alcohol quede reducido a un valor comprendido entre 0,3 y 1,7. Un proceso de este tipo se ha descrito en la EP 395083.

En general, estos aductos desalcoholados se caracterizan también por una porosidad (medida por el método del mercurio) debida a los poros que tienen radios menores que 0,1 μm , comprendidos entre 0,15 y 2,5 cm^3/g , con preferencia entre 0,25 y 1,5 cm^3/g . En la reacción del paso (a), la proporción molar de Ti/Mg es estequiométrica o superior; esta proporción es con preferencia mayor que 3. Con mayor preferencia todavía se emplea un gran exceso del compuesto de titanio. Los compuestos de titanio preferidos son tetrahaluros de titanio, en particular el $TiCl_4$. La reacción con el compuesto de Ti se lleva a cabo suspendiendo el aducto en $TiCl_4$ frío (por lo general a 0°C); se calienta la mezcla a 80-140°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-8 horas, con preferencia de 0,5 a 3 horas. El exceso del compuesto de titanio puede separarse a temperaturas elevadas por filtración o sedimentación y sifonado. El componente catalizador (B) de la invención se elige entre los compuestos de alquil-Al, posiblemente halogenados. Se elige en especial entre los compuestos de trialquil-Al, son preferidos por ejemplo el trimetil-Al, trietil-Al, tri-n-butil-Al, triisobutil-Al. La proporción Al/Ti es mayor que 1 y se sitúa en general entre 5 y 800.

Los componentes (A)-(C) recién mencionados pueden alimentarse (dosificarse) por separado al reactor, en el que, en las condiciones de polimerización, puede favorecerse (explotarse) su actividad. Puede ser ventajoso efectuar un contacto previo de los componentes anteriores, opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de olefinas, durante un período de tiempo comprendido entre 0,1 y 120 minutos, con preferencia entre 1 y 60 minutos. El contacto previo puede efectuarse en un diluyente líquido, a una temperatura comprendida entre 0 y 90°C, con preferencia entre 20 y 70°C.

El sistema de catalizador formado de este modo puede utilizarse directamente para el proceso principal de polimerización o, como alternativa, el componente (A) puede prepolimerizarse previamente. Es preferido normalmente un paso de prepolimerización cuando el proceso principal de polimerización se efectúa en fase gaseosa. La prepolimerización puede llevarse a cabo con cualquiera de las olefinas $CH_2=CHR$, en las que R es H o un resto hidrocarburo C_1-C_{10} . En particular es especialmente preferido prepolimerizar etileno, propileno o mezclas de los mismos con una o varias α -olefinas, dichas mezclas contendrán hasta un 20% molar de α -olefina, formando cantidades de polímero comprendidas entre 0,1 g por gramo de componente sólido y hasta 1000 g por gramo de componente catalizador sólido. El paso de pre-polimerización puede efectuarse a una temperatura comprendida entre 0 y 80°C, con preferencia entre 5 y 70°C, en fase líquida o en fase gaseosa. El paso de prepolimerización puede llevarse a cabo en línea, como parte de un proceso continuo de polimerización o por separado, en un proceso por lotes (por partidas). Es especialmente preferida la prepolimerización del componente (A) por partidas, en presencia del componente (C) de la invención, con propileno con el fin de producir una cantidad de polímero comprendida entre 0,5 y 20 g por gramo de componente catalizador. El componente catalizador prepolimerizado puede someterse también a un tratamiento posterior con un compuesto de titanio antes de utilizarse para el paso principal de polimerización. En este caso es especialmente preferido el uso del $TiCl_4$. La reacción con el compuesto de Ti puede realizarse suspendiendo el componente catalizador prepolimerizado en el compuesto de Ti líquido,

opcionalmente mezclado con un diluyente líquido; se calienta la mezcla a 60-120°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas.

5 El sistema de catalizador de la invención puede utilizarse para cualquier tipo de proceso de polimerización, no solo los procesos en fase líquida, sino también en fase gaseosa. Los catalizadores que tienen un tamaño de partícula pequeño (menos de 40 μm) son apropiados en particular para la polimerización en suspensión en un medio inerte, dicha polimerización puede efectuarse en un reactor de tipo tanque agitado en continuo o bien en reactores en bucle. Los catalizadores que tienen tamaños de partícula mayores son apropiados en particular para los procesos de polimerización en fase gaseosa, que pueden llevarse a cabo en reactores para fase gaseosa en lecho agitado o fluidizado.

10 Tal como se ha mencionado previamente, los catalizadores de la presente invención presentan una gran actividad de polimerización en la (co)polimerización del etileno.

15 Además de los homo- y copolímeros de etileno mencionados anteriormente, los catalizadores de la presente invención son también apropiados para fabricar polietilenos de densidad muy baja y de densidad ultra baja (VLDPE y ULDPE, cuya densidad es inferior a 0,920 g/cm^3 y a 0,880 g/cm^3), formados por copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, que tienen un contenido molar de unidades derivadas de etileno superior al 80%; los copolímeros elastómeros de etileno y propileno y los terpolímeros elastómeros de etileno y propileno con proporciones menores de un dieno que tienen un contenido en peso de unidades derivadas de etileno comprendido entre el 30 y el 70%. Los siguientes ejemplos se facilitan para una mejor comprensión de la presente invención.

20 **Caracterización**

Las propiedades se determinan con arreglo a los métodos siguientes:

Procedimiento general de ensayo de la polimerización de HDPE

25 En un autoclave de acero inoxidable de 1,5 litros, desgasificado con una corriente de N_2 se introducen a 70°C 500 ml de hexano anhidro, el componente catalizador, 1,8 moles de trietil-aluminio (TEA) y la cantidad indicada de compuesto de Ge. Se agita la mezcla, se calienta a 75°C y después con una presión de H_2 de 3 bares y se introduce el etileno con una presión de 7 bares. La polimerización dura 2 horas. El etileno continúa dosificándose para mantener la presión constante. Al final se despresuriza el reactor, se descarga el polímero y se seca con vacío a 70°C.

Ejemplos 1-4 y ejemplo comparativo 1

30 **Preparación del componente sólido (A)**

Se prepara un aducto de cloruro magnésico y alcohol que contiene aprox. 3 moles de alcohol con arreglo al método descrito en el ejemplo 2 de la patente US-4,399,054, pero trabajando a 2000 rpm en lugar de 10000 rpm. Se somete el aducto a tratamiento térmico, en una corriente de nitrógeno, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 50 y 150°C, hasta alcanzar un contenido ponderal de alcohol del 25%.

35 En un matraz redondo de 4 bocas y 2 l de capacidad, purgado con nitrógeno, se introduce a 0°C 1 l de TiCl_4 . Después, a la misma temperatura, se añaden con agitación 70 g de un aducto esférico de $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ que contiene un 25 % en peso de etanol y se ha preparado del modo descrito previamente. La temperatura se eleva a 140°C en 2 h y se mantiene durante 60 min. Después se interrumpe la agitación, se deja sedimentar el producto sólido y se separa por sifonado el líquido sobrenadante. A continuación se lava el residuo sólido una vez con heptano a 80°C, cinco veces con hexano a 25°C, se seca con vacío a 30°C y se analiza. En un reactor de vidrio de 260 cm^3 equipado con agitador se introducen a 20°C 351,5 cm^3 de hexano y con agitación se añaden 7 g del catalizador preparado del modo descrito previamente. Manteniendo constante la temperatura interior se introducen lentamente en el reactor 40 5,6 cm^3 de tri-n-octil-aluminio (TNOA) en hexano (aprox. 370 g/l) y se eleva la temperatura a 10°C. Después de agitar durante 10 minutos se introducen cuidadosamente en el reactor 10 g de propileno a la misma temperatura durante 4 horas. Se hace el seguimiento del consumo de propileno en el reactor y se interrumpe la polimerización cuando parece haberse alcanzado la conversión teórica de 1 g de polímero por g de catalizador. A continuación se filtra la totalidad del contenido y se lava tres veces con hexano a una temperatura de 20°C (50 g/l). Se seca el catalizador prepolimerizado (A) resultante, se analiza y se observa que contiene 1,1 g de polipropileno por g de catalizador.

50 El componente catalizador sólido (A) prepolimerizado se emplea para la polimerización de etileno con arreglo al procedimiento general, empleando el tipo y la cantidad de compuesto de germanio (C) que se indica en la tabla 1, en la que se recogen también los resultados de la polimerización.

Tabla 1

ej.	comp. C	relación molar AlR ₃ /Ge	Actividad (g/g)	M/E
1	GeCl ₄	4,5	45000	0,7
2	Me ₂ GeCl ₂	4,5	22300	0,72
3	GeBr ₄	4,5	32000	3,49
4	GeCl ₄	6,7	43000	0,98
comp. 1	-		18000	0,55

REIVINDICACIONES

1. Sistema de catalizador para la (co)polimerización de olefinas que consta de (A) un componente catalizador sólido que contiene Ti, Mg y halógeno; (B) un compuesto de alquil-aluminio y (C) un compuesto halogenado de germanio.
2. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el compuesto halogenado de germanio (C) se emplea en cantidades tales, que de ellas resulte una relación molar (B)/(C) comprendida entre 0,1 y 100.
- 5 3. Sistema de catalizador según la reivindicación 2, en el que el compuesto halogenado de germanio (C) se emplea en cantidades tales, que de ellas resulte una relación molar (B)/(C) comprendida entre 1 y 50.
4. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el compuesto halogenado de germanio es un tetrahaluro de germanio.
- 10 5. Proceso para la fabricación de un (co)polímero de olefina, que se lleva a cabo polimerizando las olefinas en presencia de un sistema de catalizador que consta de (A) un componente catalizador sólido que contiene Ti, Mg y halógeno; (B) un compuesto de alquil-aluminio y (C) un compuesto halogenado de germanio.