

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 911**

51 Int. Cl.:
C08F 4/657
C08F 10/00

(2006.01)

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07727760 .6**
96 Fecha de presentación: **04.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2004707**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **Distribución controlada de sitios activos en sistemas catalíticos de Ziegler-Natta**

30 Prioridad:
12.04.2006 EP 06290629

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.03.2012

73 Titular/es:
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
ZONE INDUSTRIELLE C
7181 SENEFFE (FELUY), BE y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS)**

72 Inventor/es:
**RIBOUR, David;
SPITZ, Roger;
GROMADA, Jérôme y
BOISSON, Christophe**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 376 911 T3

DESCRIPCIÓN

Distribución controlada de sitios activos en sistemas catalíticos de Ziegler-Natta.

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para activar sistemas catalíticos de Ziegler-Natta y para controlar su comportamiento.

- 5 Los sistemas catalíticos de Ziegler-Natta son sistemas catalíticos multisitio que producen típicamente polímeros con una mezcla de cadenas con tacticidades diferentes, una composición heterogénea y propiedades ligadas a la cristalización que no son óptimas. Se realizó un gran esfuerzo para mejorar la actividad y tacticidad de estos sistemas catalíticos. Las últimas generaciones de sistema catalítico de Ziegler-Natta presentan una excelente productividad y la adición de una base de Lewis permite la selección de sitios isoespecíficos con un alto índice de isotacticidad, pero aún queda una diversidad de sitios, tanto en estereoespecificidad como en parámetros cinéticos.

10 El sistema catalítico de metalloceno y posmetalloceno, por el contrario, son sistemas catalíticos de un solo sitio que producen con frecuencia una estrecha distribución de la composición y una cristalización uniforme pero estos sistemas catalíticos son costosos y difíciles de preparar.

- 15 En la producción de polímeros hoy en día, el sistema catalítico $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ se usa ampliamente para preparar polietileno y polipropileno dejando una parte muy limitada a sistemas catalíticos de metalloceno.

Los sistemas catalíticos de Ziegler-Natta convencionales están basados típicamente en MgCl_2 , TiCl_4 y base de Lewis interna o sus precursores y se activan con AlR_3 y eventualmente una base de Lewis externa.

- 20 Es así muy deseable preparar sistemas catalíticos de Ziegler-Natta que ofrezcan alguna de las ventajas de los sistemas catalíticos de un solo sitio pero que sean más fáciles y menos costosos de preparar que los sistemas de un solo sitio disponibles en la actualidad.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para activar sistemas catalíticos de Ziegler-Natta.

Es también un objeto de la presente invención preparar un sistema catalítico de Ziegler-Natta modificado con un comportamiento mejorado.

- 25 Es otro objeto de la presente invención producir sistemas catalíticos de Ziegler-Natta modificados que tengan y mantengan una buena actividad.

Es otro objeto más de la presente invención preparar un sistema catalítico de Ziegler-Natta modificado para preparar polipropileno con una buena tacticidad.

La presente invención consigue, al menos parcialmente, uno o más de estos objetos.

- 30 De acuerdo con eso, la presente invención proporciona un procedimiento para o mejorar la actividad de un sistema catalítico de Ziegler-Natta acabado y activo o para activar un componente precatalítico de Ziegler-Natta por adición de un ácido de Lewis que es un compuesto metálico soluble en disolventes apolares.

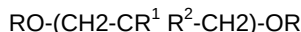
La presente invención proporciona un procedimiento para activar un componente precatalítico de Ziegler-Natta que comprende las etapas de:

- 35 a) proporcionar un componente precatalítico de Ziegler-Natta;
- b) extraer una fracción de los sitios de titanio por tratamiento térmico por ejemplo a vacío mejor que 10^{-5} bar a una temperatura de 80 a 150°C ;
- 40 c) tratar el precatalizador por adición de un ácido de Lewis BX_3 que es un compuesto de boro soluble en disolventes apolares o polares, de preferencia en disolventes apolares, en los que X es halógeno o grupo alquilo y en el que la concentración de BX_3 en la suspensión es de a lo sumo 0,1 mol/l;
- d) opcionalmente tratar además el componente precatalítico de Ziegler-Natta con un compuesto de titanio TiX_4 antes o después de la etapa c);
- e) añadir alquilaluminio de fórmula general $\text{AlR}_n\text{Z}_{3-n}$ en la que R es grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, Z es halógeno y n es 0, 1, 2 ó 3;
- 45 opcionalmente añadir un donador de electrones externo de fórmula general $\text{SiR}^a_m(\text{OR}^b)_{4-m}$ en la que R^a y R^b se seleccionan independientemente cada uno de alquilo, arilo, cicloalquilo, arilalquilo o alquilarilo con a lo sumo 12 átomos de carbono y dos R vecinos pueden estar ligados entre sí para hacer un anillo y m es 0 o un número entero de 1 a 4 o un gamma-diéter como se describe más adelante. En esta invención, el precatalizador de Ziegler-Natta se supone que es un componente catalítico listo para uso. Comprende magnesio, titanio y suficiente cloro para clorar

totalmente Mg y Ti en $MgCl_2$ y $TiCl_4$. Incluye además un donador o donadores de electrones internos que comprenden al menos dos funciones que contienen oxígeno distintas. Se pueden seleccionar donadores de electrones internos adecuados por ejemplo de diésteres tales como ftalato y succinato o de diéteres.

De preferencia, X es Cl, Br, F o C_2H_5 , más de preferencia es Cl.

- 5 También se pueden usar nuevas bases de Lewis internas tales como gamma-diéteres como base de Lewis externa y como donadores de electrones externos. Se representan por la fórmula general



- 10 en la que cada R^1 , R^1 y R^2 se seleccionan independientemente cada uno de alquilo, arilo, cicloalquilo, arilalquilo o alquilarilo con a lo sumo 12 átomos de carbono y R^1 y R^2 pueden estar ligados entre sí para formar un anillo o anillos. De preferencia ambos R^1 son iguales y son CH_3 . Entre R^1 y R^2 preferidos se pueden citar isobutilo o ciclopentilo. Un gamma-diéter preferido es diéter con base de fluorenilo.

El tratamiento precatalítico opcional además con TiX_4 lleva siempre otra mejora de actividad pero la principal mejora está causada por la adición de BX_3 .

- 15 En otra realización menos preferida, la presente invención proporciona un procedimiento para mejorar la actividad de sistemas catalíticos de Ziegler-Natta que comprende las etapas de:

- a) proporcionar un sistema catalítico de Ziegler-Natta activo;
- b) añadir un ácido de Lewis AX_v que es un compuesto de metal soluble en disolventes apolares;

en el que A se selecciona del grupo 13, 14 ó 15 del Sistema Periódico y en el que X es halógeno o grupo alquilo y v es la valencia de A.

- 20 El procedimiento según la presente invención da como resultado un aumento sustancial en la actividad del sistema catalítico cuando se mide en cantidad de polímero producido por gramo de sistema catalítico pero con una mejora incluso mayor de la actividad cuando se mide en cantidad de polímero producido por mol de titanio.

La adición de BX_3 al precatalizador de Ziegler-Natta no presenta consecuencias adversas sobre las propiedades de los polímeros.

25 Lista de figuras.

La Figura 1 representa la productividad del sistema catalítico de Ziegler-Natta modificado de la presente invención expresado en g de polímero por g de catalizador por 90 min y la tacticidad expresada en % como una función de la cantidad de ácido de Lewis añadido expresada por la relación molar B/Mg.

- 30 La Figura 2 representa la productividad, expresada en g de homopolímero de propileno por g de catalizador por 90 minutos, respectivamente para un sistema catalítico de Ziegler-Natta (ZN) de referencia no modificado, para el mismo sistema catalítico de ZN tratado térmicamente a una temperatura de $120^\circ C$, para el catalizador de ZN tratado térmicamente tratado además con BCl_3 a una temperatura de $90^\circ C$ y para el catalizador de ZN tratado térmicamente tratado además con $TiCl_4$ a una temperatura de $90^\circ C$.

- 35 El tratamiento térmico se realiza o a vacío o bajo un gas inerte tal como helio, argón o nitrógeno, a una temperatura mayor que $80^\circ C$, típicamente de desde 80 a $150^\circ C$, de preferencia a una temperatura de aproximadamente $120^\circ C$. se realiza bajo un buen vacío mejor que 10^{-5} bar, de preferencia del orden de 10^{-10} bar y durante un periodo de tiempo de 2 a 6 horas, de preferencia de aproximadamente 4 horas. Dicho tratamiento elimina una fracción de los sitios de titanio; no elimina la base interna y así no conduce a ninguna degradación del componente catalítico hasta temperaturas de $150^\circ C$ bajo un buen vacío.

- 40 Un ácido de Lewis puede actuar como veneno, cuando se añade o simultáneamente con o después del agente de activación, durante la preparación de un sistema catalítico de Ziegler-Natta activo. También puede actuar como veneno usado durante la polimerización. Sorprendentemente, en la presente invención, actúa como activador de los sitios de titanio restantes cuando se añade previamente al agente de activación.

- 45 El ácido de Lewis BX_3 es un compuesto halogenado o de boro alquilado que es soluble en disolventes apolares, no interfiere con la base de Lewis interna usada para preparar el precatalizador y es incoloro. El ácido de Lewis más preferido es BCl_3 . El tamaño de y el estado de oxidación del metal B desempeña un papel en la distribución y activación de los sitios activos: se han ensayado otros diversos metales tales Si y Sn pero B presentaba con diferencia la mejor realización como activador. Similarmente, se han ensayado otros halógenos o grupos alquílicos para X, pero el cloro proporciona los mejores resultados: las actividades obtenidas con diversos X se pueden clasificar como sigue: $Cl > Br > F > Etilo$.

Se puede realizar opcionalmente un doble pretratamiento con TiX_4 y BX_3 antes de añadir el agente activante de

alquilaluminio: da como resultado una mejora adicional de la actividad. El procedimiento comprende así el tratamiento adicional con TiX_4 en el que X es halógeno, de preferencia Cl. De preferencia, el precatalizador se trata tanto con BCl_3 como $TiCl_4$, añadido en cualquier orden, y con una relación molar de (Ti adicional)/(precatalizador de Ti Z-N) menor que 1.

- 5 Por ejemplo, el tratamiento del precatalizador de Ziegler-Natta con BCl_3 mejora la actividad del sistema catalítico acabado por un factor de al menos 2 con respecto al mismo sistema catalítico no tratado. El tratamiento del precatalizador de Ziegler-Natta con BCl_3 y $TiCl_4$ mejora la actividad del sistema catalítico acabado por un factor de al menos 3 con respecto al mismo sistema catalítico no tratado.

- 10 Sin desear estar ligados por una teoría, se cree que el precatalizador de Ziegler-Natta consiste en una combinación de sitios de titanio activos y de activación de sitios de titanio. El tratamiento térmico elimina parte de la activación de los sitios de titanio. El posterior tratamiento con ácido de Lewis rellena los sitios de titanio libres con sitios de activación de boro mejorados. También se cree que los sitios de titanio activos no están aislados pero se encuentran en agregados de al menos dos sitios de titanio, en los que algunos sitios de titanio activos también se pueden reemplazar por sitios de boro.

- 15 El componente precatalítico acabado se prepara según procedimientos conocidos en la técnica tal como se describe por ejemplo en la patente europea EP 728.769 o la patente internacional WO 03/076480 para catalizadores a base de diéter o en la patente de EE.UU. 2003/0060581 para catalizadores a base de succinato o ftalato. Típicamente, la cantidad de titanio en el componente precatalítico acabado es de 1 a 4% en peso, de preferencia es del orden de 2% en peso.

- 20 El ácido de Lewis BX_3 se diluye de preferencia en un disolvente conveniente y se añade al precatalizador. Se calienta después el compuesto desde la temperatura de partida a una temperatura de 10 a 120°C, de preferencia a una temperatura de 20 a 100°C, más de preferencia a una temperatura de aproximadamente 90°C y durante un periodo de tiempo de 5 minutos a 4 horas, de preferencia 10 minutos a 2 horas. Después se seca a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo de 30 minutos a 3 horas, de preferencia de aproximadamente 1 hora.

- 25 Si el tratamiento con ácido de Lewis BX_3 se realiza durante un largo periodo de tiempo de típicamente aproximadamente 2 horas y a alta temperatura, típicamente de aproximadamente 90°C, todos los tipos de precatalizadores de Ziegler-Natta muestran una actividad mejorada en la polimerización.

- 30 Si el tratamiento con ácido de Lewis BX_3 se realiza durante un breve periodo de tiempo de 10 a 30 minutos y temperatura suave de 20 a 40°C, los precatalizadores de Ziegler-Natta preparados con base de Lewis interna de ftalato o con base Lewis interna de succinato muestran actividad mejorada cuando se tratan con BX_3 sólo mientras los preparados con base de Lewis interna de diéter no muestran mejora en la actividad cuando se tratan con BX_3 sólo pero tienen una actividad mejorada cuando se tratan sucesivamente con TiX_4 y después con BX_3 .

- 35 La cantidad de ácido de Lewis BX_3 añadido se selecciona de preferencia para tener una relación B/Mg menor que 30. Más de preferencia la relación B/Mg es menor que 5, lo más de preferencia es menor que 1. A tales pequeños niveles de ácido de Lewis añadido, la actividad aumenta significativamente y permanece muy alta como función del tiempo. Cantidades mayores de ácido de Lewis producen una actividad muy alta al comienzo de la reacción de polimerización seguido rápidamente por una disminución brusca de la actividad. Alternativamente, la cantidad de ácido de Lewis se puede dar como una relación B/Ti, pero la cantidad de titanio es más variable a medida que el tratamiento térmico elimina titanio.

- 40 La temperatura a la que se realiza el tratamiento desempeña un papel importante en la productividad del sistema catalítico acabado: cuanto mayor la temperatura, mayor la productividad del catalizador.

La longitud del tratamiento no desempeña un papel significativo y el tratamiento se puede limitar así a lo sumo a 2 horas sin consecuencias adversas.

- 45 La productividad del catalizador tratado aumenta con la disminución de la concentración de ácido de Lewis $[BX_3]$ a valor constante de la relación B/Mg. Así se requiere trabajar a una concentración de BX_3 en la suspensión de a lo sumo 0,1 mol/l, de preferencia de a lo sumo 0,018 mol/l y más de preferencia de aproximadamente 0,001 mol/l.

La presión de monómero tiene una influencia positiva en la productividad del catalizador: cuanto mayor presión mayor productividad.

- 50 La presente invención también describe el sistema catalítico de Ziegler-Natta modificado activo obtenido por el procedimiento descrito anteriormente.

- 55 El agente activante y el donador externo son los usados típicamente con catalizadores de Ziegler-Natta convencionales. El agente activante de fórmula AlR_nZ_{3-n} es de preferencia alquilaluminio, más de preferencia trietilaluminio (TEA). El donador de electrones externos es alcoxi-silano $SIR^a_m(OR^b)_{4-m}$, siendo uno más preferido dicitopentildimetoxisilano (DCP-DMS) o gamma-diéter $RO-(CH_2 - CR^1R^2 - CH_2)-OR'$, siendo un gamma-diéter preferido fluorenil diéter (BMMF).

La presente invención describe además un procedimiento para homo o copolimerizar etileno o alfa-olefinas que comprende las etapas de:

- a) inyectar el sistema catalítico de Ziegler-Natta modificado activo en el reactor;
- b) inyectar monómero y comonómero opcional en el reactor;
- 5 c) mantener en condiciones de polimerización;
- d) recuperar un polímero.

Los resultados de la polimerización muestran una mejora espectacular en la actividad sin reducir las propiedades de los polímeros. Se observa actividad máxima para baja relación B/Mg. Por ejemplo, se obtienen excelentes resultados para una relación B/Mg de aproximadamente 0,02 como se ve en la Figura 1. Así es importante observar que en la presente invención es necesaria muy poca cantidad de boro para producir una actividad muy alta. Esto se tiene que comparar con la cantidad de aluminio, típicamente 100 veces mayor, de lo que es necesario para activar el catalizador.

También se indica la tacticidad en la Figura 1. Aumenta al aumentar las cantidades de ácido de Lewis para pequeñas cantidades de ácido añadido correspondiendo a relación B/Mg de hasta aproximadamente 0,01. La adición adicional de ácido de Lewis conduce a una disminución limitada de la tacticidad.

El monómero preferido es propileno y los comonómeros preferidos que se pueden usar con el sistema catalítico de Ziegler-Natta modificado de la presente invención, en la copolimerización de propileno, son etileno y hexeno.

Cuando se usa etileno como monómero, se observa que se obtienen resultados más mejorados con un precatalizador de Ziegler-Natta que contiene cantidades muy pequeñas de titanio, típicamente de 0,1 a 0,3% en peso, basado en el peso del componente precatalizador. Se obtienen mejoras adicionales si el precatalizador no contiene una base de Lewis interna y si se seca el soporte de $MgCl_2 \cdot xTHF$ activado bajo vacío secundario para extraer tanto como sea posible de tetrahidrofurano (THF). La relación BX_3/Ti es de preferencia del orden de 20 a 50. Una relación BX_3/Ti mayor que 50 conduce a actividades iniciales muy altas, seguido por disminución brusca.

Ejemplos.

Ejemplo 1- Polimerización de Propileno.

Se usó un precatalizador de Ziegler-Natta comercial preparado con una base de Lewis interna de ftalato como material de partida.

El precatalizador experimentó un tratamiento térmico a vacío a una temperatura de 120°C y durante un periodo de tiempo de 4 horas que retiró el 35% de titanio. Después se trató con BCl_3 a una temperatura de 90°C, durante un periodo de tiempo de 2 horas y con una relación B/Ti de 30. Este tratamiento eliminó un 20% adicional de titanio superficial. Para comparación, se añadió al mismo material tratado térmicamente $TiCl_4$ en vez de BCl_3 en las mismas condiciones.

El catalizador de partida (referencia), el catalizador tratado térmicamente, el catalizador tratado con BCl_3 y el catalizador tratado con $TiCl_4$ se usaron todos en la polimerización de propileno en las mismas condiciones:

- heptano: 500 ml
- temperatura de polimerización = 70°C
- presión de propileno = 4 bares añadida para mantener una presión constante de 4 bar durante el tiempo de reacción
- presión de hidrógeno = 0,1 bar
- cocatalizador = TEA (3 mmol/l)
- Al/Ti = 250
- donador de electrones externo = DCPDMS (0,3 mmol/l)

Los resultados se indican en la Figura 2 que muestra:

- que la productividad disminuye sustancialmente cuando el número de sitios de titanio disminuye por tratamiento térmico
- que aumenta drásticamente cuando se trata adicionalmente con BCl_3

- que no ocurre mucho cuando se trata además con TiCl_4 en vez de BCl_3 .

El polipropileno obtenido según la presente invención tenía un peso molecular medio ponderal del orden de 350.000 g/mol, una distribución de peso molecular entre 6,5 y 7, una temperatura de fusión T_m de aproximadamente 164°C y un índice de isotacticidad (I.I.) de aproximadamente 97%.

- 5 En este trabajo, los pesos moleculares se determinan por cromatografía de permeación en gel (GPC), la distribución de pesos moleculares se define por el índice de polidispersidad que es la relación M_p/M_n del peso molecular promedio ponderal M_p al peso molecular promedio numérico M_n , la temperatura de fusión T_f se determina por calorimetría DSC cuando se mide en el pico de fusión y el índice de isotático (I.I.) es la fracción del polímero total producida insoluble en heptano hirviendo.

10 **Ejemplo 2.**

Se realizó el mismo procedimiento de polimerización que el descrito en el ejemplo 1, pero se varió la cantidad de BCl_3 y el precatalizador no tratado de partida experimentó tratamiento térmico. Los resultados se resumen en la Tabla I: primero muestran un aumento de la productividad al aumentar las cantidades de BCl_3 seguido por una meseta para valores de la relación BCl_3/Ti mayores que 1.

15 **TABLA I.**

BCl_3/Ti	Prod. g/g/90 min	% I.I.	T_f °C	M_n g/mol	M_p g/mol	M_p/M_n
0	1.420	96,5	164,2	52.500	302.300	5,8
0,10	5.600	98,5	163,7	49.500	316.600	6,4
1,0	13.100	98,1	162,8	40.300	293.300	7,3
5,0	12.730	96,8	162,4	37.000	292.000	7,9
31,0	12.620	96,8	163	50.200	313.400	6,2

Ejemplo 3 - Polimerización de Etileno.

Se usó el mismo componente pre-catalizador, el mismo tratamiento térmico y las mismas condiciones de tratamiento con BCl_3 que los del ejemplo 1. Las condiciones de polimerización fueron como sigue:

- 20 Heptano: 500 ml
 Cocatalizador (TEA) : 3 mmol/l
 $\text{Al/Ti} = 250$
 Presión de etileno: 6 bares
 Presión de hidrógeno: 2 bares
 25 Temperatura: 80°C

Se varió la cantidad de BCl_3 como se indica en la Tabla II y el precatalizador no tratado de partida experimentó tratamiento térmico. Los resultados también se indican en la Tabla II.

TABLA II.

BCl_3/Ti	Prod. g/g/90 min	T_f °C	M_n g/mol	M_p g/mol	M_p/M_n
0	2.920	134,0	25.700	165.600	6,4
0,1	3.910	133,7	26.000	104.100	4,0
1,0	4.580	133,9	25.000	106.100	4,2
5,0	4.510	134,9	16.100	97.000	6,0

Ejemplo 4 – Copolimerización de etileno y hexeno.

Se usó el mismo componente pre-catalizador, el mismo tratamiento térmico y las mismas condiciones de tratamiento con BCl_3 que las del ejemplo 1. Las condiciones de polimerización fueron como sigue:

Heptano: 300 ml

5 Cocatalizador (TEA): 3 mmol/l

$\text{Al/Ti} = 250$

Presión de etileno: 4 bares

Presión de hidrógeno: 1 bar

1-hexeno: 80% en moles en la alimentación

10 temperatura: 80°C

La cantidad de BCl_3 usada en el precatalizador se varió como se indica en la Tabla III y los resultados de la copolimerización también se indican en la Tabla III.

TABLA III.

B/Ti	B/Mg	Prod. g/g/90 min	Tf °C	Mn g/mol	Mp g/mol	Mp/Mn
0	0	2.580	127,6	24.100	132.200	5,5
0,2	0,008	6.320	128,8	19.100	81.900	4,3
0,61	0,021	13.480	130,0	24.000	107.900	4,5
0,91	0,03	8.490	128,5	17.700	91.500	5,2

15 **Ejemplo 5.**

En este ejemplo, se aplicó el mismo tratamiento con BCl_3 a pre-catalizadores preparados con diferentes bases de Lewis internas (ILB). El tratamiento fue como se describe en el ejemplo 1 con una relación BCl_3/Ti de 31. Se usaron para polimerizar propileno usando las condiciones de polimerización del ejemplo 1. Sus realizaciones se comparan en la Tabla IV.

20

TABLA IV.

ILB	BCl_3/Ti	Prod. g/g/90 min	%I.I.	Tf °C	Mp kg/mol	Mp/Mn
Ftalato	0	5.420**	98,8	163,2	316	7,2
Succinato	0	4.390**	98,2	162,5	307,6	9,4
γ -diéter*	0	8.200**	93,6	162,4	202,5	5,5
Ftalato	31	11.950	97,5	162,7	340,13	7,7
Succinato	31	14.180	96,9	162,4	352,5	9,9
γ -diéter	31	12.460	89,3	160,7	215,9	5,2

*: no se usó base de Lewis externa en este ejemplo.

** : se dan los valores de productividad para las muestras tratadas térmicamente que han perdido aproximadamente 35% de titanio.

Ejemplo 6.

En este ejemplo, los 3 pre-catalizadores del ejemplo 5 se trataron con cantidades crecientes de BCl_3 no cambiándose todas las demás condiciones. Los resultados se indican en la Tabla V.

TABLA V

BCl ₃ /Ti	Prod. g/g/90 min	%I.I.	Tf °C	Mp kg/mol	Mp/Mn
ftalato					
0	5.420	98,4	163,2	324,2	7,1
0,1	9.960	97,9	162,8	335,1	7,2
0,25	10.890	97,7	164,6	333,3	7,7
0,5	10.970	97,0	163,5	344	8,2
1,0	10.200	97,5	162,9	327,9	6,2
5,0	9.780	98,0	163,1	338,4	7,7
31,0	11.950	97,5	162,7	340,1	7,7
succinato					
0	4.390	97,4	163,0	365	8,3
0,5	13.250	96,8	162,5	376,3	8,6
1,0	14.790	97,2	162,9	351,2	8,4
2,0	12.320	97,3	163,8	311,7	7,5
31,0	14.180	96,9	162,4	352,5	9,9
γ-diéter					
0	8.200	94,3	162,0	253,7	4,0
0,25	12.160	93,7	160,6	158,4	3,5
0,5	13.220	90,9	160,0	188,1	3,6
0,75	13.250	91,8	160,7	206,7	4,1
1,0	10.760	91,5	160,4	192,5	3,5
2,0	10.420	88,9	161,4	200	4,4
31,0	12.460	89,3	160,7	215,9	5,2

Se puede concluir que todos los tipos de pre-catalizadores muestran que al principio la productividad aumenta al aumentar la cantidad de BCl₃, alcanza un máximo y después disminuye lentamente. La posición del máximo varía con la naturaleza del pre-catalizador.

5

Ejemplo 7.

Se repitió el procedimiento de polimerización del ejemplo 1 con la excepción de que se varió la temperatura de tratamiento de BCl₃. Los resultados se indican en la Tabla VI.

TABLA VI.

Temperatura de Tratamiento °C	Producción g/g/90 min	%I.I.	Tf °C	Mp kg/mol	Mp/Mn
Ninguna*	7.550	98,0	164,1	318,2	7,5
20	11.660	98,0	164,9	327,2	6,5
40	14.740	97,7	162,8	245	5,3

(continuación)

Temperatura de Tratamiento °C	Producción g/g/90 min	%I.I.	Tf °C	Mp kg/mol	Mp/Mn
60	15.020	97,4	164,3	299,3	5,5
90	16.250	97,9	162,1	316,6	6,4
Reflujo heptano	16.340	98,7	161,1	265,4	5,1
*: ninguno significa no tratamiento térmico.					

Se puede concluir así que la productividad del catalizador aumenta inicialmente rápidamente al aumentar la temperatura de tratamiento hasta una temperatura de tratamiento de aproximadamente 60°C. Para temperaturas mayores que 60°C continúa aumentando pero a una velocidad muy lenta.

5 Ejemplo 8.

Se repitió el procedimiento de polimerización del ejemplo 1 con la excepción de que se varió la concentración de BCl_3 mientras se mantenía una relación B/Ti constante. Los resultados se indican en la Tabla VII.

TABLA VII.

$[\text{BCl}_3]$ mol/l	Productividad g/g/90 min	%I.I.	Tf °C	Mp kg/mol	Mp/Mn
0,001	16.800	97,0	162,5	337,1	5,7
0,018	16.250	97,9	162,1	316,6	6,4
0,1	14.140	97,4	161,9	266,7	5,7

- 10 Los resultados muestran que la productividad aumenta al disminuir la concentración de BCl_3 .

Se repitió el procedimiento de polimerización del ejemplo 1 excepto que se varió la presión de propileno. Los resultados se indican en la Tabla VIII.

TABLA VIII.

Presión de propileno bar	Producción g/g/90 min	%I.I.	Tf °C	Mp kg/mol	Mp/Mn
4	16.250	97,9	162,1	316,6	6,4
8	29.100	97,8	163,1	385	5,3

- 15 Como se espera, la productividad de los catalizadores aumenta al aumentar la presión de propileno.

Ejemplo 9.

En este ejemplo, se realizó tratamiento de un precatalizador a base de ftalato con BCl_3 en condiciones muy suaves con una relación B/Ti de 0,5. Los procedimientos de activación y polimerización fueron iguales que en los demás ejemplos. Las condiciones de tratamiento y los resultados de la polimerización se indican en la Tabla IX.

20

TABLA IX.

Tiempo min	Temp. °C	Producción g/g/90 min	%I.I.	Tf °C	Mp kg/mol	Mp/Mn
-	-	7.550	98,0	164,1	318,2	7,5
10	20	12.810	98,1	163,7	267,2	6,2
30	40	14.390	98,3	163,3	253,7	6,2

Estos resultados confirman que la productividad aumenta al aumentar la temperatura del tratamiento BCl_3 . La duración del tratamiento no es muy relevante.

Ejemplo Comparativo 1

- 5 Se sometieron diversos tipos de pre-catalizadores Ziegler-Natta a condiciones suaves de tratamiento: los pre-catalizadores no se sometieron a tratamiento térmico y se trataron con BCl_3 durante 10 minutos a una temperatura de 70°C . Después se usaron para polimerizar propileno en las siguientes condiciones: 500 ml de heptano

[TEA] : 3 mmol/l

[DCPDMS] : 0,3 mmol/l

Al/Ti = 250 para precatalizador a base de ftalato- y succinato e = 160 para pre-catalizador a base de γ -diéter.

- 10 Presión de propileno= 4 bares

Temperatura de polimerización= 70°C

Volumen H_2 = 57 cm^3 para precatalizador a base de ftalato- y succinato e = 14 cm^3 para pre-catalizador a base de γ -diéter.

Los resultados se indican en la Tabla X.

- 15 **TABLA X.**

Pre-catalizador	B/Ti	Productividad g/g/90 min	%I.I.	Tf $^\circ\text{C}$	Mp kg/mol	Mp/Mn
ftalato	-	7.550	98,0	164,1	318,2	7,5
succinato	-	4.390	98,2	162,5	307,6	9,4
diéter	-	8.200	93,6	162,4	202,5	5,5
ftalato	0,5	12.220	98,3	162,2	295,2	6,0
succinato	0,5	12.220	98,2	162,3	310,6	9,4
diéter	0,5	6.400	92,8	160,8	211,2	4,5

Con este tipo de tratamiento, se puede ver que los precatalizadores a base de succinato responden mejor al tratamiento basado.

- 20 El comportamiento de los precatalizadores a base de diéter mejoró considerablemente cuando se trataron con TiCl_4 previamente al tratamiento con BCl_3 como se puede ver en la Tabla XI.

TABLA XI.

Tratamiento Previo con TiCl_4	Productividad g/g/90 min	%I.I.	Tf $^\circ\text{C}$	Mp kg/mol	Mp/Mn
$(\text{Ti}_{\text{añ}})/(\text{Ti}_{\text{cata}}) = 0$	6.400	92,8	160,8	211,2	4,5
$(\text{Ti}_{\text{añ}})/(\text{Ti}_{\text{cata}}) = 0,25$	8.200	92,4	164,1	202,7	4,1
$(\text{Ti}_{\text{añ}})/(\text{Ti}_{\text{cata}}) = 0,5$	8.400	95,7	163,9	193,4	3,9

- 25 En este ejemplo, el precatalizador ha sido tratado secuencialmente con dos ácidos de Lewis diferentes. Los pre-catalizadores se trataron primero con BCl_3 y después con TiCl_4 . En todos los casos estudiados, la adición de un ácido de Lewis adicional siempre produjo un aumento de productividad, pero el aumento principal se produjo siempre por la adición de BCl_3 .

- 30 El pre-catalizador a base de ftalato presentó una productividad inicial de 7.550 gramos de polipropileno por gramo de catalizador por 90 minutos. Cuando se trató primero con BCl_3 (B/Ti = 0,5) sólo, la productividad aumentó a 16.250 gramos de polipropileno por gramo de catalizador por 90 minutos. Cuando se trató con TiCl_4 (Ti/Ti = 0,5) sólo, la productividad fue de 8.960 gramos de polipropileno por gramo de catalizador por 90 minutos.

Cuando se trató primero con BCl_3 ($\text{B/Ti} = 0,5$) y después con TiCl_4 ($\text{Ti/Ti} = 0,5$), la productividad aumentó a 23.600 gramos de polipropileno por gramo de catalizador por 90 minutos. El doble tratamiento conduce así a la más alta productividad.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para activar un componente precatalítico de Ziegler-Natta que comprende las etapas de:

a) proporcionar un componente precatalítico de Ziegler-Natta, en el que el componente precatalítico de Ziegler-Natta comprende magnesio, titanio, suficiente cloro para clorar completamente Mg y Ti dando $MgCl_2$ y $TiCl_4$, y donador o donadores de electrones internos que comprenden al menos dos funciones distintas que contienen oxígeno;

b) someter el precatalizador de la etapa a) a un tratamiento térmico realizado a una temperatura de 80 a $150^\circ C$ a vacío mejor que 10^{-5} bar;

c) tratar el precatalizador de la etapa b) por adición de un ácido de Lewis BX_3 que es un compuesto de boro soluble en disolventes apolares, en el que X es halógeno o grupo alquilo y en el que la concentración de BX_3 en la suspensión es de a lo sumo 0,1 mol/l;

d) opcionalmente tratar además el componente precatalítico de Ziegler-Natta con un compuesto de titanio TiX_4 antes o después de la etapa c);

e) añadir el precatalizador de Ziegler-Natta de la etapa d) un compuesto de aluminio de fórmula general AlR_nZ_{3-n} en la que R es grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, Z es halógeno y n es 0, 1, 2 ó 3;

f) añadir opcionalmente a la mezcla de la etapa e) un donador de electrones externo de fórmula general $SiR^a_m(OR^b)_{4-m}$ o de fórmula general $R'O-(CH_2 - CR^1R^2 - CH_2)-OR'$, en las que R^a y R^b se seleccionan independientemente cada uno de alquilo, arilo, cicloalquilo, arilalquilo o alquilarilo con a lo sumo 12 átomos de carbono, y dos R vecinos pueden estar ligados entre sí para formar un anillo, m es 0 o un número entero de 1 a 4, en el que cada R' , R^1 y R^2 se selecciona independientemente de alquilo, arilo, cicloalquilo, arilalquilo o alquilarilo con a lo sumo 12 átomos de carbono, y R^1 y R^2 pueden estar ligados entre sí para formar un anillo o anillos.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que X es Cl, Br, F o C_2H_5 .

3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que X es Cl.

4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de aluminio es un alquilaluminio.

5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar B/Mg es a lo sumo 30.

6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la relación molar B/Mg es menor de 1.

7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además el tratamiento adicional con TiX_4 en el que X es halógeno, de preferencia Cl.

8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la relación molar de (Ti adicional)/(pre-catalizador Ti ZN) es menor de 1.

9. Un sistema catalítico de Ziegler-Natta activo modificado obtenible por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Un procedimiento para homo- o co-polimerizar etileno o propileno que comprende las etapas de:

a) inyectar el sistema catalítico de Ziegler-Natta modificado activo de la reivindicación 9 en el reactor;

b) inyectar el monómero y comonómero opcional en el reactor;

c) mantener en condiciones de polimerización;

d) recuperar un polímero.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que el monómero es propileno o etileno y el comonómero opcional es etileno, propileno o 1-hexeno.

FIGURA 1

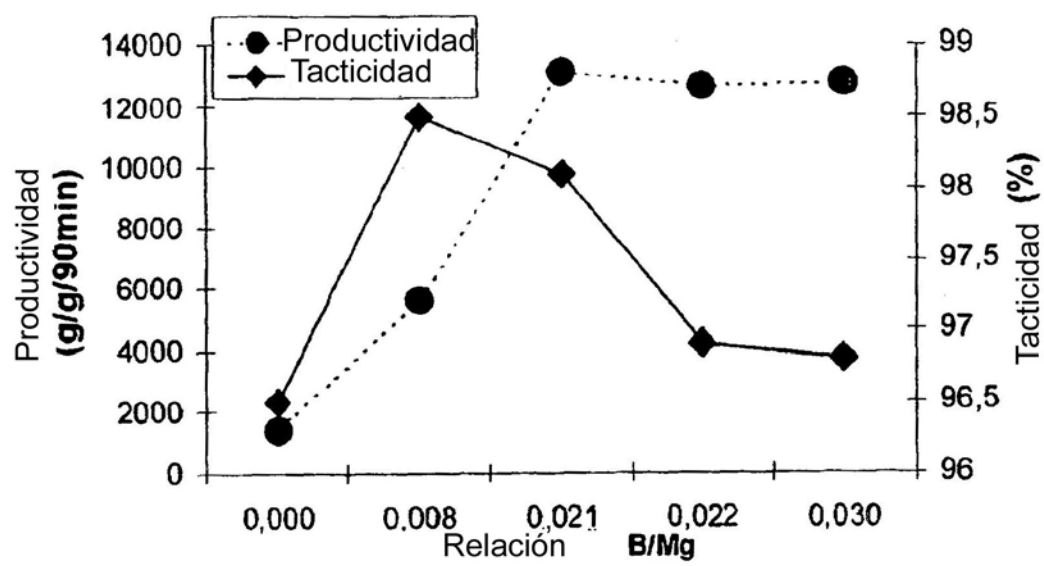


FIGURA 2

