

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 381**

51 Int. Cl.:
C08F 4/654 (2006.01)
C08F 4/656 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06708772 .6**
96 Fecha de presentación: **15.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1863853**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2007**

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

30 Prioridad:
30.03.2005 EP 05102482
01.04.2005 US 667253 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2012

73 Titular/es:
Basell Poliolefine Italia S.r.l.
Via Soperga 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:
MORINI, Giampiero;
CAMURATI, Isabella Maria Vittoria;
DALL'OCCO, Tiziano;
LIGUORI, Dario y
VITALE, Gianni

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 379 381 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Componentes de catalizador para la polimerización de olefinas

5 La presente invención se refiere a componentes de catalizador para la polimerización 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 contiene Ti, Mg, halógeno, grupos OR^1 en una proporción específica, que pueden obtenerse por reacción en condiciones específicas de un compuesto de titanio, que tenga por lo menos un enlace Ti-Cl, con un producto previo de síntesis concreto. Los componentes de catalizador de la invención se emplean de modo conveniente en los procesos de (co)polimerización de etileno para obtener, en rendimientos elevados, en especial polímeros cristalinos que tengan una distribución media estrecha de pesos moleculares (MWD). La MWD es una característica importante de los polímeros de etileno, porque afecta no solo al comportamiento reológico y, por tanto, a la procesabilidad, sino también a las propiedades mecánicas finales. En particular, en el caso del LLDPE, los polímeros de una MWD estrecha son apropiados para láminas y para el moldeo de inyección, porque se reducen al mínimo los problemas de deformación y de contracción del artículo fabricado. La anchura de la distribución del peso molecular de los polímeros de etileno se expresa normalmente en forma de índice de fluidez F/E, que es la relación entre el índice de fluidez medido con un peso de 21,6 kg (índice de fluidez F) y el medido con un peso de 2,16 kg (índice de fluidez E). Las mediciones del índice de fluidez se realiza con arreglo a la norma ASTM D-1238 a 190°C. Un componente de catalizador para fabricar (co)polímeros de etileno que tiene una MWD estrecha se ha descrito en la solicitud de patente europea EP-A-553805. El catalizador, formado por Ti, Mg, halógeno, grupos OR^1 , se caracteriza por una proporción OR/Ti de por lo menos 0,5, por una porosidad (determinada en el porosímetro de mercurio) comprendida entre 0,35 y 0,7, que además tiene una distribución específica de poros. Dicho catalizador se obtiene por un proceso bastante largo, que consiste en la obtención de un aducto de MgCl_2 -alcohol que tiene unos 3 moles de alcohol, que en primer lugar se desalcoholiza hasta un contenido de medio de alcohol y después se desalcoholiza químicamente en un grado prácticamente total. El producto previo de síntesis poroso generado de este modo se hace reaccionar seguidamente con un compuesto de alcoxi-titanio en presencia de un agente halogenante y, opcionalmente, de un agente reductor. El catalizador así obtenido es capaz de producir (co)polímeros de etileno de una MWD estrecha, pero sus actividades de polimerización son bajas. Los catalizadores que son el producto de un proceso algo más simple se describen en la patente US-4,220,554. Se obtienen por reacción de un gran exceso de TiCl_4 con productos previos de síntesis de catalizador de la fórmula general $\text{MgCl}_n(\text{OR})_{2-n}$ en presencia de un compuesto dador de electrones interno, a temperaturas elevadas (120°C). Sin embargo, la respuesta al hidrógeno y la actividad del componente de catalizador final no son satisfactorias.

35 En el documento EP 301 894 se describe un catalizador que contiene Ti, Mg, halógeno, grupos OR (R es un resto hidrocarburo alifático, aromático o cicloalifático), en el que la relación molar Mg/Ti se sitúa entre 0,5 y 50 y la relación OR/Ti se sitúa entre 1,5 y 5, que se emplea para la fabricación de copolímeros amorfos de etileno. Todos los ejemplos están dirigidos a la producción de copolímeros y terpolímeros amorfos, sin indicar la idoneidad para la producción de polímeros cristalinos de etileno con distribución media estrecha de pesos moleculares.

40 En el documento US-A-5 726 261 se describen componentes de catalizador esféricos, soportados sobre un dihaluro de magnesio, en forma activa, que contienen un compuesto de titanio que contiene por lo menos un enlace Ti-halógeno y un grupo OR, en una cantidad tal que se obtienen proporciones molares OR/Ti que son mayores o iguales a 0,5; opcionalmente puede estar también presente un compuesto dador de electrones.

45 En el documento EP-A-397 122 se describe un catalizador de polimerización de olefinas, formado por un componente sólido de catalizador representado por la fórmula de composición:



50 En la que R es un resto hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es halógeno, ED es un compuesto dador de electrones, y m, n, p y q son en cada caso un número que adopta estos valores: $1 \leq m \leq 51$; $0 < n \leq 5$; $5 \leq p \leq 106$; y $0,2 \leq q \leq 2$.

55 Por lo tanto sigue habiendo necesidad de un componente de catalizador apropiado para formar un sistema de catalizador que posea un buen equilibrio entre la actividad de polimerización, la capacidad de formar polímeros de etileno con una MWD estrecha y una buena respuesta al hidrógeno.

60 La empresa solicitante ha encontrado ahora que las necesidades anteriores se satisfacen con componentes de catalizador caracterizados por ciertos rasgos químicos y por un patrón específico cuando se analizan por RMN en estado sólido (NMR-ES). En particular, dichos componentes sólidos de catalizador contienen Ti, Mg, halógeno, grupos OR^1 , en los que R^1 es un resto hidrocarburo C1-C12 que opcionalmente contiene heteroátomos, que tiene una proporción molar OR^1/Ti superior a 1,5, con la condición de que cuando la proporción molar OR^1/Ti es igual a o menor que 3, entonces la proporción molar Mg/Ti sea menor que 4, cuando la proporción molar OR^1/Ti es mayor que 4, entonces la proporción molar Mg/Ti sea igual a o mayor que 4 y cuando no solo la proporción molar Mg/Ti sino también la proporción molar OR^1/Ti están comprendidas entre 3 y 4, entonces se cumple por lo menos una de las ecuaciones siguientes:

$$(1)(\text{Mg/Ti})-(\text{OR}^1/\text{Ti}) \geq 0,5$$

$$(2)(\text{Mg/Ti})+(\text{OR}^1/\text{Ti}) \geq 7$$

5 Dicho componente sólido de catalizador se caracteriza también por el hecho de que en el modelo o patrón de la RMN-ES presenta una o más señales (A), registradas en las condiciones que se definen a continuación, que tienen un máximo en la región 60-75 (ppm) y una o más señales (B), que tienen un máximo en la región 78-108 (ppm), de modo que la relación I^A/I^B sea mayor que 0,8, en la que I^A es la integral de las señales que tienen un máximo en la región entre 60 y 75 ppm e I^B es la integral de las señales que tienen un máximo en la región entre 78 y 108 ppm.

10 La relación I^A/I^B es con preferencia mayor que 1 y se sitúa con mayor preferencia entre 1 y 5.

En un aspecto preferido, la cantidad de titanio, con respecto al peso total de dicho componente sólido de catalizador, es mayor que el 4% y con preferencia mayor que el 5% en peso.

15 La relación molar OR^1/Ti es con preferencia mayor que 2.

La empresa solicitante ha encontrado además que los anteriores componentes de catalizador, que tienen las propiedades químicas descritas, pueden caracterizarse de manera alternativa como el producto obtenido por reacción de un compuesto de titanio, que tiene por lo menos un enlace Ti-Cl, con un producto previo de síntesis de catalizador de la fórmula $\text{MgCl}_n(\text{OR}^1)_{2-n}$, en la que n es un número de 0,5 a 1,5 y R^1 tiene el significado definido previamente.

20 En una forma preferida de ejecución de la invención, R^1 es un resto hidrocarburo C1-C8, elegido entre los grupos alquilo. Entre ellos son especialmente preferidos el metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, i-butilo y tert-butilo.

25 Entre los compuestos de titanio que contienen por lo menos un enlace Ti-halógeno, son preferidos los que tienen la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^1)_p\text{Cl}_y$, en la que R^1 tiene el significado definido previamente, p es la valencia del titanio e y es un número comprendido entre 1 y p. Son especialmente preferidos los compuestos de titanio, en los que y es un número comprendido entre 1 y 4 y en especial entre 2 y 4, es especialmente preferido el TiCl_4 .

30 Entre los productos previos de síntesis de catalizador son especialmente preferidos aquellos, en los que R^1 se elige entre el grupo de los hidrocarburos C1-C8, con preferencia el etilo, y n es un número comprendido entre 0,6 y 1,4, en particular entre 0,7 y 1,3 y en especial entre 0,8 y 1,2. Dichos productos previos de síntesis de catalizador pueden generarse por una reacción de intercambio entre los compuestos organometálicos de la fórmula $\text{Cl}_m\text{MgR}_{2-m}$, en la que m es un número de 0 a 1,5, y R es un resto hidrocarburo, con una fuente apropiada de grupos OR^1 . Las fuentes de OR^1 son por ejemplo los alcoholes $\text{R}'\text{OH}$ o, con preferencia, un compuesto de silicio de la fórmula $(\text{R}'\text{O})_r\text{SiR}_{4-r}$, en el que r es un número de 1 a 4 y R^1 tiene el significado definido previamente. Tal como es ya conocido en general en la técnica, los compuestos organometálicos de la fórmula $\text{Cl}_m\text{MgR}_{2-m}$ pueden obtenerse a su vez por reacción entre el Mg metálico y un cloruro orgánico RCl , en el que R tiene el significado definido previamente, opcionalmente en presencia de promotores apropiados. Con preferencia, la formación del $\text{Cl}_m\text{MgR}_{2-m}$ y el posterior intercambio con la fuente de OR^1 se realizan en un solo paso. La reacción puede llevarse a cabo en un medio inerte líquido, por ejemplo un hidrocarburo que sea líquido a temperatura ambiente. Normalmente, después de realizado un intercambio sustancial con la fuente de OR^1 , los productos previos de síntesis del catalizador se precipitan y pueden aislarse con facilidad.

35 Tal como se ha mencionado antes, la reacción entre el compuesto de titanio, que tiene por lo menos un enlace Ti-Cl, y el producto previo de síntesis del catalizador debería realizarse en condiciones diferentes. Los expertos en química ya saben que hay varios métodos para obtener los mismos resultados.

40 Dado que el compuesto de titanio actúa como agente halogenante con respecto al producto previo de síntesis, es posible en principio obtener la proporción final deseada empleando una cantidad molar limitada del compuesto de titanio o manteniendo las condiciones de manera que se reprima la actividad halogenante.

45 Según una forma preferida de ejecución, el componente de catalizador se obtiene por reacción del producto previo de síntesis del catalizador con un compuesto de titanio, con preferencia el TiCl_4 , que se emplea en una cantidad tal que la relación molar entre el compuesto de titanio y los grupos OR^1 del producto previo de síntesis del catalizador precursor sea de 4 o menos. Con preferencia, dicha proporción sea inferior a 3 y con mayor preferencia se situará entre 0,1 y 2,5. En esta forma de ejecución, la temperatura de reacción no es especialmente crítica y puede situarse entre temperatura ambiente y 150°C, con preferencia en entre 40 y 120°C. En vistas a la cantidad limitada de compuesto de titanio, con preferencia el TiCl_4 , es preferido llevar a cabo la reacción en un medio inerte, que sea líquido por lo menos en la temperatura de reacción. Son medios inertes preferidos los hidrocarburos alifáticos o aromáticos líquidos, opcionalmente clorados, y entre ellos los que tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Son especialmente preferidos el propano, n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, benceno, tolueno y sus isómeros.

50 Pueden utilizarse también mezclas de dos o más de dichos hidrocarburos. Con la condición de que se mantenga la proporción molar final OR^1/Ti inferior a 1,5, el medio de reacción puede estar también formado por compuestos

clorados que tengan una capacidad clorante inferior a la del $TiCl_4$, por ejemplo el $SiCl_4$ o $SnCl_4$.

Debido a la capacidad halogenante del compuesto de titanio, a raíz de la reacción con el producto previo de síntesis del catalizador puede formarse una cierta cantidad de cloruro magnésico.

5 Los componentes sólidos de catalizador de la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas por reacción de los mismos con compuestos de organoaluminio con arreglo a métodos ya conocidos.

10 En particular es objeto de la presente invención un catalizador para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en las que R es hidrógeno o un resto hidrocarburo de 1-12 átomos de carbono, formado por el producto de reacción entre:

- 15 (a) un componente sólido de catalizador ya descrito previamente,
 (b) un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente,
 (c) un compuesto dador de electrones externo.

20 El compuesto de alquil-Al puede elegirse con preferencia entre los compuestos de trialquil-aluminio, por ejemplo el trimetil-aluminio (TMA), trietil-aluminio (TEA), triisobutil-aluminio (TIBA)), tri-n-butil-aluminio, tri-n-hexil-aluminio, tri-n-octil-aluminio. Pueden utilizarse también los haluros de alquil-aluminio y en particular los cloruros de alquil-aluminio, por ejemplo el cloruro de dietil-aluminio (DEAC), el cloruro de diisobutil-aluminio, el sesquicloruro de Al y el cloruro de dimetil-aluminio (DMAC). Es también posible emplear, y en ciertos casos es preferido, mezclas de trialquil-aluminios con haluros de alquil-aluminio. Entre ellas son especialmente preferidas las mezclas de TEAL y DEAC.

25 Los componentes (a)-(c) mencionados previamente pueden alimentarse por separado al reactor, en el que, en las condiciones de polimerización, pueden desplegar su actividad.

30 El sistema de catalizador así formado puede utilizarse directamente en el proceso principal de polimerización o, como alternativa, puede prepolimerizarse por adelantado. Un paso de prepolimerización es preferido por lo general cuando el proceso principal de polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa. La prepolimerización puede efectuarse en el caso de cualquiera de las olefinas $CH_2=CHR$, en las que R es H o un resto hidrocarburo C1-C10. En particular, es especialmente preferido prepolimerizar el etileno o las mezclas del mismo con una o varias α -olefinas, dichas mezclas contienen hasta un 20% molar de α -olefina, formando cantidades de polímero comprendidas entre 0,1 g por gramo de componente sólido y 1000 g por gramo de componente sólido del catalizador. El paso de la prepolimerización puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 80°C, con preferencia entre 5 y 70°C, en fase líquida o gaseosa. El paso de prepolimerización puede realizarse también en línea, como parte de un proceso continuo de polimerización o por separado, en un proceso discontinuo (por lotes o partidas). Es especialmente preferida la prepolimerización por lotes del catalizador de la invención con etileno con el fin de producir una cantidad de polímero comprendida entre 0,5 y 20 g por gramo de componente de catalizador. Los ejemplos de procesos en fase gaseosa, en los que es posible emplear los catalizadores de la invención se han descrito en WO 92/21706, US-5,733,987 y WO 93/03078. Estos procesos constan de un paso de precontacto de los componentes de catalizador, un paso de prepolimerización y un paso de polimerización en fase gaseosa, en uno o más reactores dispuestos en serie, provistos de lecho fluidizado o agitado mecánicamente. En una forma especial de ejecución, el proceso en fase gaseosa puede llevarse a cabo de modo conveniente con arreglo a los pasos siguientes:

- 45 (i) prepolimerizar con una o más olefinas de la fórmula $CH_2=CHR$, en la que R es H o un resto hidrocarburo C1-C10, hasta formar cantidades de polímero comprendidas entre 0,1 y 1000 g por gramo de componente sólido de catalizador (a); y
 50 (ii) polimerizar el etileno, o mezclas del mismo, en fase gaseosa, con α -olefinas $CH_2=CHR$, en las que R es un resto hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados mecánicamente, en presencia del producto resultante del paso (i).

55 Sin embargo, los catalizadores de la invención son especialmente indicados para la polimerización en suspensión en un medio inerte, por ejemplo propano, butano, pentano, hexano, heptano y mezclas de los mismos.

60 Tal como se ha mencionado anteriormente, los catalizadores de la presente invención son apropiados para producir polímeros de etileno que tengan el equilibrio deseado entre la actividad de catalizador, la respuesta al hidrógeno y una MWD adecuada. En particular es posible obtener una distribución muy estrecha de pesos moleculares, que se caracterice por una relación F/E inferior a 40, con preferencia inferior a 35 y en algunos casos inferior a 30. Si el etileno se polimeriza junto con una cantidad menor de una alfa-olefina como comonómero, elegida entre el propileno, buteno-1, hexeno-1 y octeno-1, entonces se obtiene un polietileno lineal de baja densidad, que tiene una densidad menor que 0,940 g/cm³ y muy buena calidad, que viene indicada por la relación baja entre el peso de la fracción soluble en xileno y el peso del comonómero en la cadena. Además, los catalizadores de la invención pueden tener también muy buena respuesta al hidrógeno, es decir, la capacidad de producir polímero de peso molecular bajo en función de un contenido determinado del regulador del peso molecular (normalmente el hidrógeno) dentro del sistema de polimerización. Esta característica es especialmente útil cuando se tienen que

fabricar polímeros de distribución bimodal de pesos moleculares en pasos de polimerización sucesivos. En este caso es conveniente tener un catalizador de buena respuesta al hidrógeno, porque los polímeros de peso molecular bajo se producen con una cantidad menor del regulador del Mw y, por lo tanto, con una mayor actividad.

5 Los ejemplos no limitantes de otros polímeros que pueden fabricarse con el catalizador de la invención son el polietileno de densidad muy baja y de densidad ultra baja (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad inferior a 0,920 g/cm³ y a 0,880 g/cm³), formados por copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, que poseen un contenido molar de unidades derivadas de etileno superior al 80 %; los
10 polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad superior a 0,940 g/cm³), que abarcan a los homopolímeros y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; 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%.

15 Los siguientes ejemplos se facilitan con el fin de describir la presente invención con mayor detalle, pero sin carácter limitante.

Caracterización

Las propiedades se determinan con arreglo a los métodos siguientes:

20 Índice de fluidez: medido a 190°C con arreglo a la norma ASTM D-1238, condición "E" (peso de 2,16 Kg), "P" (peso de 5,0 Kg) y "F" (peso de 21,6 Kg);

25 Fracción soluble en xileno: se determina la solubilidad en xileno a 25°C con arreglo al método siguiente: se introducen aprox. 2,5 g de polímero y 250 cm³ de o-xileno en un matraz de fondo redondo, provisto de refrigerante y condensador de reflujo y se mantienen en atmósfera de nitrógeno. Se calienta la mezcla resultante a 135°C y se mantiene en agitación durante unos 60 minutos. Se deja enfriar la solución final a 25°C con agitación continua y después se filtra. Se concentra el líquido filtra a 140°C en una corriente de nitrógeno, hasta peso constante. El
30 contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa en forma de porcentaje, referido a los 2,5 gramos originales.

Contenido de comonomero:

35 Se determinan el 1-buteno o las α -olefinas por espectrometría infrarroja.

Densidad efectiva: ASTM-D 1505

40 Análisis térmico: se realizan las mediciones calorimétricas en un aparato calorímetro de escaneo diferencial DSC de Perkin-Elmer. Se calibra el aparato con patrones de indio y estaño. Entre láminas de aluminio se sella la muestra pesada (5-10 mg), obtenida después de la determinación del índice de fluidez, se mantiene a temperatura constante de 5°C durante 3 minutos, se calienta a 200°C a razón de 20°C/min y se mantiene a esta temperatura durante un tiempo suficiente (5 minutos) para que se complete la fusión de todas las cristalitas. A continuación, después de enfriar a 20°C y a -20°C se registra la temperatura del pico como temperatura de cristalización (Tc). Después de mantener en reposo a 0°C durante 5 minutos se calienta la muestra a 200°C a razón de 20°C/min. En este segundo
45 proceso de calentamiento, la temperatura del pico registrada se toma como temperatura de fusión (Tm) y la superficie como entalpía total de fusión (ΔH).

Determinación de Mg, Ti: se lleva a cabo por espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP).

Determinación de Cl: se lleva a cabo por valoración potenciométrica.

50 Determinación de alcóxidos (en forma de ROH): por análisis de cromatografía de gases después de la hidrólisis del catalizador.

Análisis RMN en estado sólido. se registran los espectros RMN-C¹³ en estado sólido en un espectrómetro Bruker DPX-200 que trabaja a 50,32 MHz en el modo de transformadas de Fourier. Se analizan las muestras a temperatura ambiente en un rotor de ZrO₂ de 7 mm aplicando una velocidad de rotación de 4 KHz. Se acumulan los transitorios aplicando la técnica de centrifugación de ángulo mágico-polarización cruzada (CP-MAS) con un intervalo de
55 reciclado de 5 s y un tiempo de contacto de 1 ms. Todos los ensayos RMN se efectúan en un campo de desacoplado de protones de una magnitud suficiente para asegurar el desacoplo completo a lo largo de toda la amplitud espectral.

Los rotores se preparan en atmósfera de nitrógeno.

60 El polietileno cristalino en fase ortorrómbica se toma como referencia externa a 32,85 ppm en tetrametilsilano (TMS).

Se define la I_A como la integral de las señales que tienen el máximo en la región comprendida entre 60 y 75 ppm.

65 Se define la I_B como la integral de las señales que tienen el máximo en la región comprendida entre 78 y 108 ppm.

Polimerización del etileno: procedimiento general

Se emplea un autoclave de acero inoxidable, de 4,5 litros, equipado con agitador, indicador de temperatura y de presión, tubos de alimentación de hexano, etileno y el hidrógeno, y se purifica por burbujeo con nitrógeno puro a 70°C durante 60 minutos. Después, en atmósfera de nitrógeno se introducen a una temperatura de 30°C 1550 cm³ de hexano que contienen 4,9 cm³ de una solución al 10 % en peso/vol. de TEA en hexano. En un matraz separado de vidrio de fondo plano de 200 cm³ se introducen sucesivamente 50 cm³ de hexano anhidro, 1 cm³ de una solución al 10 % en peso/vol. de TEA en hexano aprox. de 0,010 a 0,025 g del catalizador sólido de la tabla 1. Se mezclan bien, se dejan en reposo a temperatura ambiente durante 10 minutos y en atmósfera de nitrógeno se introducen en el reactor. Se cierra el autoclave, después se eleva la temperatura a 85°C, y se añaden hidrógeno (con la presión parcial indicada en la tabla 2) y etileno (presión parcial de 7,0 bares).

Con agitación continua se mantiene la presión total a 85°C durante 120 minutos mediante la alimentación de etileno. Al final se despresuriza el reactor y se baja la temperatura a 30°C. Se recupera el polímero y se seca a 70°C en una corriente de nitrógeno.

Ejemplos

Todos los disolventes se desoxigenan, se secan con LiAlH₄ y se destilan en atmósfera de nitrógeno antes del uso.

TEA es el tris-etil-aluminio
TIBA es el tris-isobutil-aluminio

Obtención general del producto previo de síntesis del catalizador

La síntesis del producto previo del catalizador se describe en el ejemplo 1 de la patente US-4,220,554. El soporte resultante tiene la composición siguiente:

Mg: 20,2 % en peso
Cl: 29,8 % en peso
grupos EtO: 41,5 % en peso

Ejemplo 1

En un matraz de fondo redondo, cuatro bocas y 500 cm³ de capacidad, purgado con nitrógeno, se introducen a 25°C 280 cm³ de heptano y 17,7 g (147 mg.at. de Mg) del soporte preparado previamente. Después y a la misma temperatura se añaden con agitación 17 cm³ (0,154 moles) de TiCl₄. Se sube la temperatura a 50°C en 1 h y se mantiene durante 2 horas. Se interrumpe la agitación, se deja sedimentar el producto sólido durante 30 minutos y se saca el líquido sobrenadante por sifonado.

Se lava el sólido dos veces con heptano anhidro (2 x 100 cm³) a 50°C y tres veces a 25°C. Finalmente se seca el sólido con vacío y se analiza. Los resultados se recogen en la tabla 1.

Ejemplos 2-7

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 cambiando el disolvente, la cantidad de TiCl₄ y la temperatura/tiempo de tratamiento, del modo que se recoge en la tabla 1.

Ejemplo 8

Se introducen 15,5 g del soporte (129 mg.at. de Mg) con agitación a 0°C en un reactor de 500 cm³ que contiene 220 cm³ de SiCl₄ puro y 6,9 cm³ de TiCl₄ puro (62,5 mmoles). Se sube lentamente la temperatura a 40°C, y esta temperatura se mantiene constante durante 4 horas. Se interrumpe la agitación, se deja sedimentar y se separa la fase líquida a una temperatura de 40°C. Se lava el residuo con 150 cm³ de heptano anhidro a 40°C (dos veces) y después 3 veces (150 cm³ cada vez) con heptano anhidro a temperatura ambiente. Se seca con vacío el componente sólido residual a 50°C y se analiza. Las características del catalizador se recogen en la tabla 1.

Ejemplos 9-14

Se dedican a la polimerización de etileno efectuada con arreglo al procedimiento general de polimerización en condiciones específicas y con los componentes de catalizador mencionados en la tabla 2.

Ejemplos 15-18Copolimerización de etileno/ α -olefina: procedimiento general

5 Se purifica un autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros, equipado con agitador, indicador de presión y de temperatura, tuberías de alimentación de etileno, propano, 1-buteno, hidrógeno, y un vial de acero para la inyección del catalizador, por purgado con nitrógeno puro a 70°C durante 60 minutos. Después se lava con propano, se calienta a 75°C y finalmente se introducen en él 800 g de propano, 1-buteno (la cantidad indicada en la tabla 3), etileno (7,0 bares de presión parcial) y el hidrógeno (indicado en la tabla 3).

10 En un matraz de vidrio de tres bocas y 100 cm³ se introducen en el orden siguiente: 50 cm³ de hexano anhidro, la solución de alquil-Al/hexano (indicada en la tabla 3), opcionalmente el compuesto dador de electrones externo (tabla 3) y el catalizador sólido: 0,005-0,015 g (que se indica en la tabla 3). Se mezclan bien, se agitan a temperatura ambiente durante 5 minutos y se introducen en el reactor a través del vial de acero aplicando una sobrepresión de nitrógeno. Con agitación constante se mantiene la presión total a 75°C durante 60 minutos mediante la adición de etileno. Al terminar se despresuriza el reactor y se baja la temperatura a 30°C. Se recupera el polímero, se seca a 70°C en una corriente de nitrógeno y se pesa. A continuación se caracteriza el polímero del modo indicado en la tabla 3.

20 Ejemplo 19

Con arreglo al procedimiento del ejemplo 1 y en las condiciones del ejemplo 3 se obtiene un componente de catalizador sólido de las características siguientes:

25 Mg: 15,5 % en peso; Ti: 7,8 % en peso; EtOH: 22,9 % en peso (proporción molar EtO/Ti= 3,1); I_A/I_B (RMN-ES) = 1,34

Se emplea el catalizador sólido para la copolimerización de etileno/1-buteno en un reactor fluidizado en fase gaseosa, del modo descrito a continuación.

30 En un reactor de acero inoxidable, de lecho fluidizado y 15,0 litros de capacidad, equipado con un sistema de circulación de gases, separador de tipo ciclón, intercambiador térmico, indicador de temperatura y de presión, tuberías de alimentación para el etileno, propano, 1-buteno, hidrógeno, y un reactor de acero de 1 l para la preactivación del catalizador (prepolimerización, si fuera necesaria) y la inyección. Se purifica el aparato de fase gaseosa por purgado con nitrógeno puro a 40°C durante 12 horas y después se hace circular la mezcla de propano (10 bares de presión parcial), que contiene 1,5 g del mismo alquil-aluminio empleado para la polimerización, a 80°C durante 30 minutos. Después se despresuriza el reactor y se lava con propano puro, se calienta a 75°C y finalmente se introducen en él el propano (presión parcial: 14,3 bares), 1-buteno (presión parcial: 1,4 bares), etileno (presión parcial: 3,8 bares) y el hidrógeno (presión parcial: 0,5 bares).

40 En un matraz de vidrio de tres bocas y 100 cm³ de capacidad se introducen en el siguiente orden: 20 cm³ de hexano anhidro, 8,4 mmoles de TiBA en forma de solución en hexano y 0,072 g del componente sólido antes descrito. Se mezclan, se agitan a temperatura ambiente durante 5 minutos y se introducen en el reactor de preactivación mantenido en una corriente de propano. Se cierra el autoclave y se introducen en él 100 g de propano a 40°C. Se agita la mezcla a 50°C durante 30 minutos. Se inyecta el catalizador activado en el reactor de fase gaseosa empleando una sobrepresión de propano (la presión en el interior del reactor de fase gaseosa aumenta en 1 bar). Se mantiene constante la presión final del reactor fluidizado a 80°C durante 120 minutos alimentando un 7 % en peso de la mezcla de 1-buteno/etileno.

45 Para terminar se despresuriza el reactor y se baja la temperatura a 30°C. Se recupera el polímero, se seca a 70°C en una corriente de nitrógeno y se pesa. Se obtienen 1170 g, que equivalen a un rendimiento de 16,2 kg/g de cat., que tienen las características siguientes:

MI E: 0,7 dg/min

MFR (MI F/MI E): 32,3

55 contenido de 1-buteno: 7,2 % en peso

fracción soluble en xileno: 3,7 % en peso

Tm: 120,5°C

Tabla 1

ej.	preparación del catalizador				composición del catalizador				RMN-ES
	disolvente	Ti/Mg m.r.	temp. °C	tiempo h	Mg % en peso	Ti % en peso	EtOH % peso	EtO/Ti m.r.	I _A /I _B
1	heptano	1,0	50	2	14,7	8,2	22,3	3,0	--
2	heptano	0,45	70	2	15,0	7,4	33,1	4,7	1,32
3	heptano	0,7	70	2	15,0	8,0	21,6	2,9	1,25
4*	heptano	2	70	2	15,1	8,4	15,9	2	1,21
5	heptano	1	90	2	14,8	8,7	17,5	2,3	1,28
6	tolueno	0,7	40	4	16,0	7,2	22,2	3,3	1,62
7	tolueno	7,8	40	4	15,9	8,8	18,9	2,3	1,19
8	SiCl ₄	0,5	40	4	16,8	4,6	25,9	6,0	2,60

*no acorde con la presente invención

Tabla 2

5

ej.	compon. cat. sólido	condiciones polimerización		caracterización del polímero			
		H ₂ bares	polímero g	rendimiento kg/g de cat	MI E g/10'	MI F/MI P	MI F/MI E
9	1	4,00	630	36,8	17,8	--	--
10	2	3,0	480	25,7	3,60	9,9	28,9
11*	4	3,00	605	27,5	14,6	--	28,8
12	5	4,00	580	48,3	16,5	11,4	35,2
13	7	3,00	510	26,0	11,10	10,2	31,8
14	8	3,00	610	29,8	4,40	9,8	27,3

*no acorde con la presente invención

Tabla 3

ej.	condiciones de polimerización				caracterización del polímero						
	comp. cat. sólido	cocatalizador tipo	α -olefina C ₄ g	H ₂ bares	tiempo min	polímero g	rendim. kg/g*h	MI g/10'	E C ₄ % en peso	X. S % peso	Tm °C
15	3	TEA(1)	180	1,00	61	180	33,4	4,3	8,1	6,7	123,5
16	5	TEA/DEAC/THF (2)	150,0	1,00	21	202	38,5	2,8	7,8	5,6	121,6
17	6	TEA/DEAC/THF (2)	180,0	1,50	88	190	14,7	2,4	6,8	4,7	---
18	8	TEA(1)	180,0	0,50	120	168	16,8	0,5	4,8	3,0	124,8

Cond. polim. (1): propano 800 g; TEA, 6,1 mmoles; C₂H₄, 7 bares; temper. 75°C;
 Cond. polim. (2): propano 800 g; TEA, 5,7 mmoles; DEAC, 2,7 mmoles; THF, 1,7 mmoles; C₂H₄, 7 bares; temper. 75°C.

REIVINDICACIONES

1. Componentes de catalizador para la polimerización de olefinas, que comprenden componentes de catalizador formados por Ti, Mg, halógeno, grupos OR^I , en el que R^I es un resto hidrocarburo C1-C12 que opcionalmente contiene heteroátomos, que tiene una relación molar OR^I/Ti mayor que 2 y una cantidad de titanio, con respecto al peso total de dicho componente sólido de catalizador, superior al 4%, con la condición de que si la relación molar OR^I/Ti es igual a o menor que 3, entonces la relación molar Mg/Ti es menor que 4, si la relación molar OR^I/Ti es mayor que 4, entonces la relación molar Mg/Ti es igual a o mayor que 4 y si no solo la relación molar Mg/Ti sino también la relación molar OR^I/Ti están comprendidas entre 3 y 4, entonces por lo menos se cumple por lo menos una de las ecuaciones siguientes:

$$1) (Mg/Ti) - (OR^I/Ti) \geq 0,5$$

$$2) (Mg/Ti) + (OR^I/Ti) \geq 7$$

Dicho componente sólido de catalizador se caracteriza también por el hecho de que en el modelo o patrón de la RMN-ES presenta una o más señales (A), registradas en las condiciones que se definen a continuación, que tienen un máximo en la región 60-75 (ppm) y una o más señales (B), que tienen un máximo en la región 78-108 (ppm), de modo que la relación I^A/I^B sea mayor que 0,8, en la que I^A es la integral de las señales que tienen un máximo en la región entre 60 y 75 ppm e I^B es la integral de las señales que tienen un máximo en la región entre 78 y 108 ppm.

2. Componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que la relación I^A/I^B es mayor que 1.

3. Componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que R^I es un resto hidrocarburo C1-C8 elegido entre los grupos alquilo.

4. Componente de catalizador según la reivindicación 1 que se caracteriza además por el hecho de que puede obtenerse por la reacción de un compuesto de titanio, que tiene por lo menos un enlace Ti-Cl, con un producto previo de síntesis del catalizador de la fórmula $MgCl_n(OR^I)_{2-n}$, en la que n es un número de 0,5 a 1,5 y R^I tiene el significado definido previamente.

5. Componente de catalizador según la reivindicación 4, en el que los compuestos de titanio son los que tienen la fórmula $Ti(OR^I)_pCl_y$, en la que R^I tiene el significado definido antes, p es la valencia del titanio e y es un número comprendido entre 1 y p.

6. Componente de catalizador según la reivindicación 4, obtenido por reacción de un producto previo de síntesis del catalizador con un compuesto de titanio empleado en una cantidad tal que la relación molar entre el compuesto de titanio y los grupos OR^I del compuesto previo del catalizador sea menor que 4.

7. Componente de catalizador según la reivindicación 6, en el que la reacción se lleva a cabo en un medio inerte, que es líquido por lo menos a la temperatura de reacción.

8. Catalizador para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en el que R es hidrógeno o un resto hidrocarburo de 1-12 átomos de carbono, que está formado por el producto de reacción entre:

- (a) un componente sólido de catalizador ya descrito en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
- (b) un compuesto de alquil-aluminio y, opcionalmente,
- (c) un compuesto dador de electrones externo.

9. Proceso para la polimerización de olefinas realizado en presencia del catalizador de la reivindicación 8.