

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 011**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2009 E 09783122 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2331584**

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

30 Prioridad:

26.09.2008 EP 08165213

03.10.2008 US 195129 P

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

25.03.2013

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
VIA SOPERGA 14/A
20127 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**COLLINA, GIANNI;
FAIT, ANNA;
FUSCO, OFELIA;
MORINI, GIAMPIERO;
PEDRIALI, LORELLA;
SPOTO, ROSA y
VINCENZI, PAOLO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 399 011 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).

DESCRIPCION

Componentes catalíticos para la polimerización de olefinas.

La presente invención se refiere a los componentes catalizadores prepolimerizados para la polimerización de olefinas, en particular propileno, con unas propiedades químicas específicas y comprendiendo Mg, Ti y un dador de electrones seleccionado entre los ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos. Los componentes catalíticos de la invención son particularmente adecuados para emplear en los procesos de fase gaseosa para la polimerización de olefinas, en particular propileno.

El comportamiento de un reactor de fase gaseosa es ya bien conocido en la técnica. Cuando se opera correctamente con esta clase de técnica de polimerización, es capaz de dar polímeros dotados con buenas propiedades con un coste relativamente bajo de la inversión. En los reactores de fase gaseosa el rendimiento del reactor es proporcional a la cantidad de calor de polimerización que puede eliminarse del lecho fluidizado. El calor se intercambia por medio del gas de recirculación y en algunos procedimientos tiene lugar una condensación parcial y el líquido resultante se inyecta en el lecho del polímero. En este caso puede decirse que el procedimiento opera en un modo de condensación.

El rendimiento del reactor va aumentando generalmente hasta su máximo, aumentando la velocidad del flujo de la masa de gas hasta el valor permitido por la velocidad del gas de fluidización límite. Si se excede este límite, una parte importante de partículas del polímero es arrastrada por el gas de recirculación; como consecuencia, la tubería de recirculación del gas y las palas del ventilador, los intercambiadores de calor y la red de distribución, se obturan. Como consecuencia, el coste de mantenimiento resulta mayor, y el tiempo de fabricación más largo y la pérdida de producción están también implicados.

La velocidad de arrastre es una función directa del tamaño de partícula y de la densidad. Partículas más grandes y/o más densas permiten una velocidad del gas más alta de fluidización y por lo tanto con el fin de optimizar la velocidad del gas, la densidad del polímero debe mantenerse hasta el valor máximo permitido por el grado de aplicación final, mientras que debe evitarse la fracción polimérica pequeña.

Las fracciones poliméricas pequeñas llamadas fracciones finas, se generan cuando debido a la alta actividad durante los estadios iniciales de polimerización, el catalizador se fragmenta irregularmente. Es conocido por los expertos en la técnica, y descrito en muchas publicaciones como por ejemplo la patente EP-A- 541760, que con el fin de solucionar estos problemas, se aconseja emplear precursores del catalizador, los cuales están prepolimerizados en-línea, es decir, empleando una unidad de prepolimerización agregada en el set-up del proceso de forma que continuamente se prepolimeriza y se alimenta el catalizador prepolimerizado al primer reactor de polimerización. Debido a la prepolimerización, las partículas del catalizador se vuelven más grandes y también aumentan su resistencia de tal manera que la tendencia a romperse bajo las condiciones de polimerización, disminuye. Como consecuencia, el catalizador es capaz de producir partículas mayores de polímero y también la formación de las partes finas, se reduce. Aunque esta solución proporciona buenos resultados, es aplicable solamente a las plantas de polimerización provistas con la unidad de prepolimerización conectada al primer reactor de polimerización. De hecho, sería imposible o implicaría unos costes de inversión demasiado altos, la modificación de las plantas no provistas todavía con la unidad de prepolimerización. En consecuencia, aquellas plantas deberían ser alimentadas con un catalizador prepolimerizado proveniente de una unidad de prepolimerización por lotes separados. Sin embargo, los catalizadores prepolimerizados empleados después de un almacenamiento padecen generalmente de un problema de envejecimiento. La patente WO 99/48929 describe el empleo de un componente catalizador prepolimerizado caracterizado porque comprende un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, halógeno de un compuesto dador de electrones, el cual se prepolimeriza con etileno hasta un grado tal que la cantidad de prepolímero etileno es hasta de 100 g por gramo de dicho componente catalizador sólido. El dador de electrones puede ser seleccionado entre varios tipos de clases como por ejemplo los ésteres y los ésteres de ácidos aromáticos mono o dicarboxílicos (benzoatos, ftalatos). De acuerdo con este documento, la prepolimerización con etileno hace posible el reducir, o evitar totalmente, la pérdida de actividad de vida a los fenómenos de envejecimiento implicados con el almacenamiento del catalizador. Se dice en general, que el dador interno de electrones, de cualquier tipo, se emplea en el ratio molar con respecto al $MgCl_2$ desde 0,01 hasta 1, desde 0,05 hasta 0,5. No se asocia críticamente con el ratio molar Mg/Ti del catalizador. Teniendo en cuenta los ejemplos 1-2 y el ejemplo de comparación 3, que se refieren a los sistemas de catalizador basados en los ésteres de los ácidos ftálicos como dadores internos que son aquellos más ampliamente empleados comercialmente, puede verse que las actividades no son completamente satisfactorias.

Además, se ha observado que los bidones de almacenamiento que contienen una dispersión aceitosa del catalizador prepolimerizado, algunas veces es imposible descargarlos completamente dado que una cierta parte alícuota del catalizador se queda adherida bien a las paredes o bien al fondo del bidón. Esto por consiguiente hace más difícil el procedimiento de descarga, o el fallo parcial y ambos inconvenientes no son aceptables en la operación de una planta comercial.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que cuando el ratio molar Mg/Ti y el ratio molar dador interno/Mg se mantienen dentro de un margen estrecho y bien definido, es posible aumentar en gran manera la actividad del

catalizador prepolimerizado, particularmente en la polimerización en fase gaseosa de las olefinas, y minimizar al mínimo los problemas de descarga antes mencionados. En consecuencia, es objeto de la presente invención un componente catalizador prepolimerizado para la polimerización de olefinas, $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de 1 a 12 átomos de carbono, el cual comprende un componente catalizador sólido caracterizado porque comprende Mg, Ti, halógeno y un dador de electrones (ID) seleccionado de los ésteres alquílicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos en una cantidad tal que el ratio molar ID/Mg oscila desde 0,025 a 0,070, de preferencia desde 0,025 hasta 0,065, y el ratio molar Mg/Ti es mayor de 14, conteniendo dicho componente catalizador sólido una cantidad de polímero de etileno hasta 50 g por gramo de dicho componente catalizador sólido. De preferencia el ratio molar ID/Mg oscila desde 0,030 hasta 0,060, con mayor preferencia desde 0,030 hasta 0,055 y con mayor preferencia desde 0,035 hasta 0,050. En una versión preferida, el ratio molar Mg/Ti es mayor de 15. Especialmente, oscila desde 15 hasta 30.

De preferencia, la cantidad de polímero de etileno oscila de este 0,1 hasta 15 g, con mayor preferencia dicha cantidad oscila desde 0,5 hasta 5 g y en particular desde 0,5 hasta 3 g por gramo de componente catalizador sólido.

El componente catalizador sólido en su forma no prepolimerizada se caracteriza también por una porosidad,

medida por el método de mercurio, debida a los poros con un radio igual o inferior a $1 \mu\text{m}$, que oscila desde 0,45

cm^3/g hasta $1 \text{cm}^3/\text{g}$, de preferencia desde $0,5 \text{cm}^3/\text{g}$ hasta $0,9 \text{cm}^3/\text{g}$, y con la mayor preferencia desde 0,6 hasta $0,9 \text{cm}^3/\text{g}$.

El compuesto dador de electrones (ID) se selecciona de preferencia entre los ésteres alquílicos de 1 a 20 átomos de carbono de ácidos ftálicos, posiblemente substituidos. Particularmente preferidos son los ésteres alquílicos lineales o ramificados de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos específicos son: los dietil ftalatos, el di-n-propil ftalato, el di-n-butil ftalato, el di-n-pentil ftalato, el di-i-pentil ftalato, el bis(2-etilhexil) ftalato, el etil-isobutil ftalato, el etil-n-butil ftalato, el di-n-hexil ftalato, el di-isobutilftalato.

En el componente catalizador sólido de la invención, el Mg, Ti y los átomos de halógeno, derivan de preferencia de un compuesto de titanio que tiene por lo menos un enlace Ti - halógeno y un haluro de Mg. El haluro de magnesio es de preferencia el MgCl_2 en forma activa, el cual es ampliamente conocido en la literatura de patentes como soporte para los catalizadores Ziegler - Natta. Las patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.38 han sido las primeras en describir el empleo de estos compuestos en los catalizadores Ziegler-Natta. Es conocido a partir de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa empleados como soporte o co-soporte en los componentes de catalizadores para la polimerización de las olefinas se caracterizan por un espectro de rayos X en el cual la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo disminuye en intensidad y está reemplazada por un halo cuya máxima intensidad está desplazada hacia ángulos más pequeños en relación a los ángulos de la línea más intensa.

Los compuestos de titanio preferidos empleados en el componente catalizador de la presente invención están seleccionados entre los de fórmula $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{-yXy}$, en donde n es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y n, X es halógeno y R es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Entre ellos, el TiCl_4 y el TiCl_3 son los más preferidos.

La preparación del componente catalizador sólido puede efectuarse de acuerdo con diferentes métodos.

De acuerdo con un método preferido, el componente catalizador sólido puede ser preparado mediante la reacción de un compuesto de titanio de la fórmula descrita más arriba, de preferencia el TiCl_4 , con un cloruro de magnesio derivado de un aducto de fórmula MgCl_2pROH , en donde p es un número entre 0,1 y 6, de preferencia desde 2 hasta 3,5 y R es un radical hidrocarburo de 1 - 18 átomos de carbono, de preferencia, etilo. El aducto puede prepararse en forma esférica adecuada mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte no miscible con el aducto, operando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto ($100 - 130 \text{ }^\circ\text{C}$). A continuación, la emulsión se enfría rápidamente, con lo cual el aducto se solidifica en forma de partículas esféricas. El tamaño medio de partícula adecuado se obtiene mediante la modulación de la energía proporcionada al sistema por medio de tensiones de cizallamiento. Hablando en general, pueden obtenerse partículas más pequeñas aumentando la tensión de cizallamiento y por lo tanto la extensión de la agitación en la etapa de mezclado del aducto fundido MgCl_2 - alcohol, con el hidrocarburo inerte.

En función de la energía proporcionada al sistema, el tamaño medio de las partículas esféricas del aducto puede variar desde 5 hasta $100 \mu\text{m}$, mientras que lo más común es que varíen en el margen desde 10 hasta $90 \mu\text{m}$, en función de la aplicación deseada del catalizador final.

La distribución por el tamaño de las partículas (SPAN) del aducto es generalmente inferior a 1,5, calculada con la fórmula

$$\frac{P90 - P10}{P50}$$

$$P50$$

5 en donde, en una curva de distribución por el tamaño de las partículas determinada de acuerdo con el mismo método, P90 es el valor del diámetro de manera que el 90% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a este valor; P10 es el valor del diámetro de manera que el 10% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a este valor y P50 es el valor del diámetro de manera que el 50% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a este valor. El tamaño medio de partícula (APS) de las partículas del aducto, del componente catalizador no prepolimerizado, y del componente catalizador prepolimerizado y su distribución por el tamaño de partículas también, se determinan mediante el método descrito en el capítulo de caracterización el cual está basado en la difracción óptica.

10 La distribución por tamaños de las partículas puede ser inherentemente estrecha siguiendo el método de la patente WO 02/051544. Sin embargo, alternativamente a este método, o para estrechar más el SPAN, pueden eliminarse las fracciones más grandes y/o las fracciones más finas, por medios apropiados, como por ejemplo un tamizado mecánico y/o elutriación en una corriente fluida.

15 Las partículas de aducto pueden reaccionar directamente con el compuesto de Ti, ó pueden someterse previamente a una desalcoholación térmica controlada (80 -130 °C), de manera que se obtenga un aducto en el cual el número de moles de alcohol sea generalmente inferior a 3, de preferencia entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede efectuarse suspendiendo las partículas de aducto (desalcoholizado o como tal) en TiCl_4 frío (generalmente a 0 °C); la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5 - 2 horas. El tratamiento con TiCl_4 puede efectuarse una o más veces y de preferencia se efectúa por lo menos dos veces. El compuesto dador de electrones puede añadirse durante el tratamiento con TiCl_4 . Puede añadirse en el mismo tratamiento
20 juntamente con el TiCl_4 , ó separadamente en dos o más tratamientos. En cualquier caso, el dador debe emplearse en esta etapa en una cantidad tal con respecto al MgCl_2pROH , de modo que se obtenga un ratio ID/Mg que oscile desde 0,08 hasta 0,14, y con más preferencia desde 0,09 hasta 0,13.

25 Los componentes sólidos del catalizador obtenidos de acuerdo con el método anterior muestran un área de la superficie (medida mediante el método B.E.T.) generalmente entre 20 y 500 m^2/g y de preferencia entre 50 y 400 m^2/g , y una porosidad total (medida mediante el método B.E.T.) mayor de 0,2 cm^3/g , de preferencia entre 0,2 y 0,6 cm^3/g .

30 En los métodos de preparación mencionados más arriba, los ésteres de ácidos aromáticos dicarboxílicos, pueden añadirse como tales o, alternativamente, pueden obtenerse *in situ* empleando un precursor apropiado capaz de ser transformado en el compuesto dador de electrones deseado, por ejemplo mediante reacciones químicas conocidas, como por ejemplo, la esterificación y la transesterificación.

35 La prepolimerización se efectúa normalmente en presencia de un compuesto alquil - Al. El compuesto alquil - Al (B) se escoge de preferencia entre los compuestos de trialkilaluminio, como por ejemplo, el trietilaluminio, el triisobutilaluminio, el tri-n-butilaluminio, el tri-n-hexilaluminio, el tri-n-octilaluminio. Es posible también, emplear mezclas de trialkilaluminio con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio como por ejemplo el AlEt_2Cl y el $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$. El empleo del tri-n-octilaluminio es especialmente preferido.

40 Se ha descubierto que es particularmente ventajoso efectuar la prepolimerización empleando bajas cantidades del compuesto de alquil-Al. En particular, dicha cantidad debe ser tal que tenga un ratio en peso Al/catalizador que oscile desde 0,001 hasta 10, de preferencia desde 0,005 hasta 5 y con mayor preferencia, desde 0,01 hasta 2,5. Un dador externo seleccionado entre los compuestos de silicona, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos, cetonas y 1,3-diéteres de fórmula general (I), de los cuales se informó previamente que podían ser empleados. Sin embargo, se ha descubierto que es ventajoso, con el fin de mantener la actividad del catalizador para otras veces, efectuar la prepolimerización sin emplear un dador externo.

45 La prepolimerización puede efectuarse en fase líquida (dispersión o solución) o en fase gaseosa a temperaturas generalmente inferiores a 50 °C, de preferencia entre -20 y 40 °C y más preferentemente entre -10 y 30 °C. De preferencia, se efectúa en un diluyente líquido, en particular seleccionado entre los hidrocarburos líquidos. Entre los mismos, el pentano, el hexano y el heptano son los preferidos. El catalizador prepolimerizado de la invención se caracteriza además por una densidad aparente que oscila desde 0,30 hasta 0,45 $\text{gramos}/\text{cm}^3$, de preferencia desde 0,35 hasta 0,40 $\text{gramos}/\text{cm}^3$, medida como se ha descrito en la sección de caracterización. Se ha descubierto que el catalizador prepolimerizado de la invención, además de una muy alta actividad muestra también un comportamiento
50 mejorado en lo que se refiere a su manipulación, como se percibe por la muy pequeña cantidad de catalizador que

queda en el bidón después de descargar. Los catalizadores prepolimerizados, con una densidad aparente, se obtienen sometiendo los componentes sólidos del catalizador, con el ratio molar específico ID/Mg y Mg/Ti, pueden ser obtenidos operando en condiciones de prepolimerización cuidadosamente controladas en lo referente a la carga del reactor, la temperatura, la concentración de alquilaluminio y la velocidad de agitación. En particular, operando con una carga del reactor relativamente baja, una velocidad de agitación relativamente alta, una concentración de alquilaluminio y etileno baja con tiempos de reacción largos, se evita o minimiza la formación de partículas agregadas que disminuyen la densidad aparente. En particular, se prefiere alimentar la cantidad total de monómero que hay que prepolimerizar en un tiempo mayor de 8 horas, de preferencia mayor de 10 horas y específicamente mayor de 15 horas.

La extensión de la prepolimerización es tal que la cantidad de polímero de etileno es de hasta 50 gramos por gramo de componente catalizador sólido. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, el término prepolímero significa un polímero de etileno generado en una cantidad de hasta 50 gramos por gramo de componente catalizador sólido, de preferencia desde 0,1 hasta 15 g, con mayor preferencia dicha cantidad oscila desde 0,5 hasta 5 g y en particular desde 0,5 hasta 3 g por gramo de componente catalizador sólido.

La extensión de la prepolimerización puede ser fácilmente controlada por monitorización, de acuerdo con técnicas ya conocidas, de la cantidad de monómero que está siendo polimerizada. De acuerdo con la presente invención, el componente catalizador sólido debe prepolimerizarse con etileno pero también cantidades pequeñas de comonómeros de olefinas de 3 a 10 átomos de carbono pueden ser polimerizadas juntamente con dicho etileno aunque su cantidad en el polímero de etileno final debe ser inferior a un 15% en peso.

Debido a la prepolimerización, el tamaño medio final de partícula del componente catalizador prepolimerizado puede ser mayor que el del componente catalizador sólido no prepolimerizado del original, y preferiblemente oscila desde 15 hasta 150 μm , de preferencia desde 20 hasta 100 μm .

Las partículas de dichos componentes catalizadores en forma no prepolimerizada tienen de preferencia una morfología esférica lo cual significa que el ratio entre el diámetro máximo y mínimo es inferior a 1,5 y de preferencia inferior a 1,3.

Los componentes catalizadores sólidos prepolimerizados, de acuerdo con la presente invención se emplean en polimerización de olefinas por reacción de las mismas con compuestos organoaluminicos de acuerdo con métodos ya conocidos.

En particular, es un objeto de la presente invención un catalizador para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbílico de 1 a 12 átomos de carbono, el cual comprende el producto de la reacción entre:

(i) el componente catalizador sólido prepolimerizado descrito más arriba

(ii) un compuesto de alquilaluminio.

El compuesto de alquil-Al (ii) se escoge de preferencia entre los compuestos de trialquilaluminio, como por ejemplo el trietilaluminio, el triisobutilaluminio, el tri-n-butilaluminio, el tri-n-hexilaluminio, el tri-n-octilaluminio. Es posible también emplear los haluros de alquilaluminio, los hidruros de alquilaluminio o los sesquicloruros de alquilaluminio, como por ejemplo el AlEt_2Cl y el $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, posiblemente en mezcla con los trialquilaluminio antes citados.

Cuando en la polimerización del propileno, se emplea el sistema de catalizadores mencionado más arriba, puede emplearse este sistema en combinación con un dador externo (iii) con el fin de lograr altos valores de isotacticidad y la insolubilidad del xileno,

Los compuestos dadores de electrones externos adecuados incluyen los compuestos de silicona, los éteres, los ésteres, las aminas, los compuestos heterocíclicos, particularmente la 2, 2, 6,6-tetrametilpiperidina, las cetonas y los 1,3-diéteres de fórmula general (I) anteriormente citada.

La clase preferida de compuestos dadores externos son los compuestos de silicona de fórmula $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$, en donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma (a+b+c) es 4; R^5 , R^6 y R^7 son alquilo, cicloalquilo o radicales arilo con 1-18 átomos de carbono conteniendo opcionalmente heteroátomos. Son particularmente preferidos los compuestos de silicona en los cuales a es 1, b es 1, c es 2, por lo menos uno de R^5 y

R⁶ se selecciona entre alquilo ramificado, grupos cicloalquilo o arilo con 3-10 átomos de carbono conteniendo opcionalmente heteroátomos y R⁷ es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, en particular, metilo. Ejemplos preferidos de dichos compuestos de silicona son el metilciclohexildimetoxisilano, el difenildimetoxisilano, el metil-t-butildimetoxisilano, el dicitropentildimetoxisilano, el (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, el (2-etilpiperidinil)hexildimetoxisilano, el (3, 3, 3-trifluoro-n-propil) (2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, el metil(3, 3, 3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano. Además son preferidos también los compuestos de silicona en los cuales a es 0, c es 3, R⁶ es un alquilo ramificado o un grupo cicloalquilo, opcionalmente conteniendo heteroátomos, y R⁷ es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicona preferidos son el ciclohexiltrimetoxisilano, el t-butiltrimetoxisilano y el hexiltrimetoxisilano. El compuesto dador de electrones (iii) se emplea en una cantidad tal, de manera que se obtiene un ratio molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto dador de electrones (iii) desde 0,1 hasta 500, de preferencia desde 1 hasta 300 y con mayor preferencia desde 3 hasta 100.

Por lo tanto, constituye otro objeto de la presente invención un procedimiento para la (co)polimerización de olefinas CH₂ = CHR, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbólico de 1 a 12 átomos de carbono, efectuada en presencia de un catalizador que comprende el producto de reacción entre:

- (i) el componente catalizador sólido prepolimerizado descrito más arriba;
- (ii) un compuesto de alquilaluminio, y
- (iii) opcionalmente un compuesto dador de electrones (dador externo).

El procedimiento de polimerización puede ser efectuado de acuerdo con técnicas ya conocidas, por ejemplo la polimerización en dispersión, empleando como diluyente un disolvente hidrocarburo inerte, o la polimerización por lotes, empleando el monómero líquido (por ejemplo el propileno) como medio de reacción. Sin embargo, como se ha mencionado más arriba, se ha descubierto que es particularmente ventajoso el empleo de dichos sistemas catalizadores en procedimientos de polimerización en fase gaseosa en donde permiten la obtención de altos rendimientos juntamente con propiedades morfológicas valiosas que producen altos valores de la densidad aparente. También pueden ser aplicados diferentes estadios de polimerización secuencialmente, por ejemplo, preparando en primer lugar un homo o copolímero de propileno de relativamente alta cristalinidad en un estadio de fase líquida, y a continuación, en un subsiguiente estado de fase gaseosa, efectuado en presencia del producto que procede del primer estadio, puede producirse un copolímero de propileno de relativamente baja cristalinidad. Este tipo de productos se refiere también habitualmente a copolímeros heterofásicos de propileno.

El procedimiento o estadio en fase gaseosa puede efectuarse operando con uno o más reactores de lecho fluidizado o mecánicamente agitado. Típicamente, en estos reactores de lecho fluidizado, la fluidización se obtiene mediante una corriente de gas de fluidización cuya velocidad no es más alta que la velocidad de transporte. Como consecuencia, el lecho de partículas fluidizadas puede encontrarse en una zona más o menos confinada del reactor. También, dichos catalizadores pueden emplearse en dispositivos de polimerización en fase gaseosa que comprenden por lo menos dos zonas de polimerización interconectadas. Dicho proceso de polimerización se describe en la patente europea EP 782587.

Debe hacerse notar, que el empleo del catalizador prepolimerizado de la invención es particularmente ventajoso en reactores de lecho fluidizado que no están provistos de una sección de prepolimerización corriente arriba. A pesar de esto, permite obtener polímeros, en particular polímeros de propileno con densidades aparentes mayores de 0,43 g/cm³ juntamente con actividades de aproximadamente 20 kilos/gramo de componente catalizador sólido.

La polimerización se efectúa generalmente a una temperatura desde 40 hasta 120 °C, de preferencia desde 40 hasta 100 °C, y con más preferencia desde 50 hasta 90 °C. La polimerización se efectúa en fase gaseosa, la presión de trabajo es generalmente entre 0,5 y 5 MPa, de preferencia entre 1 y 4 MPa. En la polimerización por lotes la presión de trabajo es generalmente entre 1 y 8 MPa, de preferencia entre 1,5 y 5 MPa.

Se mencionan los siguientes ejemplos con el fin de ilustrar mejor la invención.

CARACTERIZACION

Determinación de X.I.

Se disolvieron 2,5 g de polímero en 250 ml de o-xileno con agitación a 135 °C durante 30 minutos, a continuación la solución se enfrió a 25 °C y después de 30 minutos el polímero insoluble se filtró. La solución resultante se evaporó en corriente de nitrógeno y el residuo se secó y se pesó para determinar el tanto por ciento de polímero soluble y a continuación, por diferencia se calculó el X.I. %.

5 Tamaño medio de partícula del aducto y catalizadores

Determinado mediante un método basado sobre el principio de la difracción óptica de la luz láser monocromática con el aparato "Malvern Instr. 2600". El tamaño medio se designa como P50.

Tamaño medio de partícula de los polímeros

10 Determinado mediante el empleo del agitador tamizador para el ensayo Tyler RX-29 modelo B, adquirible en Combustion Engineering Endecott, equipado con un juego de seis tamices, de acuerdo con la norma ASTM E-11-87, del número 5, 7, 10, 18, 35 y 200 respectivamente.

Determinación de la densidad aparente

15 Se introdujeron 100 g de aceite Winog 70 comercializado por Tudapetrol en una probeta graduada. Sucesivamente se introdujo una cantidad pesada (30-40 g) de muestra del catalizador prepolimerizado y se dejó sedimentar durante 24 horas. Después de este tiempo, se midió la altura del lecho de catalizador empaquetado y se determinó el volumen ocupado por un simple cálculo geométrico. La densidad aparente se obtiene dividiendo el peso de la muestra de catalizador por el volumen ocupado.

Ejemplos

Ejemplo 1

20 Preparación del componente sólido de catalizador

Se preparó una cantidad inicial de $MgCl_2 \cdot 2,8 C_2H_5OH$ microesferoidal de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 2 de la patente WO 98/44009 pero operando en una escala mayor y ajustando las condiciones de agitación de forma que se obtenga un aducto que tenga un tamaño medio de partícula de 25 μm . En una matraz redondo de 500 ml de cuatro bocas, purgado con nitrógeno, se introducen 250 ml de $TiCl_4$ a 0 °C, agitando, 15 g de aducto microesferoidal preparado como se ha descrito más arriba. El matraz se calentó a 40 °C y se añadió diisobutilftalato (DIBP) en una cantidad tal que el ratio DIBP/Mg fue de 0,111. La temperatura se aumentó a 100 °C y se mantuvo durante dos horas, a continuación se desconectó la agitación, se dejó que el producto sólido se depositara y el líquido sobrenadante se retiró mediante un sifón.

30 A continuación se repitió el tratamiento con $TiCl_4$ durante dos veces más, omitiendo el empleo de DIBP, a una temperatura de 120 °C. El sólido obtenido se lavó seis veces con hexano anhidro (6 x 100 ml) a 60 °C y, a continuación, se secó al vacío. Las características de los componentes del catalizador y los resultados del procedimiento de ensayo de la polimerización del propileno están dados en la tabla 1.

Preparación del catalizador prepolimerizado

35 En un reactor de acero inoxidable de 60 litros, se introducen 35 litros de hexano a una temperatura de 20 °C y, mientras se agita a aproximadamente a 80 rpm, se introducen 1500 g del catalizador esférico preparado como se ha descrito más arriba. Manteniendo constante la temperatura interna se introducen en el reactor (despacio) 24 g de tri-n-octil aluminio (TNOA) en hexano a temperatura ambiente. El etileno se introdujo cuidadosamente dentro del reactor a la misma temperatura con un flujo constante durante 18 horas. La polimerización se interrumpió cuando se estimó que se había alcanzado una teórica conversión de 1 g de polímero por gramo de catalizador. Después de 3 horas de lavar con hexano a $T = 20$ °C (50 g/litro), el catalizador prepolimerizado resultante se secó y se analizó. 40 Contenia 1,3 g de polietileno por gramo de catalizador sólido y su densidad aparente fué de 0,390 gramos/cm³.

Ejemplo comparativo 1

45 Se efectuó el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la diferencia de que se empleó una cantidad mayor de DIBP, alcanzando un ratio molar ID/Mg de 0,15. Las características del catalizador final están mostradas en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un catalizador prepolimerizado de acuerdo con el ejemplo 1 de la patente WO 99/48 929. Las características del catalizador final están mostradas en la tabla 1.

Polimerización del propileno en fase gaseosa

5 Procedimiento de prepolimerización para la preparación de copolímeros heterofásicos de propileno

10 Los copolímeros heterofásicos de propileno se obtuvieron en una planta piloto que comprendía dos reactores de fase gaseosa conectados en serie. La polimerización empezó alimentando por separado en un flujo continuo y constante el componente catalizador prepolimerizado en un flujo de propileno, el trietilaluminio (TEAL), el diciticlopentildimetoxisilano (DCPMS) como dador externo, el hidrógeno (empleado como regulador del peso molecular), y los monómeros en las cantidades y en las condiciones dadas en la tabla 2.

Las partículas de polímero que salen del segundo reactor se someten a un tratamiento con vapor, para eliminar los monómeros reactivos y las sustancias volátiles, y a continuación, se secan.

Tabla 1

Ejemplo	1	Comp. 1	Comp.2
DIBP/Mg	0,043	0,073	0,044
Mg/TI	15,8	12	12
Densidad aparente g/cm ³	0,390	0,285	0,292
% en peso residual después de la descarga	2	8	5

15 Tabla 2

Ejemplo nº		1		Compuesto 1		Compuesto 2	
		1 ^{er} reactor	2 ^o reactor	1 ^{er} reactor	2 ^o reactor	1 ^{er} reactor	2 ^o reactor
T	°C	75	70	75	70	75	70
P	Barg	24	16	24	16	24	16
Tiempo de residencia	Minutos	50	22	54	22	54	22
TEAL/DCPMS	Ratio Wt	8	---	8	---	8	---
TEAL/catalizador (neto)	Ratio Wt	5	---	5	---	5	---
C3 ⁻	% molar	94,1	52,7	95,2	53,2	95,6	54,5
H ₂ /C ₃ ⁻	Ratio molar	0,046	---	0,046	---	0,046	---
H ₂ /C ₂ ⁻	Ratio molar	---	0,13	---	0,12		0,13
C ₂ ⁻ /C ₂ ⁻ + C ₃ ⁻	Ratio molar	---	0,43	---	0,44		0,13
División	%	81	19	80	20	79	21
Recorrido	g/g	8600	10600	5900	7300	6500	7930

ES 2 399 011 T3

Xilenos solubles	Wt %	1,7	17	1,6	18	1,8	16
Densidad aparente	g/cm ³	0,452	0,445	0,444	0,45		0,43
C2 ⁻ total	%	---	10	---	10,9		10,7
XSIV			2,7		2,9		3
MFR	g/10'	13,1	10,2	15	7,6	14,2	8,5

REIVINDICACIONES

1. Componente catalizador prepolimerizado para la polimerización de olefinas, el cual comprende un componente catalizador sólido el cual comprende Mg, Ti y átomos de halógeno y un dador de electrones (ID) seleccionado entre los ésteres alquílicos de ácidos aromáticos dicarboxílicos, en una cantidad tal que el ratio molar ID/Mg oscila desde 0,025 hasta 0,070 y el ratio molar Mg/Ti es mayor de 14, conteniendo dicho componente catalizador prepolimerizado una cantidad de polímero de etileno hasta de 50 g por gramo de dicho componente catalizador sólido.
2. El componente catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ratio molar ID/Mg oscila desde 0,030 hasta 0,060.
3. El componente catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la cantidad de polímero de etileno oscila desde 0,1 hasta 15 g por gramo de componente catalizador sólido.
4. El componente catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1, el cual tiene una densidad aparente que oscila desde 0,30 hasta 0,45 g/cm³.
5. El componente catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el compuesto dador de electrones (ID) se selecciona entre los ésteres alquílicos de 1 a 20 átomos de carbono de los ácidos ftálicos.
6. El componente catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el Mg, Ti y átomos de halógeno derivan de un compuesto de titanio que tiene por lo menos un enlace Ti - halógeno y un haluro de Mg.
7. Un sistema catalizador para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 – 12 átomos de carbono, el cual comprende el producto de la reacción entre:
- (i) El componente catalizador sólido prepolimerizado de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones,
 - (ii) un compuesto de alquilaluminio, y opcionalmente
 - (iii) un compuesto dador de electrones externo.
8. Un procedimiento de fase gaseosa para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo de 1 – 12 átomos de carbono, efectuado en presencia del sistema catalítico de la reivindicación 7.