

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 101**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2006 E 06725065 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 1863856**

54 Título: **Procedimiento de obtención de (co)polímeros cristalinos de etileno**

30 Prioridad:

30.03.2005 EP 05102480
01.04.2005 US 667269 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.12.2013

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
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 2 435 101 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

Procedimiento de obtención de (co)polímeros cristalinos de etileno

5 La presente invención se refiere un proceso de obtención de (co)polímeros cristalinos de etileno, que consiste en polimerizar el etileno, opcionalmente mezclado con olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es un resto alquilo, cicloalquilo o arilo, que tiene 2-12 átomos de carbono, en presencia de un catalizador que contiene Ti, Mg, halógeno, grupos OR^I en una proporción específica. El proceso de la invención es idóneo para obtener en rendimientos elevados (co)polímeros de etileno que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares y presentan una buena distribución de comonómeros dentro y entre las cadenas del polímero. La distribución de pesos moleculares (MWD) es una característica importante de los polímeros de etileno porque afecta no solo el comportamiento reológico y por consiguiente la procesabilidad, sino también las propiedades mecánicas finales. En particular, en el caso del LLDPE, los polímeros que tienen una MWD estrecha son apropiados para la fabricación de láminas y para el moldeo por inyección, porque con ellos se minimizan los problemas de deformación y de contracción de los artículos fabricados. La amplitud de la distribución de los pesos moleculares en el caso de los polímeros de etileno se expresa en general como relación de fluidez de la masa fundida F/E, que es la relación entre los índices de fluidez de la masa fundida medido con un peso de 21,6 kg (índice de fluidez F) y el índice medido con un peso de 2,16 kg (índice de fluidez E). Las mediciones del índice de fluidez se llevan a cabo con arreglo a la norma ASTM D-1238 y a 190°C. En la solicitud de patente europea EP-A-553805 se describe un componente catalizador para la obtención de (co)polímeros de etileno de MWD estrecha. El catalizador, que contiene Ti, Mg, halógeno y grupos OR^I , se caracteriza por una proporción OR^I/Ti de por lo menos 0,5, por una porosidad (determinada con un porosímetro de mercurio) comprendida entre 0,35 y 0,7 y que además tiene una distribución específica de poros. Dicho catalizador se obtiene por un procedimiento bastante largo, que consiste en sintetizar un aducto de MgCl_2 -alcohol que tiene unos 3 moles de alcohol, que en primer lugar se desalcoholiza térmicamente para generar un contenido intermedio de alcohol y después se desalcoholiza químicamente de forma prácticamente total. El compuesto 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 las actividades de polimerización son bajas. En la patente US-4,220,554 se describe también un proceso de polimerización para sintetizar un homopolímero de etileno. Los catalizadores empleados se generan por reacción de un gran exceso de TiCl_4 con compuestos previos 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 del componente catalizador final no es satisfactoria y por ello el proceso descrito requiere una cantidad excesiva de regulador de peso molecular para poder producir en rendimientos satisfactorios polímeros de etileno que tienen un peso molecular relativamente bajo. Esto sería un inconveniente en el caso de tener que producir polímeros de etileno multimodales.

En el documento EP 301 894 se emplea un catalizador, que contiene Ti, Mg, halógeno grupos OR (R es un resto hidrocarburo alifático, aromático o cicloalifático), en el que la proporción molar Mg/Ti se sitúa entre 0,5 y 50 y la proporción OR^I/Ti se sitúa entre 1,5 y 5, para la obtención de copolímeros amorfos de etileno. Todos los ejemplos se refieren a la producción de copolímeros y terpolímeros amorfos, pero no se indica si son idóneos para la producción de polímeros cristalinos de etileno con distribución estrecha de pesos moleculares.

Por consiguiente sigue habiendo demanda de un componente catalizador apropiado para formar un sistema de catalizador que presente un buen equilibrio entre actividad de polimerización, capacidad para formar polímeros de etileno de MWD estrecha, buena respuesta al hidrógeno y actividad elevada.

La empresa solicitante ha encontrado de modo sorprendente un proceso que satisface las demandas recién indicadas y que consiste en el uso de ciertos componentes de catalizador, caracterizados por un patrón específico cuando se analizan por RMN en estado sólido (RMN-ES). En particular, dicho proceso de obtención de (co)polímeros cristalinos de etileno consiste en polimerizar el etileno solo o mezclado con olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un resto hidrocarburo de 1-12 átomos de carbono, en presencia de un sistema de catalizador formado por: (a) un componente catalizador sólido que contiene Ti, Mg, halógeno, grupos OR^I , dicho R^I es etilo, que tiene una proporción molar OR^I/Ti por lo menos de 0,5, una cantidad de titanio superior al 5% en peso, porcentaje referido al peso total de dicho componente catalizador sólido, y que presenta un patrón de RMN-ES registrado en las condiciones que se indican a continuación, en el que una o más señales (A) tienen un máximo en la región 60-75 (ppm) y una o más señales (B) tienen un máximo en la región 78-108, de modo que la proporción I^A/I^B , en la que I^A es la integral de señales que tienen el máximo en la región entre 60 y 75 ppm e I^B es la integral de señales que tienen el máximo en la región entre 78 y 108 ppm, es mayor que 0,8; y (b) un compuesto de alquil-aluminio como cocatalizador.

Con preferencia, la proporción I^A/I^B es mayor que 1 y con mayor preferencia se sitúa en el intervalo 1-5. En general, en correspondencia con las proporciones molares OR^I/Ti del intervalo 0,5-2, la actividad del componente catalizador es mayor en especial cuando la proporción I^A/I^B es mayor que 1,2. En general, para los valores de la proporción molar OR^I/Ti mayores que 2, se mejora la respuesta al hidrógeno en particular cuando la proporción I^A/I^B se sitúa entre 1 y 2.

En un aspecto preferido, la cantidad de titanio es con preferencia superior al 6 % en peso, porcentaje referido al peso total de dicho componente catalizador sólido.

La empresa solicitante ha encontrado además que los componentes catalizadores (a) a utilizar en el proceso de la invención, que contienen Ti, Mg, halógeno, grupos OR^I , en los que R^I es un grupo hidrocarburo C1-C12 que opcionalmente contiene heteroátomos, y por lo menos un 5% en peso de átomos Ti, pueden sintetizarse por reacción de un compuesto de titanio, que tenga por lo menos un enlace Ti-Cl, con compuestos previos de catalizadores 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, en condiciones tales que dicho producto tenga una proporción molar OR^I/Ti por lo menos de 0,5.

Además, dicha proporción molar OR^I/Ti será con preferencia superior a 1, con gran preferencia superior a 1,55 y en especial superior a 2.

Entre los compuestos de titanio, que contienen por lo menos un enlace Ti-halógeno, son preferidos los que tienen la fórmula $Ti(OR^I)_pCl_y$, en la que R^I tiene el significado definido previamente, p es la valencia del titanio e "y" es un número comprendido entre 1 y p. Son preferidos en especial los compuestos de titanio, en los que "y" es un número comprendido entre 2 y 4.

Entre los productos previos de síntesis de catalizadores son especialmente preferidos aquellos, en los que n se sitúa 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 catalizadores pueden generarse por una reacción de intercambio entre compuestos organometálicos de la fórmula Cl_mMgR_{2-m} , en la que m tiene un valor ya conocido en la técnica. Los compuestos organometálicos de la fórmula Cl_mMgR_{2-m} pueden obtenerse por reacción entre Mg metálico y un cloruro orgánico RCl , en el que R tiene el significado definido anteriormente, opcionalmente en presencia de promotores adecuados. Con preferencia, la formación de Cl_mMgR_{2-m} y el posterior intercambio con la fuente de OR^I se realiza 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. Habitualmente, una vez realizada una cantidad sustancial de sustitución con la fuente de OR, se precipitan los compuestos previos de síntesis de catalizadores y pueden aislarse fácilmente.

Tal como se ha mencionado antes, la reacción entre el compuesto de titanio, que tiene por lo menos un enlace Ti-Cl, y el compuesto previo de síntesis del catalizador debería realizarse en condiciones tales que el producto de la reacción tenga una proporción molar OR^I/Ti final por lo menos de 0,5 y con preferencia superior a 1. Los expertos en química orgánica saben perfectamente que hay diferentes métodos que permiten obtener los mismos resultados. Dado que el compuesto de titanio actúa como agente halogenante con respecto a su compuesto previo de síntesis, es posible en principio obtener la proporción final deseada empleando una cantidad molar limitada del compuesto de titanio o manteniendo unas condiciones que permitan reprimir la actividad halogenante.

Según una forma de ejecución preferida, el componente catalizador se obtiene por reacción del compuesto previo de síntesis del catalizador con un compuesto de titanio, con preferencia el $TiCl_4$, empleado en una cantidad tal que la proporción molar entre el compuesto de titanio y los grupos OR^I del compuesto previo de síntesis del catalizador sea 4 o menos. Dicha proporción molar será con preferencia menor que 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 entre 40 y 120°C. En lo tocante a la cantidad limitada del compuesto de titanio, con preferencia el $TiCl_4$, es preferible llevar a cabo la reacción en un medio inerte, que sea líquido por lo menos a la temperatura de reacción. El medio inerte preferido son 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. Puede utilizar una mezcla de dos o más de dichos hidrocarburos. Con la condición de que se cumpla que la proporción molar OR^I/Ti final sea por lo menos de 0,5, el medio de reacción puede contener también compuestos clorados que tengan una capacidad de cloración inferior a la del $TiCl_4$, como son el $SiCl_4$, $SnCl_4$ y similares.

Según una forma de ejecución preferida, el componente catalizador se obtiene por reacción del compuesto previo de síntesis del catalizador con un titanio compuesto, con preferencia el $TiCl_4$, empleado en una cantidad tal que la proporción molar entre el compuesto de titanio y los grupos OR^I del compuesto previo de síntesis del catalizador sea mayor que 4. La proporción molar puede ser mayor que 6 e incluso mayor que 10. En esta forma de ejecución, la temperatura de reacción se mantendrá por debajo de 100°C, con preferencia entre 20 y 80°C. Si se emplea un exceso suficiente del compuesto de titanio, con preferencia el $TiCl_4$, entonces podrá prescindirse del medio inerte líquido, ya que el compuesto de titanio actúa simultáneamente de agente halogenante y de medio de reacción. Sin embargo, si se desea, puede utilizarse también esta forma de ejecución un medio inerte líquido como los mencionados previamente.

Los componentes catalizadores sólidos de la presente invención se convierten en catalizadores de la polimerización de olefinas por reacción de los mismos con compuestos orgánicos de aluminio con arreglo a métodos conocidos.

En particular, es objeto de la presente invención un catalizador para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un resto hidrocarburo de 1-12 átomos de carbono, que es el producto de la reacción entre:

- (a) un componente catalizador sólido descrito previamente,
- 5 (b) un compuesto de alquil-aluminio y, opcionalmente,
- (c) un compuesto dador de electrones externo.

El compuesto de alquil-Al puede elegirse con preferencia entre los compuestos de trialquil-aluminio, por ejemplo trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. Pueden utilizarse también los haluros de alquilaluminio y en particular los cloruros de alquilaluminio, por ejemplo el cloruro de dietilaluminio (DEAC), cloruro de diisobutilaluminio, sesquicloruro de Al y el cloruro de dimetilaluminio (DMAC). Es posible también y en ciertos casos es preferido utilizar mezclas de trialquilaluminios y de haluros de alquilaluminio. Entre ellas son especialmente preferidas las mezclas de TEA y DEAC.

15 El compuesto dador de electrones externo puede ser igual o diferente del dador de electrones (ED) empleado en el componente catalizador sólido.

Los componentes (a)-(c) mencionados previamente pueden introducirse por separado en el reactor, en el que en las condiciones de polimerización podrán desplegar sus actividades.

20 El sistema de catalizador así formado puede utilizarse directamente para el proceso principal de polimerización o, como alternativa, puede prepolimerizarse con anterioridad. Normalmente se prefiere el paso de la prepolimerización cuando el proceso de polimerización principal se lleva a cabo en fase gaseosa. La prepolimerización puede llevarse a cabo con cualquiera de las olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es H o un resto hidrocarburo C1-C10. Es especialmente preferido en particular el prepolimerizar el etileno o mezclas del mismo con una o más α -olefinas, dichas mezclas contienen hasta un 20% molar de la α -olefina, formándose cantidades de polímero comprendidas entre 0,1 g por gramo de componente sólido y 1000 g por gramo de componente catalizador sólido. 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 en fase gaseosa. El paso de la prepolimerización puede realizarse "en línea" como parte de un proceso de polimerización continua o por separado en un proceso discontinuo por partidas (por lotes). Es especialmente preferida la prepolimerización por partidas 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 catalizador. Los ejemplos de procesos en fase gaseosa, en los que es posible utilizar los catalizadores de la invención se han descrito en los documentos en WO 92/21706, US-5,733,987 y WO 93/03078. Estos procesos consisten en un paso de precontacto de los componentes catalizadores, un paso de prepolimerización y un paso de polimerización en fase gaseosa en una serie de uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados 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:

- 40 (i) prepolimerizar una o más olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, 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 catalizador sólido (a); y
- (ii) polimerizar el etileno en fase gaseosa, o las mezclas de etileno con α -olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es un resto hidrocarburo que tiene 1-10 átomos de carbono, en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados mecánicamente, en presencia del producto procedente del paso (i).

45 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.

Tal como se ha mencionado antes, los catalizadores de la presente invención son apropiados para la obtención de polímeros cristalinos de etileno que tengan el equilibrio deseado entre la actividad de catalizador, respuesta al hidrógeno y la MWD adecuada. Es posible en particular obtener una distribución muy estrecha de pesos moleculares, que se caracteriza por una proporción F/E inferior a 35 y en algunos casos inferior a 30. Cuando se polimeriza el etileno con una cantidad menor de una α -olefina como comonomero, elegida entre propileno, buteno-1, hexeno-1 y octeno-1, entonces se obtiene un polietileno lineal de baja densidad, dicha densidad es inferior a 0,940 g/cm³ y de una cantidad excelente, que se indica por la proporción baja entre el peso de la fracción soluble en xileno y el peso del comonomero de la cadena. Además, el catalizador de la invención presenta además una respuesta muy buena al hidrógeno, es decir, la capacidad de producir polímeros de peso molecular bajo en función de un contenido determinado de regulador de pesos moleculares (normalmente el hidrógeno) dentro del sistema de polimerización. Esta característica es especialmente útil cuando los polímeros de distribución bimodal de pesos moleculares se obtienen por pasos de polimerización sucesivos. En este caso es conveniente tener un catalizador de una buena respuesta al hidrógeno porque los polímeros de peso molecular bajo se produce con una cantidad menor de regulador de PM y, como consecuencia, con una actividad más elevada.

Los ejemplos no limitadores de otros polímeros, que pueden obtenerse con el catalizador de la invención son los polietilenos de densidad muy baja y de densidad ultra baja (VLOPE y ULOPE, cuya densidad es inferior a 0,920 g/cm³ y a 0,880 g/cm³), que están formados por copolímeros de etileno con una o más α -olefinas que tienen de 3

a 12 átomos de carbono, que presentan un contenido molar de unidades derivadas de etileno superior al 80 %; los polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad superior a 0,940 g/cm³), formados por homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono. Los siguientes ejemplos se facilitan para describir la presente invención con mayor detalle y de una manera no limitante.

5

CARACTERIZACIÓN

Las propiedades se determinan con arreglo a los métodos siguientes.

- 10 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).

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

- 20 Contenido de comonomero

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

Densidad efectiva: ASTM-D 1505

25

Análisis térmico: las mediciones calorimétricas se realizan empleando un calorímetro de escaneo diferencial DSC de Perkin-Elmer. Este instrumento está calibrado con patrones de indio y estaño. La muestra pesada (5-10 mg), resultante de la determinación del índice de fluidez, se introduce en cubetas de aluminio que se sellan y se mantienen a temperatura constante de 5°C durante 3 minutos, se calientan a razón de 20°C/min hasta 200°C y se mantienen a esta temperatura durante un tiempo suficiente (5 minutos) para que las cristalitas se fundan por completo. A continuación se enfría a razón de 20°C/min hasta -20°C, suponiendo que la temperatura de pico es la temperatura de cristalización (T_c). Se deja en reposo a 0°C durante 5 minutos, se calienta la muestra a razón de 20°C/min hasta 200°C. En esta segunda operación de calentamiento, se supone que la temperatura de pico es la temperatura de fusión (T_m) y la superficie se toma como la entalpía total de fusión (ΔH).

35

Determinación del Mg, Ti: se realiza por espectroscopía de emisión de plasma asociado inductivamente (ICP).

Determinación de Cl: se efectúa por valoración potenciométrica.

- 40 Determinación de alcóxidos (en forma de ROH): por hidrólisis del catalizador y posterior análisis por cromatografía de gases.

- 45 Análisis RMN de estado sólido. Se registran los espectros RMN-C¹³ de estado sólido en un espectrómetro Bruker DPX-200 que trabaja a 50,32 MHz en el modo de transformadas de Fourier. La determinación de las muestras se realiza a temperatura ambiente en un rotor de ZrO₂ de 7 mm empleando una velocidad de giro de 4 KHz. Se acumulan los transitorios aplicando una técnica de rotación de ángulo mágico y polarización cruzada (cross polarization magic angle spinning, CP-MAS) con un retraso de reciclación de 5 s y un tiempo de contacto de 1 ms. Todos los ensayos RMN se realizan empleando un campo de desacoplado protónico de una magnitud suficiente para asegurar el desacoplado completo a lo largo de toda la amplitud espectral.

50

Los rotores se preparan en atmósfera de nitrógeno.

Se toma el polietileno cristalino en fase ortorrómbica como referencia externa a 32,85 ppm de tetrametilsilano (TMS).

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

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

Ejemplos

60

Se desoxigenan todos los disolventes, se secan sobre LiAlH₄ y se destilan en atmósfera de nitrógeno antes de utilizarse.

El TEA es el tris-etil-aluminio.

65

El TiBA es el tris-isobutil-aluminio.

Obtención general del compuesto previo de síntesis

La síntesis del compuesto previo se realiza del modo descrito en el ejemplo 1 del documento 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 y cuatro bocas, de 500 cm³, 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. A continuación se añaden con agitación a la misma temperatura 17 cm³ (0,154 moles) de TiCl₄. Se eleva la temperatura a 50°C en 1 h y se mantiene durante 2 horas. Entonces se interrumpe la agitación, se deja sedimentar al producto sólido durante 30 minutos y se separa el líquido sobrenadante por sifonado.

Se lava el sólido dos veces a 50°C con heptano anhidro (2 x 100 cm³) 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 2-9

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

Ejemplo 10

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

Ejemplo 11

En un matraz de 500 cm³ de fondo redondo y cuatro bocas, equipado con un agitador mecánico y purgado con nitrógeno, se introducen 220 cm³ de TiCl₄. Se ajusta la temperatura a 0°C y se introducen lentamente 15,3 g (127 mg.at. de Mg) de soporte sólido. Se eleva la temperatura a 40°C y se agita la mezcla durante 4 horas. Se interrumpe la agitación, se deja sedimentar el producto sólido y se separa el líquido sobrenadante por sifonado.

Se lava el sólido a 40°C dos veces con heptano anhidro (2 x 100 cm³) y a 25°C dos veces, se recupera, se seca con vacío y se analiza. Las características se recogen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se prepara un componente catalizador con arreglo a la descripción del ejemplo 2(a) de la patente US-4,220,554. Se emplea el catalizador para la polimerización de etileno con arreglo al procedimiento general de polimerización en las condiciones específicas que se indican en la tabla 1.

Ejemplos 12-14

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 11 cambiando la temperatura y el tiempo de tratamiento, tal como se indica en la tabla 1.

Ejemplos 15-26 y ejemplo comparativo 2

Polimerización de etileno: procedimiento general.

Se emplea un autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros, equipado con agitador, indicador de temperatura y de presión, tuberías para la introducción de hexano, etileno e hidrógeno, y se purifica con una corriente de 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 de TEA al 10 % en hexano en peso/vol. En un matraz de vidrio separado de 200 cm³ y fondo redondo se introducen sucesivamente 50 cm³ de hexano anhidro, 1 cm³ de una

solución de TEA al 10 % en hexano en peso/vol. y unos 0,010-0,025 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, se eleva la temperatura a 85°C y se añaden hidrógeno (con la presión parcial que se indica en la tabla 2) y etileno (presión parcial: 7,0 bares).

5 Con agitación continua se mantiene la presión total a 85°C durante 120 minutos por introducción de más cantidad de etileno. Al final se despresuriza el reactor y se baja la temperatura a 30°C. Se seca el polímero recuperado a 70°C en una corriente de nitrógeno.

10 La cantidad de polietileno recuperado y las características del polímero se recogen en la tabla 2.

Ejemplo 27-31

Copolimerización de etileno/ α -olefina: procedimiento general

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

En un matraz de vidrio de 100 cm³ y tres bocas se introducen por el orden siguiente: 50 cm³ de hexano anhidro, la solución de alquil-Al en hexano (que se indica en la tabla 3), opcionalmente el compuesto dador de electrones externo (tabla 3) y el catalizador sólido: 0,005-0,015 g (la cantidad indicada en la tabla 3). Se mezclan bien, se agitan a
25 temperatura ambiente durante 5 minutos y se introducen en el reactor por el vial de acero aplicando una sobrepresión de nitrógeno.

Con agitación continua se mantiene constante la presión total a 75°C durante 60 minutos por introducción de más cantidad de etileno. Al final se despresuriza el reactor y se baja la temperatura a 30°C. Se seca el polímero recuperado a 70°C con una corriente de nitrógeno y se pesa. El polímero tiene las características que se recogen en la
30 tabla 3.

Ejemplo 32

35 Con arreglo al procedimiento del ejemplo 1 y en las condiciones del ejemplo 3, se obtiene el componente catalizador sólido:

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.

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

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

En un matraz de vidrio de 100 cm³ y tres bocas se introducen por el orden siguiente: 20 cm³ de hexano anhidro, 8,4 mmoles de TiBA en forma de solución en hexano y 0,072 g del componente sólido recién descrito. Se mezclan bien, se agitan a temperatura ambiente durante 5 minutos y después se introducen en el reactor de preactivación que se mantiene en una corriente de propano. Se cierra el autoclave y se introducen en su interior a 40°C 100 g de propano. Se mantiene la mezcla en agitación a 50°C durante 30 minutos. A continuación se inyecta el catalizador activado en el reactor de fase gaseosa aplicando una sobrepresión de propano (aumento de 1 bar de la presión en el reactor de fase gaseosa). Se mantiene constante la presión final del reactor fluidizado a 80°C durante 120 minutos introduciendo en él una mezcla de 1-buteno al 7 % en peso en etileno.

Al final se despresuriza el reactor y se baja la temperatura a 30°C. Se seca el polímero recuperado a 70°C en una corriente de nitrógeno y se pesa. Se obtienen 1170 g de polímero que equivalen a una proporción de 16,2 kg/g de catalizador y tiene las características siguientes:

índice de fluidez E: 0,7 dg/min

índice de fluidez MFR (índice de fluidez F/índice de fluidez E): 32,3

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

5 fracción soluble en xileno: 3,7 % en peso

Tm: 120,5°C.

Tabla 1

ej.	obtención del catalizador				composición del catalizador				RMN-ES I _A /I _B
	disolvente	Ti/Mg m.r	temp. °C	tiempo H	Mg % en peso	Ti % en peso	EtOH % en peso	EtO/Ti m.r	
1	heptano	1,0	50	2	14,7	8,2	22,3	2,8	--
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	2,8	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	2,1	1,28
6	decano	0,7	120	2	13,8	11,1	10,9	1,0	1,11
7	tolueno	0,7	40	4	16,0	7,2	22,2	3,2	1,62
8	tolueno	1,0	70	4	16,9	6,8	18,2	2,8	1,53
9	tolueno	7,8	40	4	15,9	8,8	18,9	2,2	1,19
10	SiCl ₄	0,5	40	4	16,8	4,6	25,9	5,9	2,60
11	TiCl ₄	15,7	40	4	16,2	7,6	17,8	2,4	1,60
12	TiCl ₄	17,7	120	1/0,5/0,5	19,1	5,5	5,2	1,0	--
13	TiCl ₄	20,7	135	2	18,1	7,2	4,0	0,6	>55
14	TiCl ₄	31,3	90	4	17,2	7,4	12,4	1,7	1,35
comp.	TiCl ₄ /EB	10,2	120/120	2/2	21,6	3,2	3,0	1,0	--
-- no determinado									

10

Tabla 2

ej.	componente cat. sólido	condiciones polimerización		caracterización del polímero			
		H ₂ bares	polímero g	rendimiento kg/g _{cat}	MIE g/10'	MIF/MIP	MIF/MIE
15	1	4,00	630	36,8	17,8	--	--
16	2	3,0	480	25,7	3,60	9,9	28,9
17	4	3,00	605	27,5	14,6	--	28,8
18	5	4,00	580	48,3	16,5	11,4	35,2
19	6	3,00	400	20,7	2,5	10,3	30,9
20	8	3,00	540	27,4	11,60	10,2	30,0
21	9	3,00	510	26,0	11,10	10,2	31,8
22	10	3,00	610	29,8	4,40	9,8	27,3
23	11	3,00	537	51,6	19,20	9,9	29,2
24	12	4,00	550	26,4	10,40	10,9	32,5
25	13	3,00	484	32,0	1,8	10,6	32,5
26	14	3,00	410	38,6	18,80	9,9	29,3
comp.		4,00	168	8,5	1,6	9,8	30,7

Tabla 3

ej.	condiciones de polimerización					caracterización del polímero					
	componen- te cat. sólido	tipo de cocatali- zador	α-ole- fina C ₄ g	H ₂ bares	tiempo min.	polímero g	rendi- miento kg/g*h	MIE g/10'	C ₄ % peso	X.S % peso	Tm °C
27	3	TEA (1)	180	1,00	61	180	33,4	4,3	8,1	6,7	123,5
28	5	TEA/ DEAC/ THF (2)	150,0	1,00	21	202	38,5	2,8	7,8	5,6	121,6
29	7	TEA/ DEAC/ THF (2)	180,0	1,50	88	190	14,7	2,4	6,8	4,7	---
30	10	TEA (1)	180,0	0,50	120	168	16,8	0,5	4,8	3,0	124,8
31	11	TEA/ DEAC/	180,0	1,5	57	176	21	3,4	7,8	6,0	122,5

ES 2 435 101 T3

		THF (2)								
cond. polim. (1): propano 800 g; TEA 6,1 mmols; C ₂ H ₄ 7 bares; temper. 75°C.										
cond. polim. (2): propano 800 g; TEA 5,7 mmols; DEAC 2,7 mmols; THF 1,7 mmols; C ₂ H ₄ 7 bares; temper. 75°C.										

REIVINDICACIONES

1. Proceso de obtención de (co)polímeros cristalinos de etileno que consiste en polimerizar el etileno solo o mezclado con olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un resto hidrocarburo de 1-12 átomos de carbono, en presencia de un sistema de catalizador que consta de (a) un componente catalizador sólido que contiene Ti, Mg, halógeno, grupos OR^I , en los que R^I es etilo, que tiene una proporción molar OR^I/Ti por lo menos de 0,5, una cantidad de titanio superior al 5% en peso, porcentaje referido al peso total de dicho componente catalizador sólido, y que en el patrón RMN-ES, registrado en las condiciones establecidas en la descripción, presenta una o más señales (A) que tienen un máximo en la región de 60-75 (ppm) y una o más señales (B) que tienen un máximo en la región de 78-109 (ppm), de modo que la proporción I^A/I^B es mayor que 0,8, en la que I^A es la integral de las señales que tienen el máximo en la región comprendida entre 60 y 75 ppm e I^B es la integral de las señales que tienen el máximo en la región comprendida entre 78 y 108 ppm; y (b) como cocatalizador un compuesto de alquil-aluminio.
2. El proceso según la reivindicación 1, en el que la proporción I^A/I^B es mayor que 1.
3. El proceso según la reivindicación 1, en el que la proporción molar OR^I/Ti es mayor que 1.
4. El proceso según la reivindicación 1, en el que el componente catalizador sólido (a) se obtiene por reacción de un compuesto de titanio que tiene por lo menos un enlace Ti-Cl con un compuesto previo de síntesis de catalizador de la fórmula $\text{MgCl}_n(\text{OR}^I)_{2-n}$, en la que n es un número de 0,5 a 1,5 y R^I es etilo.
5. El proceso según la reivindicación 4, en el que el compuesto de titanio se elige entre aquellos que tienen la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^I)_{p-y}\text{Cl}_y$, en la que R^I es etilo, p es la valencia del titanio e "y" es un número comprendido entre 1 y p.
6. El proceso según la reivindicación 4, en el que el componente catalizador sólido (a) se obtiene por reacción del compuesto previo de síntesis del catalizador con un compuesto de titanio, empleado en una cantidad tal que la proporción molar entre el compuesto de titanio y los grupos OR^I del compuesto previo de síntesis del catalizador sea 4 o menos.
7. El proceso según la reivindicación 4, en el que el componente catalizador sólido (a) se obtiene por reacción del compuesto previo de síntesis del catalizador con un compuesto de titanio, empleado en una cantidad tal que la proporción molar entre el compuesto de titanio y los grupos OR^I del compuesto previo de síntesis del catalizador sea mayor que 4 y la temperatura de reacción es inferior a 100°C.
8. Proceso de obtención de (co)polímeros cristalinos de etileno según la reivindicación 1 que consiste en llevar a cabo una polimerización en suspensión del etileno solo o mezclado con olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un resto hidrocarburo de 1-12 átomos de carbono, en un medio inerte.