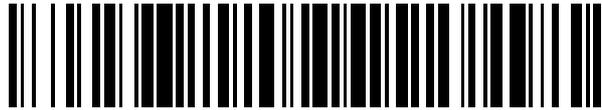


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 900**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2006 E 06723041 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.05.2014 EP 1856163**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de (co)polímeros de etileno**

30 Prioridad:

16.02.2005 DE 102005007186

15.03.2005 US 662222 P

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

25.08.2014

73 Titular/es:

BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)

BRÜHLER STRASSE 60

50389 WESSELING, DE

72 Inventor/es:

GUNDERT, FRIEDHELM;

SCHMITT, MARIA y

SCHNEIDER, MARTIN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 487 900 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 para la preparación de (co)polímeros de etileno

5 La presente invención, se refiere a un procedimiento para la (co)polimerización de 1-olefina, para formar polímero en polvo, en presencia de sistemas de catalizadores del tipo Ziegler – Natta, el cual comprende un componente A, el cual se obtiene mediante la reacción del alcóxido de magnesio con un compuesto de titanio y con un tratamiento posterior del producto de reacción y compuesto organometálico de los grupos I – III, de la Tabla Periódica de los Elementos, como componente B.

10 Los procedimientos para la preparación de poliolefinas, por mediación de catalizadores formados mediante la reacción de alcóxidos de magnesio, con haluros de metales de transición, so ya conocidos (véase a dicho efecto el documento de patente alemana DE – B 1 795 197). En este caso, es recomendable una temperatura correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0 °C hasta los 200 °C, para la reacción, pero, la temperatura superior límite, debería seleccionarse de tal forma que no se formen productos de descomposición. Se dice que, las ventajas, no son únicamente las consistentes en la alta actividad de los catalizadores de polimerización, sino, también, de una forma particular, la consistente en la posibilidad de preparar homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno – α -olefina, las cuales tienen una estrecha distribución del peso molecular.

20 El documento de solicitud de patente europea EP – A – 068 257, da a conocer un procedimiento para la preparación de catalizadores del tipo Ziegler – Natta, los cuales se obtienen a partir del producto de reacción del alcóxido de magnesio con tetracloruro de titanio, como componente A, y un compuesto organometálico, como componente B. Para preparar el componente A, se procede a hacer reaccionar el alcóxido magnésico, con tetracloruro de titanio, en una primera etapa, de reacción, a unas temperaturas correspondientes a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 50 °C a los 100 °C. Se procede, a continuación, a someter al producto de reacción, a un post-tratamiento térmico, en una segunda etapa de reacción, a una elevada temperatura, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 110 °C a los 200 °C, hasta que no acontezca ninguna eliminación adicional de cloruro de alquilo. Los polímeros que se han preparado mediante la utilización de estos catalizadores, tienen una amplia distribución del peso molecular.

30 El documento de solicitud de patente europea EP – A – 401 776, da a conocer un procedimiento para la preparación de catalizadores del tipo Ziegler – Natta, en el cual, en primer lugar, se procede a lavar el producto de reacción del alcóxido de magnesio y tetracloruro de titanio, durante un gran número de veces y, a continuación, se le aplica un post-tratamiento térmico, durante un transcurso de tiempo de 18 horas. Estos catalizadores, proporciona así mismo, también, un polímeros que tienen una amplia distribución del peso molecular.

35 Los procedimientos conocidos, requieren un gran consumo de tiempo, y también, grandes cantidades de energía, circunstancia ésta, la cual, bajo la presión de los escasos recursos, conduce a unas desventajas, en cuanto a lo referente al ámbito competitivo, y a unos productos finales que son más caros. De una forma adicional, los catalizadores conocidos, tienen todavía algo que desear, en cuanto a lo referente a sus actividades de polimerización.

40 Un objetivo de la presente invención, era el de encontrar un procedimiento sencillo, para la preparación de catalizadores del tipo Ziegler, el cual hiciera posible el proceder a preparar polímeros, con unos altos rendimientos productivos. Estos polímeros, deberían tener de una distribución media, a una amplia distribución de la masa molar (molecular), expresada como M_w / M_n , correspondiente a un valor que sea superior a 6,9, incluso en un proceso de polimerización de etapa individual. Esta propiedad, convierte a estos catalizadores en apropiados para la preparación de los productos polímeros, los cuales tengan un excelente equilibrio entre el comportamiento en procesado, y las propiedades finales, en un proceso de etapa individual o de múltiples etapas. Como ejemplo que puede ser mencionado, cabe citar la preparación de material polímero, el cual pueda ser procesado mediante soplado de película, con una buena estabilidad comparativa, para proporcionar películas o films, los cuales tengan unas propiedades mecánicas particularmente buenas, como, por ejemplo, la correspondiente al valor del impacto por caída del dardo, en concordancia con la norma ASTM D 1709.

50 Este objetivo, se logra mediante un procedimiento, en el cual, el componente A, se forma permitiendo el hecho de que, el alcóxido de magnesio, reaccione con un compuesto de metal de transición, de una forma particular, con compuesto de titanio., en un medio de suspensión y, a continuación, procediendo a someter el producto de reacción, sin etapas intermediarias adicionales, a un tratamiento térmico, posterior, durante un período de tiempo de más de 60 minutos.

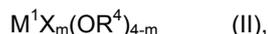
60 La presente invención, proporciona, de una forma correspondientemente en concordancia, un polímero de olefina, mediante la (co)polimerización de etileno o de etileno con un porcentaje de hasta un 10 %, en peso, en base a la cantidad total de monómeros, de una 1-olefina de la fórmula $R-CH=CH_2$, en donde, R, es un radical alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada, el cual tiene de 1 a 12 átomos de carbono, en suspensión, en solución, o en la fase de gas, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde

los 20 °C hasta los 120 °C, y a una presión correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,2 MPa a los 6,0 MPa, en presencia de un catalizador, que comprende el producto de reacción de un alcóxido de magnesio, con un compuesto de titanio tetravalente, en donde, un alcóxido de magnesio de la fórmula I



en donde, R^1 y R^2 , son idénticas, y son, cada una de ellas, radicales alquilo no ramificados o ramificados, los cuales tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o un radical $(\text{CH}_2)_n\text{OR}^3$, en donde, R^3 , es un radical alquilo, el cual tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 6,

10 se carga, inicialmente en un medio de suspensión, y se hace reaccionar con un compuesto de metal de transición tetravalente de la fórmula II



en donde, M^1 , es titanio, zirconio o hafnio, R^4 , es un radical alquilo, el cual tiene de 1 a 9 átomos de carbono y, X, es un átomo de halógeno, y m, es un número entero de cero a 4, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 20 °C hasta los 140 °C y, el producto de reacción, se somete, a continuación, a un tratamiento posterior, térmicamente, (post-tratamiento térmico) a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 100 °C hasta los 140 °C, durante un transcurso de tiempo que va desde los 20 minutos hasta los 180 minutos.

La preparación del componente catalizador mezclado, a ser utilizado en concordancia con la presente invención, se lleva a cabo, mediante la utilización de un alcóxido de la fórmula (I)



En esta fórmula, R^1 y R^2 , son idénticas o diferentes, y son, cada una de ellas, un radical alquilo, no ramificado o ramificado, el cual, de una forma preferible, tiene de 2 a 10 átomos de carbono, o un radical $-(\text{CH}_2)_n\text{OR}^6$, en donde, R^6 , es un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, siendo ésta, de una forma preferible, un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, y en donde, n, es un número entero de 2 a 6.

Los ejemplos de tales tipos de alcóxidos de magnesio, son :

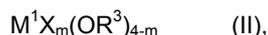
35 dimetóxido de magnesio,
dietóxido de magnesio,
di-i-propóxido de magnesio,
di-n-propóxido de magnesio,
di-n-butóxido de magnesio,
40 metóxido etóxido de magnesio,
etóxido n-propóxido de magnesio,
di(2-metil-1-pentóxido) de magnesio,
di(2-metil-1-hexóxido) de magnesio,
di(2-metil-1-heptóxido) de magnesio,
45 di(2-etil-1-pentóxido)de magnesio,
di(2-etil-1-hexóxido) de magnesio,
di(2-etil-1-heptóxido) de magnesio,
di(2-propil-1-heptóxido) de magnesio,
di(2-metoxi-1-etóxido) de magnesio,
di(3-metoxi-1-propóxido) de magnesio,
50 di(4-metoxi-1-butóxido) de magnesio,
di(6-metoxi-1-hexóxido) de magnesio,
di(2-etoxi-1-etóxido) de magnesio,
di(3-etoxi-1-propóxido) de magnesio,
di(4-etoxi-1-butóxido) de magnesio,
55 di(6-etoxi-1-hexóxido) de magnesio,
dipentóxido de magnesio,
dihexóxido de magnesio.

60 Se da preferencia al uso de los alcóxidos de magnesio simples, tales como los consistentes en el dietóxido de magnesio, el di-n-propóxido de magnesio, y el di-i-butóxido de magnesio.

El alcóxido de magnesio, se utiliza como una suspensión o como una dispersión de gel.

65 El alcóxido de magnesio, se hace reaccionar, en primer lugar, con un compuesto de metal de transición de la fórmula II

ES 2 487 900 T3



en donde, M^1 , es titanio, zirconio o hafnio, siendo, de una forma preferible, titanio o circonio, R^3 , es un radical alquilo, el cual tiene de 1 a 9 átomos de carbono, teniendo, de una forma preferible, de 1 a 4 átomos de carbono y, X, es un átomo de halógeno, siendo éste, de una forma preferible, cloro, y m, es un número entero de cero a 4, siendo éste, de una forma preferible, un número entero de 2 a 4.

Los ejemplos que pueden mencionarse, son los siguientes :

TiCl₄, TiCl₃(OC₂H₅), TiCl₂(OC₂H₅)₂, TiCl(OC₂H₅)₃, Ti(OC₂H₅)₄, TiCl₃(OC₃H₇), TiCl₂(OC₃H₇)₂, TiCl(OC₃H₇)₃, Ti(OC₃H₇)₄, TiCl₃(OC₄H₉), TiCl₂(OC₄H₉)₂, TiCl(OC₄H₉)₃, Ti(OC₄H₉)₄, TiCl₃(OC₆H₁₃), TiCl₂(OC₆H₁₃)₂, TiCl(OC₆H₁₃)₃, Ti(OC₆H₁₃)₄, Ti(OC₉H₁₉)₄, TiBr₄, TiBr₃(OR₃), TiBr₂(OR₃)₂, TiBr(OR₃)₃, TiI₄, TiI₃(OR₃), TiI₂(OR₃)₂, TiI(OR₃)₃, ZrCl₄, ZrBr₄, ZrI₄, Zr(OC₂H₅)₄, Zr(OC₃H₇)₄, Zr(OC₄H₉)₄, ZrCl₂(OC₃H₇)₂; otorgándose una preferencia, a la utilización de TiCl₄, ZrCl₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(OC₃H₇)₄, Zr(OC₃H₇)₄, Ti(OC₄H₉)₄ and Zr(OC₄H₉)₄. Se da una preferencia particular, al TiCl₄.

La reacción del alcóxido de magnesio con el compuesto de metal de transición tetravalente, se lleva a cabo, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 20 °C hasta los 140 °C y, siendo ésta, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 60 °C hasta los 90 °C, durante un transcurso de tiempo que va desde 1 hora hasta 20 horas.

El medio inerte de suspensión apropiado para las reacciones anteriormente mencionadas, arriba, incluye a los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, tales como los consistentes en el butano, el pentano, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el isooctano, y también, a los hidrocarburos aromáticos, tales como los consistentes en benceno y el xileno. El espíritu de petróleo y las fracciones de gasóleo (diesel) hidrogenadas, las cuales se han liberado de hidrógeno, de una forma cuidadosa, y los compuestos del azufre y la humedad, pueden también utilizarse.

El alcóxido de magnesio y el compuesto de metal de transición tetravalente (M^1), se hacen reaccionar, en un factor de relación molar de Mg : M^1 , correspondiente a un valor de 1 : 0,05 – 10, siendo éste, de una forma preferible, de 1 : 0,1 – 3,5.

A continuación de la reacción, la suspensión del sólido, se agita, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 100 °C hasta los 140 °C, durante un transcurso de tiempo que va desde los 20 minutos hasta los 180 minutos, de una forma preferible, durante un transcurso de tiempo que va desde los 30 minutos hasta los 90 minutos y, a continuación, éste se lava, hasta que el licor madre sobrenadante, tenga unas concentraciones de Cl y Ti (Zr, Hf) correspondientes a un valor inferior a 10 mmol / l.

Como componente catalizador B, se utiliza un trialquilaluminio, el cual tenga de 1 a 6 átomos de carbono, en el radical alquilo, tal como, por ejemplo, el trialquilaluminio, el triisobutilaluminio, el triisohexilaluminio, o el producto de reacción de un hidruro de trialquilaluminio o de dialquilaluminio, con isopreno, conocidos como isoprenilaluminio. Se le da preferencia, al trietilaluminio y al triisobutilaluminio.

El proceso de mezclado del componente A y el componente B, puede llevarse a cabo en un recipiente agitado, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los -30 °C hasta los 150 °C, previamente a la polimerización. Es también posible, el hecho de proceder a combinar los dos componentes, de una forma directa, en el recipiente de polimerización, a una temperatura de polimerización correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 20 °C hasta los 200 °C. No obstante, la adición del componente B, puede también llevarse a cabo en dos etapas, procediendo a preactivar el componente A, con una parte del componente B, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los -30 °C hasta los 150 °C, previamente a la reacción de polimerización, y añadir el resto del componente B, en el reactor de polimerización, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 20 °C hasta los 200 °C.

Es también posible, el proceder, en primer lugar, a prepolimerizar el sistema catalizador, con α -olefinas, de una forma preferible, 1-alquenos C₂-C₁₀, lineales y, de una forma particular, etileno o propileno y, a continuación, utilizar el sódico catalizador polimerizado, en la polimerización efectiva. El factor de relación de masas, del sólido catalizador utilizado en la prepolimerización, con respecto al monómero polimerizado en éste es, de una forma usual, el correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van de 1 : 0,1 a 1 : 20.

Es también posible, el proceder a aislar el catalizador, en la forma no prepolimerizada, o en la forma prepolimerizada, y almacenarlo, como un sólido, y volverlo o suspender, en un uso posterior.

La polimerización, se lleva a cabo en uno o más etapas, de una forma preferible, como una polimerización en suspensión, en un medio de suspensión, inerte. Los medios de suspensión, inertes, son los mismos disolventes orgánicos que se han descrito para la preparación de componente catalizador A. No obstante, es también posible la polimerización en fase de gas.

La temperatura de polimerización, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 20 °C hasta los 20 °C y, siendo ésta, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 70 °C hasta los 90 °C, y la presión, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,2 MPa, hasta los 6,0 MPa, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,4 MPa, hasta los 2,0 MPa.

Si la reacción se lleva a cabo en dos etapas, entonces, el factor de relación de las poliolefinas, de diferente masa molar, en las etapas 1 y 2, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 30 : 70 hasta 70 : 30.

El sistema catalizador utilizado en concordancia con la presente invención, se emplea para polimerizar el etileno ó el etileno con un porcentaje de hasta un 10 %, en peso, en base a la cantidad total de monómeros, de una 1-olefina de la fórmula $R^7-H=CH_2$, en donde, R^7 , es un radical alquilo, de cadena lineal o de cadena ramificada, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, de una forma preferible, de 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de éstos, son el propileno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 1-hexeno, y el 1-octeno, el 4-metil-1-penteno. Se da preferencia, a la utilización del propileno, del 1-buteno y del 1-hexeno. El comonómero, de una forma preferible, se introduce en la segunda etapa, en el cual, se forma un polímero que tiene la más alta masa molar.

El polímero total, después de la segunda etapa, se separa del medio de dispersión, y éste se seca, de una forma conocida.

Las características del componente catalizador A, son las consistentes en un reducido requerimiento de tiempo, en comparación con el correspondiente al arte de la técnica anterior, y un consumo de energía, significativamente reducido. De una forma adicional, y de una forma sorprendente, se encuentra un incremento adicional en la actividad, a un alto nivel. Este hecho, resultó particularmente sorprendente, debido al hecho de que, los catalizadores del tipo Ziegler que se conocen, son en sí mismo conocidos, por una alta actividad de polimerización.

La distribución del tamaño de partículas del polímero, es muy uniforme.

La masa molar de las poliolefinas, se regula, de una forma eficiente, por mediación del hidrógeno, en presencia del catalizador utilizado en concordancia con la presente invención.

La presente invención, se ilustra, para una persona experta en el arte especializado de la técnica, por mediación de los ejemplos que se describen abajo, a continuación.

Los resultados, para la composición elemental de los catalizadores que se encuentran descritos y que se reportan en los ejemplos, se obtuvieron mediante los siguientes métodos analíticos:

Ti: fotométricamente, vía el complejo de peróxido
Mg, Cl: titrimétricamente, mediante los procedimientos de costumbre

Las propiedades de los productos, correspondientes a los polímeros en polvo, los cuales se reportan en las tablas, se determinaron mediante los siguientes métodos:

MFR_{5/190} : tasa de flujo de la masa (fundida) (índice de fluidez), en concordancia con la norma ISO 1133, carga nominal = 5 kg, y temperatura del test de ensayo = 190 °C.

FRR_{21,6/5} : factor de relación de los índices de fluidez ; cociente entre MFR_{21,6/5} y MFR_{5/190}

VN (número de viscosidad) : en concordancia con la norma DIN EN ISO 1628 - 3

Densidad aparente : en concordancia con la norma DIN EN ISO 60

d₅₀ (tamaño medio de partícula) : en concordancia con las normas DIN 53477 y DIN 66144

M_w/ M_n (polidispersidad): medida de la anchura de la distribución de la masa molar.

(M_w = media referida a peso, M_n = media numérica), determinado mediante procedimiento de GPC, en concordancia con la norma DIN 55672. Las mediciones, se llevaron a cabo a una temperatura de 135 °C, mediante la utilización de triclorobenceno, como disolvente.

Ejemplo 1 (en concordancia con la invención)

a) Preparación del componente catalizador A :

En un matraz de cuatro bocas, de 1 dm³ de capacidad, provisto de condensador de reflujo, de agitador y de inertación mediante gas inerte (Ar), se procedió a suspender 57 g (0,5 mol) de Mg(OC₂H₅)₂, en 0,5 dm³ de gasóleo, con un punto de ebullición correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C (fracción de petróleo hidrogenado). Se procedió, a continuación, a añadir, mediante procedimiento de goteo, 237 g (1,25 mol) de TiCl₄, a una temperatura de 85 °C, durante un transcurso de tiempo de 5 horas. Después de un transcurso de tiempo de 0,5 horas, post-reacción, la suspensión, se calentó, a una temperatura de 135 °C, durante un transcurso de tiempo de 1 hora. A continuación, se procedió a enfriarla, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 60 °C – 70 °C y, después de que el sólido, se hubo precipitado, se procedió a recoger la fase del sobrenadante, líquida (licor madre). A continuación, se volvió a suspender el sólido, en gasóleo fresco (fracción de petróleo hidrogenado, con un punto de ebullición correspondiente a un rango de valores comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C) y, después de un tiempo de agitación de 15 minutos, y la subsiguiente precipitación completa, del sólido, se volvió a recoger la fase líquida del sobrenadante. Se procedió a repetir este procedimiento de lavado, hasta que la concentración de titanio del licor madre, fuese entonces inferior a un valor de 10 mmol / dm³.

La suspensión, se enfrió a la temperatura ambiente. El factor de relación molar del sólido (= componente catalizador A) era :

$$\text{Mg} : \text{Ti} : \text{Cl} \approx 1 : 0,26 : 2,32.$$

b) Polimerización del etileno en suspensión :

Se procedió a emplazar 800 cm³ de gasóleo (fracción de petróleo hidrogenado, con un punto de ebullición correspondiente a un rango de valores comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C, en un reactor de 1,5 dm³. A continuación, se procedió a calentar el reactor, a una temperatura de 85°C y, bajo la acción de una inertación de nitrógeno, se introdujeron, en su interior, 2 mmol de trietilaluminio, como cocatalizador (componente catalizador B), y a continuación, el componente catalizador A, preparado de la forma que se describe en Ejemplo 1 a, en una cantidad correspondiente a 0,05 mmol de titanio, como una suspensión diluida con gasóleo. A continuación, se procedió a presurizar el reactor, con un 3,15 bar de hidrógeno y 3,85 bar de etileno. La presión total de bar, se mantuvo, durante el tiempo de reacción de 2 horas, procediendo a reemplazar el etileno que se había consumido. La polimerización, se paró, procediendo a cortar el suministro de alimentación de etileno, y evacuando los gases. El polímero en polvo, se separó, de medio de dispersión, mediante proceso de filtrado y de secado.

Los resultados de la polimerización, se muestran más abajo, a continuación, en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (en concordancia con la invención)

La preparación del componente catalizador A, se llevó a cabo, de la forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la mezcla, se calentó a un temperatura de 120°C, durante un transcurso de tiempo de 1 hora, después de la adición del TiCl₄.

Después de haberse completado el lavado, la suspensión, se enfrió a la temperatura ambiente. El factor de relación molar del sólido (= componente catalizador A) era el siguiente : Mg : Ti : Cl ≈ 1 : 0,18 : 2,29.

La polimerización de etileno en suspensión, se llevó a cabo de la forma que se describe en el Ejemplo 1b). Los resultados de la polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 1.

Ejemplo 3 (en concordancia con la invención)

a) Preparación del componente catalizador A :

En un matraz de cuatro bocas, de 1 dm³ de capacidad, provisto de condensador de reflujo, de agitador y de inertación mediante gas inerte (Ar), se procedió a suspender 57 g (0,5 mol) de Mg(OC₂H₅)₂, en 0,5 dm³ de gasóleo, con un punto de ebullición correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C (fracción de petróleo hidrogenado). Se procedió, a continuación, a añadir, mediante procedimiento de goteo, 190 g (1 mol) de TiCl₄, a una temperatura de 85 °C, durante un transcurso de tiempo de 5 horas. Después de un transcurso de tiempo de 0,5 horas, post-reacción, la suspensión, se calentó, a una temperatura de 120 °C, durante un transcurso de tiempo de 1 hora. A continuación, se procedió a enfriarla, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 60 °C – 70 °C y, después de que el sólido, se hubo precipitado, se procedió a recoger la fase del sobrenadante, líquida (licor madre). A continuación, se volvió a suspender el sólido, en gasóleo fresco (fracción de petróleo hidrogenado, con un punto de ebullición correspondiente a un rango de valores comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C) y, después de un tiempo de agitación de 15 minutos, y la subsiguiente precipitación completa, del sólido, se volvió a recoger la fase líquida del sobrenadante. Se procedió a repetir este procedimiento de lavado, hasta que la concentración de titanio del licor madre, fuese entonces inferior a un valor de 10 mmol / dm³.

Después de que se hubo concluido la etapa de lavado, se procedió a enfriar la suspensión, a la temperatura ambiente. El factor de relación molar del sólido era el siguiente :

5 Mg : Ti : Cl \approx 1 : 0,14 : 2,28.

b) Polimerización del etileno en suspensión :

10 La polimerización, se lleva a cabo de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1 b), excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, el componente catalizador A, preparado de la forma que se describe en el Ejemplo 3 a, se introdujo en el reactor, en una cantidad correspondiente a 0,03 mmol de titanio, como una suspensión, diluida con gasóleo. Los resultados de la polimerización, se muestran en la Tabla 1 que se facilita más abajo, a continuación.

15 Ejemplo comparativo 1

La preparación del componente catalizador A, se llevó a cabo mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la mezcla, se calentó a una temperatura de 120 °C, durante un transcurso de tiempo de 4 horas.

20 Se procedió a continuación, a enfriar la suspensión, a la temperatura ambiente. El factor de relación molar del sólido era el siguiente : Mg : Ti : Cl \approx 1 : 0,44 : 2,54.

25 La polimerización, se lleva a cabo de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, el componente catalizador A, preparado de la forma que se describe en el Ejemplo comparativo 1, se introdujo en el reactor, en una cantidad correspondiente a 0,04 mmol de titanio, como una suspensión, diluida con gasóleo. Los resultados de la polimerización, se muestran en la Tabla 1 que se facilita más abajo, a continuación.

30 Ejemplo comparativo 2

35 En un matraz de cuatro bocas, de 1 dm³ de capacidad, provisto de condensador de reflujo, de agitador y de inertación mediante gas inerte (Ar), se procedió a suspender 57 g (0,5 mol) de Mg(OC₂H₅)₂, en 0,5 dm³ de gasóleo, con un punto de ebullición correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C (fracción de petróleo hidrogenado). Se procedió, a continuación, a añadir, mediante procedimiento de goteo, 161 g (0,85 mol) de TiCl₄, a una temperatura de 85 °C, durante un transcurso de tiempo de 40 horas. Después de un transcurso de tiempo de 0,5 horas, post-reacción, la mezcla de reacción, se enfrió, a una temperatura de de 60 - 70 °C y, después de que el sólido, se hubo precipitado, se procedió a recoger la fase del sobrenadante, líquida (licor madre). A continuación, se volvió a suspender el sólido, en gasóleo fresco (fracción de petróleo hidrogenado, con un punto de ebullición correspondiente a un rango de valores comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C) y, después de un tiempo de agitación de 15 minutos, y la subsiguiente precipitación completa, del sólido, se volvió a recoger la fase líquida del sobrenadante. Se procedió a repetir este procedimiento de lavado, hasta que la concentración de titanio del licor madre, fuese entonces la correspondiente a un valor de 40 - 50 mmol / dm³. A continuación, la suspensión, se calentó a una temperatura de 45 120°C, durante un transcurso de tiempo de 18 horas..

Se procedió, a continuación, a enfriar la suspensión, a la temperatura ambiente. El factor de relación molar del sólido era: Mg : Ti : Cl \approx 1 : 0,32 : 2,22.

50 La polimerización, se lleva a cabo de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, el componente catalizador A, preparado de la forma que se describe en el Ejemplo 2, se introdujo en el reactor, en una cantidad correspondiente a 0,01 mmol de titanio, como una suspensión, diluida con gasóleo. Los resultados de la polimerización, se muestran en la Tabla 1 que se facilita más abajo, a continuación.

55 Tabla 1

Experimentos de polimerización en un reactor de 1,5 dm³, 2 mmol de trietilaluminio, 0,8 dm³ de gasóleo, temperatura de polimerización: 85 °C, 3,15 bar de H₂, 3,85 bar de C₂ (presión total : 7 bar), tiempo de polimerización : 2 horas.

Componente catalizador A, procedente de	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Actividad de la polimerización [Kg de PE / mmol de titanio]	3,0	4,4	7,4	1,8	2,2
Densidad aparente [g / dm ³]	391	375	349	320	375

d_{50} en [μm]	119	154	184	114	175
VN en [cm^3/g]	176	151	203	211	141
MFR _{5/190} en [g/dm^3]	9,9	10,5	7,3	4,6	30,9
FRR _{21,6/5}	11,5	11,2	10,3	10,2	11,5
M_w en [g/mol]	$1,4 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$0,96 \cdot 10^5$
M_w / M_n	8,0	7,2	7,4	6,1	7,2

Puede verse, de una forma clara, a raíz de los valores recopilados en la Tabla 1, el hecho de que, los polímeros que tienen una amplia distribución de masas, pueden prepararse, de una forma ventajosa, a una mayor actividad de la polimerización, mediante el procedimiento de la presente invención.

5

Ejemplo 4 (en concordancia con la invención)

a) Preparación del componente catalizador A :

En un reactor de 130 l de capacidad, equipado con un agitador de impulsión y con deflectores, se procedió a suspender 4,5 kg (= 39 mol) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, en 59 dm^3 de gasóleo, con un punto de ebullición correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C (fracción de petróleo hidrogenado). Se procedió, a continuación, a añadir, 18,7 kg (= 98 mol) de TiCl_4 , a una temperatura de 85 °C, durante un transcurso de tiempo de 5 horas. Después de un transcurso de tiempo de 0,5 horas, post-reacción, la suspensión, se calentó, a una temperatura de 120 °C, durante un transcurso de tiempo de 1 hora. A continuación, se procedió a añadir 35 dm^3 de gasóleo, el cual tenía un punto de ebullición correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que iban de 140 °C a 170 °C (fracción de petróleo hidrogenado) y, la mezcla, se calentó a una temperatura de $T = 120^\circ\text{C}$. Después de que el sólido, se hubo precipitado, se procedió a recoger la fase del sobrenadante, líquida (licor madre) y, a continuación, se decantó, a un volumen de residual de 50 dm^3 . Se procedió, a continuación, a introducir 55 dm^3 de gasóleo fresco (fracción de petróleo hidrogenado, con un punto de ebullición correspondiente a un rango de valores comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C). Después de un tiempo de agitación de 20 minutos, se procedió a decantar otra vez el sobrenadante líquido, a un volumen total de 50 dm^3 . Se procedió a repetir este procedimiento de lavado, hasta que la concentración de titanio del licor madre, fuese entonces inferior a un valor de 10 mmol/dm^3 .

La suspensión, se enfrió, a continuación, a la temperatura ambiente. El factor de relación molar del sólido (= componente catalizador A) era :

$$\text{Mg} : \text{Ti} : \text{Cl} \approx 1 : 0,14 : 2,30.$$

30

b) Polimerización del etileno en suspensión :

Los experimentos de la polimerización, se llevaron a cabo de una forma discontinua (mediante lotes), en un reactor de 200 dm^3 de capacidad. Este reactor, se encontraba equipado con un agitador de impulsión y con deflectores. La temperatura en el reactor, se midió automáticamente, y ésta se mantuvo constante. La temperatura de polimerización, era de $85 \pm 1^\circ\text{C}$.

35

La reacción de polimerización, se llevó a cabo del siguiente modo:

Se procedió a emplazar 100 dm^3 de gasóleo (fracción de petróleo hidrogenado, con un punto de ebullición correspondiente a un rango de valores comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C), en el reactor inertizado con N_2 , y se calentó a una temperatura de 85 °C. Bajo la acción de la inertación de gas inerte (N_2), se procedió a añadir 60 mmol de trietilaluminio, como cocatalizador (componente catalizador B), y a continuación, se procedió a introducir, en el reactor, el componente catalizador A, preparado de la forma que se describe en Ejemplo 4 a, en una cantidad correspondiente a 3,0 mmol de titanio, como una suspensión diluida con gasóleo. El factor de relación molar de aluminio / titanio, era, así, el correspondiente a un valor de 20 : 1.

45

Se procedió a presurizar el reactor, un gran número de veces, con H_2 (hidrógeno), a una presión de 8 bar, y éste se despresurizó otra vez, con objeto de eliminar completamente el nitrógeno, del reactor (el procedimiento, se controló, mediante la medición de la concentración del H_2 , en el espacio de gas existente en el reactor, el cual, finalmente, indicaba un porcentaje del 95 %, en volumen). La polimerización, se inició, procediendo a abrir la entrada de etileno. El etileno, se introdujo a razón de caudal correspondiente a un valor de 8,0 kg/hora , durante la totalidad del tiempo

50

de polimerización, subiendo ligeramente la presión en el reactor. La concentración de hidrógeno, en el espacio de gas del reactor, se midió de una forma continua, y, la proporción en volumen, se mantuvo constante, mediante la introducción de cantidades apropiadas de nitrógeno (% en volumen de H₂O = 50 – 55).

5 La polimerización, se paró, después de un transcurso de tiempo de 225 minutos (con un total de 30 kg de gas de etileno introducido), y se procedió a medir la presión total. Se procedió a drenar los contenidos del reactor, sobre un filtro. Se procedió a secar el polímero el cual se humectado con gasóleo, en una corriente de nitrógeno, durante un transcurso de tiempo de varias horas.

10 Los resultados de las polimerizaciones, se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 5 (en concordancia con la invención)

15 En un matraz de cuatro bocas, de 1 dm³ de capacidad, provisto de condensador de reflujo, de agitador y de inertación mediante gas inerte (Ar), se procedió a mezclar 500 cm³ de la suspensión del componente catalizador A, preparado de la forma que se ha descrito en el Ejemplo 4 a, el cual tenía una concentración de 0,09 ml / l, en base a titanio, con 6,2 ml de trietilaluminio. La mezcla, se calentó, a continuación a una temperatura de 120 °C, durante un transcurso de tiempo de 2 horas. Un porcentaje del 100 % de titanio (IV), se redujo a titanio (III), por mediación de este procedimiento de PRE-activación.

20 La polimerización de etileno, sobre el componente catalizador A preactivado, se llevó a cabo mediante un procedimiento análogo al que se ha descrito en el Ejemplo 4 b).

Los resultados de la polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 2.

25

Ejemplo 6 (en concordancia con la invención)

30 La suspensión preparada mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 4 a, se diluyó con 25 dm³ de gasóleo (fracción de petróleo hidrogenado, con un punto de ebullición correspondiente a un rango comprendido dentro unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C. Se procedió, a continuación, a calentarla, a una temperatura de T = 65 °C, y se añadieron 150 mmol de trietilaluminio. Mientras permanecía en régimen de agitación, el reactor, se roció, tres veces, con 2 bar de hidrógeno y, a continuación, éste se presurizó con 3 bar de hidrógeno. Se procedió, a continuación, a dosificar 5,3 kg de etileno, a una tasa de 0,5 kg / h.

35 Después de haberse enfriado a la temperatura ambiente, se procedió a extraer una muestra de 0,5 dm³, de esta suspensión de catalizador prepolimerizado. Bajo un manto de gas inerte (Ar), se dejó que el sólido precipitara y, el sobrenadante de gasóleo, se decantó, a continuación y, el sólido, se lavó dos veces con hexano. A continuación, se procedió a secar el sólido, a una temperatura de 80 °C, bajo la acción de presión reducida, en un evaporador rotativo. Este proceso, concluyó la preparación del componente catalizador A prepolimerizado, como un catalizador seco.

40

La polimerización de etileno, sobre el componente catalizador A prepolimerizado, se llevó a cabo mediante un procedimiento análogo al que se ha descrito en el Ejemplo 4 b). Para este propósito, el catalizador seco descrito en el Ejemplo 8, se volvió a resuspender en gasóleo (fracción de petróleo hidrogenada, la cual tenía un punto de ebullición correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que iban desde los 140 °C hasta los 170 °C).

45

Los resultados de la polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

55 En un matraz de cuatro bocas, de 2 dm³ de capacidad, provisto de condensador de reflujo, de agitador y de inertación mediante gas inerte (Ar), se procedió a suspender 114 g (1 mol) de Mg(OC₂H₅)₂, en 1 dm³ de gasóleo, con un punto de ebullición correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C (fracción de petróleo hidrogenado). Se procedió, a continuación, a añadir, mediante procedimiento de goteo, 237 g (1,25 mol) de TiCl₄, a una temperatura de 85 °C, durante un transcurso de tiempo de 5 horas. Después de un transcurso de tiempo de 0,5 horas, post-reacción, la suspensión, se enfrió, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 60 °C – 70 °C y, después de que el sólido, se hubo precipitado, se procedió a recoger la fase del sobrenadante, líquida (licor madre), y a continuación, se procedió a añadir 1 dm³ de gasóleo fresco (fracción de petróleo hidrogenado, con un punto de ebullición correspondiente a un rango de valores comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C). Después de que se hubieran añadido 1,1 dm³ de medio de dispersión, se recogieron, otra vez, un total de cuatro veces y, en cada caso, 1,1 dm³ de solución del sobrenadante, se introdujeron 0,9 dm³ de gasóleo y, la suspensión, se agitó, durante un transcurso de tiempo de 120°C, durante un transcurso de tiempo de 18 horas.

65

ES 2 487 900 T3

La suspensión, se enfrió a la temperatura ambiente. El factor de relación molar del sólido era : Mg : Ti : Cl \approx 1 : 0,15 : 2,13.

5 La polimerización, se llevó a cabo de la forma que se describe en el Ejemplo 4, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, se introdujeron, en el reactor, 120 mmol de trietilaluminio, como cocatalizador (\approx componente catalizador B), y a continuación, se procedió a introducir, en el reactor, el componente catalizador A, preparado de la forma que se describe en el Ejemplo comparativo 3, en una cantidad correspondiente a 6,0 mmol de titanio, como una suspensión diluida con gasóleo. El factor de relación molar de aluminio / titanio, era, así, el correspondiente a un valor de 20 : 1.

10

Los resultados de la polimerización, se muestran más abajo, a continuación, en la Tabla 2.

Tabla 2

15 Experimentos de polimerización en un reactor de 200 dm³ de capacidad, 100 dm³ de gasóleo, temperatura de polimerización: 85 °C, 50 % – 55 % en volumen de H₂, Al / Ti = 20 : 1, 8 kg de suministro de gas de alimentación de etileno, rendimiento productivo: 30 kg, tiempo de polimerización : 3,75 horas.

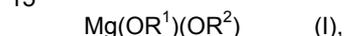
Componente catalizador A, procedente de	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 3
Componente catalizador B en [mmol]	60	60	60	60
Componente catalizador A en [mmol] de titanio	3	3	3	6
Presión final en [bar]	5,4	5,3	5,0	7,5
Rendimiento productivo en el tiempo, reducido, en [Kg de PE / (mmol de Ti – bar - h]	0,49	0,50	0,53	0,18
Densidad aparente [g / dm ³]	380	365	345	420
d ₅₀ en [μ m]	199	200	214	153
VN en [cm ³ / g]	162	218	165	181
MFR _{5/190} en [g / dm ³]	12,9	4,9	15,2	10,0
FRR _{21,6/5}	12,5	11,9	12,4	12,4
M _w en [g / mol]	1,3 · 10 ⁵	1,6 · 10 ⁵	1,4 · 10 ⁵	1,4 · 10 ⁵
M _w / M _n	8,1	7,0	8,5	7,3

20 Puede verse, de una forma clara, a raíz de los valores recopilados en la Tabla 2, el hecho de que, los polímeros que tienen una amplia distribución de masas, pueden prepararse, de una forma ventajosa, a una mayor actividad de la polimerización, mediante el procedimiento de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de un polímero de olefina, mediante la (co)polimerización de etileno o de etileno con un porcentaje de hasta un 10 %, en peso, en base a la cantidad total de monómeros, de una 1-olefina de la fórmula $R-CH=CH_2$, en donde, R, es un radical alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada, el cual tiene de 1 a 12 átomos de carbono, en suspensión, en solución, o en fase de gas, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 20 °C hasta los 120 °C, y a una presión correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,2 MPa a los 6,0 MPa, en presencia de un catalizador, que comprende un componente (A) el cual comprende el producto de reacción de un alcóxido de magnesio, con un compuesto de transición tetravalente, y un componente (B), seleccionado de entre los compuestos de trialquilaluminio, que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, en el radical alquilo, preparándose, el citado componente (A), mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

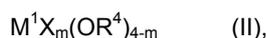
(a) suspender o dispersar, como un gel, en un disolvente inerte, un alcóxido de magnesio de la fórmula I



en donde,

R^1 y R^2 , son idénticas o diferentes, y son, cada una de ellas, radicales alquilo no ramificados o ramificados, los cuales tienen de 1 a 20 átomos de carbono, o un radical $(CH_2)_nOR^3$; R^3 , es un radical alquilo, el cual tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y n es un número entero de 2 a 6,

(b) hacer reaccionar o suspensión o dispersión en concordancia con (a), con un compuesto de metal de transición, tetravalente, de la fórmula II



en donde,

M^1 , es titanio,

R^4 , es un radical alquilo, el cual comprende de 1 a 9 átomos de carbono;

X, es cloro; y

m, es un número entero de cero a 4;

a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 20 °C hasta los 140 °C, en un factor de relación molar de M^1 de 1 : 0,05 – 10;

(c) proceder a someter a un post-tratamiento térmico, a la suspensión procedente de la etapa (b), a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 100 °C hasta los 140 °C, durante un transcurso de tiempo que va desde los 20 minutos hasta los 180 minutos.

(d) lavar la suspensión procedente de la etapa (c), hasta que, el licor madre del sobrenadante, tenga unas concentraciones de Cl y de Ti, de menos de 10 mmol / l.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, R^1 y R^2 , en la fórmula (I), son idénticas o diferentes, y son, cada una de ellas, un radical alquilo, no ramificado o ramificado, el cual comprende de 2 a 10 átomos de carbono, o un radical $-(CH_2)_nOR^6$; en donde, R^6 , es un radical alquilo C_1-C_2 ; y n, es un número entero de 2 a 6.

3.- El procedimiento, según una o más de las reivindicaciones 1 – 2, en donde, se utilizan los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, elegidos de entre el butano, el pentano, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el isoocetano, o los hidrocarburos aromáticos, elegidos de entre el benceno y el xileno, o el espíritu de petróleo y las fracciones de gasóleo hidrogenadas, como medios de suspensión inertes.

4.- El procedimiento, según una o más de las reivindicaciones 1 - 3, en donde, el alcóxido de magnesio de la fórmula (I), y el compuesto de titanio tetravalente de la fórmula (II), se utilizan en un factor de relación molar, en donde, el valor de $Mg : M^1$, es de 1 : 0,1 – 3,5.

5.- El procedimiento, según una o más de las reivindicaciones 1 - 4, en donde, el trialquilaluminio (componente catalizador B), se elige de entre el trietilaluminio, el triisobutilaluminio y el triisohexilaluminio.

6.- El procedimiento, según una o más de las reivindicaciones 1 - 4, en donde, el trialquilaluminio se elige de entre un producto de reacción de un hidruro de trialquilaluminio o de dialquilaluminio.

7.- El procedimiento, según la reivindicación 5, en donde, el trialquilaluminio se elige de entre el trietilaluminio, o el triisobutilaluminio.

65