

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 544**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2004 E 04781351 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 1668049**

54 Título: **Composición de catalizador para polimerización de etileno**

30 Prioridad:

23.09.2003 US 505330 P

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

10.04.2015

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**CAMPBELL, RICHARD, E., JR.;
CHEN, LINFENG;
PAINTER, ROGER, B.;
REIB, ROBERT, N. y
TILSTON, MICHAEL, W.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 533 544 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

Composición de catalizador para polimerización de etileno

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de catalizador de Ziegler-Natta para uso en la polimerización de etileno que tienen propiedades mejoradas de polimerización a alta temperatura. Más en particular, la presente invención se refiere a tales composiciones de catalizador que son autolimitativas o de autoextinción, eliminando por ello la aglomeración del polímero, problemas operativos y/o la adherencia o la pegadura al reactor o su ensuciamiento debido a un sobrecalentamiento localizado o incluso a polimerizaciones secundarias.

10 Las composiciones de catalizador de Ziegler-Natta son bien conocidas en la técnica. Típicamente, estas composiciones incluyen un metal de transición del grupo 3-10 que contiene un compuesto procatalizador, especialmente un compuesto haluro de titanio o de titanio, opcionalmente restos de un alcóxido C₁₋₆ de magnesio y arilóxido C₅₋₁₀; un cocatalizador alquilaluminio, especialmente un compuesto trialquilaluminio; y un soporte, preferiblemente dicloruro de magnesio finamente dividido. Entre los ejemplos no limitativos de complejos de metal del Grupo 4 adecuados que son útiles como procatalizadores figuran TiCl₄, TiCl₃, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂,
15 Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₃H₇)Cl₃, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₄H₉)Cl₃, Ti(OC₄H₉)₂Cl₂, TiCl₃·1/3AlCl₃, Ti(OC₁₂H₂₅)Cl₃, MgTi(OC₂H₅)₅Cl, MgTi(OC₂H₅)₄Cl₂, MgTi(OC₂H₅)₃Cl₃, MgTi(OC₂H₅)₂Cl₄, MgTi(OC₂H₅)Cl₅ y mezclas de los mismos. Entre los componentes adicionales adecuados de la composición de catalizador de Ziegler-Natta puede figurar un dador de electrones interno, espacialmente ésteres de alquilo C₁₋₆ de ácidos carboxílicos o dicarboxílicos aromáticos; dispersivos, tensioactivos, diluyentes; soportes inertes tales como sílice o alúmina; agentes
20 aglomerantes, y compuestos antiestáticos. En los documentos US-A's siguientes se muestran ejemplos de catalizadores de Ziegler-Natta; 4.107.413, 41.115.319, 4.220.554, 4.294.721, 4.302.565, 4.302.566, 4.330.649, 4.439.540, 4.442.276, 4.460.701, 4.472.521, 4.540.679, 4.547.476, 4.548.915, 4.562.173, 4.728.705, 4.816.433, 4.829.037, 4.927.797, 4.990.479, 5.028.671, 5.034.361, 5.066.737, 5.066.738, 5.077.357, 5.082.907, 5.106.806, 5.146.028, 5.151.399, 5.153.158, 5.229.342, 5.247.031 y 5.247.032

25 En un proceso típico continuo de polimerización en fase gas el ensuciamiento o el depósito sobre la pared puede conducir a un funcionamiento ineficaz de diversos componentes del reactor. Por ejemplo, la acumulación de polímero sólido sobre las superficies del reactor, la placa de distribución, los sensores de control y el sistema de reciclado puede conducir a dificultades en la operación y a la parada prematura del reactor. Este problema se encuentra frecuentemente durante la polimerización de etileno y mezclas de etileno y olefina α C₄₋₈, puesto que la
30 reacción de polimerización se realiza típicamente a temperaturas relativamente próximas a la temperatura de ablandamiento o el punto de fusión del polímero resultante.

Muchos expertos en la técnica han considerado las razones de la formación de depósitos y ensuciamiento y la solución de los problemas de operabilidad causados por los mismos. Por ejemplo, los documentos US-A's 4.792.592, 4.803.251, 4.855.370 y 5.391.657 discuten técnicas para reducir la generación estática y el
35 ensuciamiento final en un proceso de polimerización en fase gas por el uso de agua, alcoholes, cetonas y/o aditivos químicos inorgánicos. El documento WO 97/14721 discute la supresión de finos con el mismo fin por adición de un hidrocarburo inerte al reactor. El documento US-A-5.627.243 discute un nuevo tipo de placa de distribución en reactores para fase gas de lecho fluidizado. El documento WO 96/08520 discute cómo evitar la introducción de un secuestrador en el reactor. El documento US-A-5.461.123 discute el uso de ondas sónicas para reducir la formación de depósitos. Los documentos US-A-5.066.736 y EP-A1 0 549 252 discuten la introducción en
40 el reactor de un retardador de la actividad para reducir aglomerados. El documento US-A-5.610.244 se refiere al suministro directo sobre el lecho de un monómero de ingrediente para evitar el ensuciamiento y mejorar la calidad del polímero. El documento US-A-5.126.414 discute la eliminación de oligómero para disminuir el ensuciamiento de la placa de distribución. El documento US-A-4.012.574 discute la adición de un compuesto con actividad superficial, tal como un grupo perfluorocarburo a la mezcla de reacción. Los documentos US-A's 5.026.795, 5.410.002, 5.034.480, 3.082.198 y EP-A-453.116 describen la adición de varios agentes antiestáticos a la zona de
45 polimerización del reactor para reducir el ensuciamiento entre otras razones.

Hay otros varios métodos conocidos para mejorar la operatividad del reactor, incluidos el revestimiento del equipo de polimerización por ejemplo, por tratamiento de las paredes del reactor usando compuestos de cromo, como se
50 describe en los documentos US-A-4.532.311 y 4.876.320, y suministrando el catalizador en regiones para apoyo de partículas del reactor, como se discute en el documento WO 97/46599. Entre otros métodos conocidos para reducir el ensuciamiento figuran la inyección de agentes antiensuciamiento o agentes antiestáticos en el reactor; el control de la velocidad de polimerización en la zona de reacción; la reconfiguración del diseño del reactor; la modificación del sistema de catalización mediante combinación de los componentes del catalizador en un
55 ordenamiento particular; la manipulación de la relación de los diversos componentes del catalizador; la

prepolimerización de una porción del monómero; y la variación del tiempo y/o la temperatura de contacto cuando se combinan los componentes de una composición de catalizador. Entre los ejemplos de las técnicas anteriores figuran: documento WO 96/11961 (uso de un agente antiestático); documento US-A-5.283.218 (prepolimerización), y documentos US-A's- 4.942.147 y 5.362.823 (adición de inhibidores de autoaceleración). Con respecto a las dos últimas patentes, se estableció que eran inhibidores de autoaceleración adecuados aductos de Diels-Alder que se descomponen a elevadas temperaturas, generando así un veneno para la composición de catalizador, siendo ejemplos catalizadores basados en vanadio. En el documento US-A-6.180.735 se da a conocer el uso de compuestos sólidos de carbonilo, incluidos ésteres de ácido carboxílico aromático (col. 8, línea 57) como componente de una composición de catalizador para la polimerización de olefinas.

Si bien todas estas posibilidades pueden reducir algo el nivel de ensuciamiento o formación de envoltura de un dispositivo de polimerización en fase gas, algunas son de empleo caro, algunas requieren la adición al reactor de materiales externos no deseables, algunas requieren el control constante por un operador y adiciones en cantidad y en momentos que se deben determinar empíricamente y algunas pueden no reducir adecuadamente el ensuciamiento o la formación de envoltura adecuadamente o lo rápidamente necesario a fines comerciales.

Así, sería ventajoso tener un procedimiento de polimerización en fase gas capaz de funcionar continuamente con una capacidad operativa intensificada. En particular, la industria desea todavía un procedimiento de polimerización de olefinas en fase gas catalizado con catalizador de Ziegler-Natta que tuviera una reducida tendencia al ensuciamiento y la formación de envolturas y una duración operativa prolongada.

En particular, sigue habiendo necesidad en la técnica de un procedimiento de polimerización de olefinas que use una composición de catalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas, procedimiento que tenga las propiedades mejoradas autolimitativas o de autoextinción que den por resultado una actividad catalítica y de generación de calor efectivamente reducidas, en especial a temperaturas de reacción reducidas. Deseablemente, reducción de la actividad de polimerización es inherente a la composición del catalizador y no requiere el control y la intervención de un operador. Además sigue habiendo necesidad en la técnica de un aditivo o componente (agente de control de la polimerización o PCA) para uso en combinación con una composición de catalizador de polimerización de olefinas que sea capaz de hacer que el proceso de polimerización sea autolimitativo.

El documento WO 02/096558 da cuenta inter alia de un procedimiento de polimerización de olefinas en fase gas usando una composición de catalizador de Ziegler-Natta que comprende (i) una composición de procatalizador sólido preparada por contacto de una composición sólida de precursor que comprende restos de magnesio, titanio y alcóxido con un compuesto haluro de titanio y un dador de electrones interno en un medio de reacción adecuado, separar del medio de reacción el producto sólido resultante e intercambiar su funcionalidad alcóxido residual por la funcionalidad de cloruro mediante contacto durante dos veces o más con un agente de halogenación cloruro de benzoilo en condiciones de metatesis; (ii) un cocatalizador alquilaluminio, y, opcionalmente, (iii) un agente de control de la selectividad (SCA). Preferiblemente, el SCA es un alquiléster de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico de anillo aromático alcoxisustituido y se usa en una cantidad de 0,01 a 100, especialmente de 0,5 a 50% en moles de titanio en el procatalizador. El procatalizador de alquilaluminio preferiblemente se usa en una relación molar de 1:1 a 150:1, especialmente de 10:1 a 100:1. Se hace referencia a la homopolimerización de etileno, pero la única homopolimerización ejemplificada es de propileno. No hay referencia del uso de un SCA durante la polimerización de etileno y se señala específicamente que el SCA está presente cuando la composición de catalizador se usa para polimerizar α -olefinas C_3 y superiores.

El documento EP-A2-0475134 se refiere a un método para producir una poliolefina estereoespecífica a partir de una olefina que tiene como mínimo 3 carbonos en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de metal de transición y un compuesto organometálico.

Liquid Phase and Gas Phase Polymerization of Propylene, Samson and Weickert, POLYOLEFINS 2000, INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYOLEFINS págs. 333-345, da cuenta de la cinética de la polimerización de propileno en fase líquida y gas usando un catalizador $MgCl_2/TiCl_2$ junto con trietilaluminio como cocatalizador y benzoato de paraetoxietilo como dador externo.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento de polimerización de olefinas que comprende poner en contacto etileno con una composición de catalizador que comprende uno o varios compuestos de procatalizador, Ziegler Natta, que contienen uno o varios metales de transición del grupo 3-10; uno o varios cocatalizadores alquilaluminio; y uno o varios agentes de control de la polimerización, de los que al menos uno es un alquiléster o ariléster de un ácido (poli)carboxílico alifático o aromático que opcionalmente contiene uno o varios sustituyentes que comprenden un heteroátomo del Grupo 13, 14, 15 o 16, en el que la temperatura de polimerización es mayor

que 80°C y el PCA está presente en una relación molar PCA:cocatalizador(es) de 1:1 a 1:100.

La polimerización se puede realizar en un reactor individual o en dos o más reactores conectados en serie o en paralelo. El procedimiento se caracteriza por un ensuciamiento o una formación de envoltura reducida durante el funcionamiento, especialmente a temperaturas de polimerización elevadas. La mejora durante la operación se cree que es debida a la presencia del control del agente de polimerización. Se cree, sin que ello suponga asumir teoría alguna, que el método operativo implica una reacción de supresión de la polimerización entre el PCA y el cocatalizador o con el procatalizador para parar la reacción de polimerización, especialmente a elevadas temperaturas, superiores a 100°C, más preferiblemente superiores a 110°C, causando ello una disminución de la actividad de polimerización. La disminución de la actividad de polimerización da por resultado una generación reducida de calor por la reacción de polimerización, exotérmica. La reducción de la generación de calor sirve para controlar manifestaciones de temperatura localizadas, lo que previene el ensuciamiento y la formación de envoltura. A temperaturas normales de polimerización, el efecto sobre la actividad del catalizador es despreciable. Por tanto, el uso de un agente de control de la polimerización de acuerdo con la presente invención no altera significativamente la productividad o las propiedades del polímero.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 es un gráfico de la actividad de las composiciones de catalizador del Ejemplo 1 en función de la temperatura.

Descripción detallada

Toda referencia a la Tabla Periódica de los Elementos que se haga aquí debe referirse a la Tabla Periódica de los Elementos publicada y con derecho de copia por CRC Press, Inc., 2001. También, cualquier referencia a un Grupo o a Grupos será al Grupo o los Grupos reflejados en la Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para numerar grupos.

Si aparece el término "que comprende" y derivados del mismo no se pretende excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, se considere o no el mismo en el contexto. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas aquí mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, coadyuvante o compuesto adicional a no ser que se indique lo contrario. El término "que consiste en", si se usa, excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente sugerido o mencionado. El término "o", a no ser que se indique lo contrario o que se deduzca con claridad del contexto, se refiere a los miembros citados individualmente o en cualquier combinación. El término "inerte" significa la sustancia o sustituyente que sustancialmente no interfiere con cualquier reacción deseada o que se considere aquí.

El término "mezcla" cuando se usa con respecto a PCA,s, significa el uso de dos o más compuestos de PCA simultáneamente en algún momento durante el proceso de polimerización. Los PCA individuales se pueden añadir al reactor separadamente en cualquier orden en cualquier intervalo de tiempo, o premezclar o usar en forma de soluciones diluidas en hidrocarburo. Además, otros componentes de la mezcla de polimerización, incluido el procatalizador, se pueden combinar con uno o varios de los PCA de la mezcla y opcionalmente prepolimerizarlos, antes de añadirlos al reactor.

Las composiciones de catalizador de Ziegler-Natta para uso aquí comprenden un compuesto procatalizador que contiene un metal de transición del grupo 3-10, especialmente un compuesto haluro de titanio o de titanio opcionalmente restos de un alcóxido C₁₋₆ de magnesio y arilóxido C₅₋₁₀; un cocatalizador alquilaluminio, especialmente un compuesto trialquilaluminio; y un soporte, preferiblemente dicloruro de magnesio finamente dividido. Entre los ejemplos no limitativos de complejos de metal del Grupos 4 adecuados que son útiles como procatalizadores figuran TiCl₄, TiCl₃, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₃H₇)Cl₃, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₄H₉)Cl₃, Ti(OC₄H₉)₂Cl₂, TiCl₃·1/3AlCl₃, Ti(OC₁₂H₂₅)Cl₃, MgTi(OC₂H₅)₅Cl, MgTi(OC₂H₅)₄Cl₂, MgTi(OC₂H₅)₃Cl₃, MgTi(OC₂H₅)₂Cl₄, MgTi(OC₂H₅)Cl₅, MgCl₂·TiCl₄, MgTiCl₆·4(CH₃C(O)OC₂H₅), MgTiCl₅(CH₃COOC₂H₅)₂, Mg₃Ti₂Cl₁₂(CH₃COOC₂H₅)₇, MgTiCl₅(C₂H₅OH)₆, MgTiCl₅(CH₂OH)₁₀, MgTiCl₅(THF), MgTi₂Cl₁₂(C₆H₅CN)₇, Mg₃Ti₂Cl₁₂·6-(C₆H₅COOC₂H₅), MgTiCl₆·2(CH₃COOC₂H₅), MgTiCl₆·6(C₅H₅N), MgTiCl₅(OCH₃)·2(CH₃COOC₂H₅), MgTiCl₅N(C₆H₅)₂·3-(CH₃COOC₂H₅), MgTiBr₂Cl₄·2((C₂H₅)₂O), MnTiCl₅·4(C₂H₅OH), Mg₃V₂Cl₁₂·7(CH₃COOC₂H₅), MgZrCl₆·4(THF), y mezclas de los mismos.

Entre los compuestos de metales de transición adecuados adicionales figuran compuestos de vanadio tales como trihaluro de vanadilo, hidrocarbilo C₁₋₁₀ oxihaluros de vanadilo e hidrocarbilo C₁₋₁₀ óxidos de vanadilo tales como VOCl₃, VOCl₂(OR*) y VO(R*); tetrahaluro de vanadio e hidrocarbilo C₁₋₁₀ oxihaluros de vanadio tales como VCl₄ y VCl₃(OR*); así como acetilacetatos y cloroacetilacetatos de vanadio y vanadilo, tales como V(AcAc)₃ y VOCl₂(AcAc), en los que R* es un radical hidrocarbilo C₁₋₁₀, preferiblemente un radical hidrocarbilo alifático, cicloalifático o aromático tal como etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, n-hexilo, ciclohexilo, fenilo

o naftilo, y (AcAc) es acetilacetato. Los compuestos de vanadio catalizadores son VOCl_3 , VCl_4 y $\text{VO}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$.

Entre los compuestos de metales de transición adecuados adicionales figuran compuestos de cromo tales como CrO_3 , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2), 2-etilhexanoato de cromo y triacetilacetato de cromo. En los documentos US-A's- 3.079.853, 3.709.954, 3.231.550, 3.242.099 y 4.077.904 se da cuenta de ejemplos no limitativos de compuestos de cromo adecuados para uso en este contexto.

Los componentes adicionales adecuados de la composición de catalizador de Ziegler-Natta incluyen un dador de electrones interno, especialmente un éster de alquilo C_{1-6} de un ácido aromático carboxílico o dicarboxílico; dispersivos; tensioactivos; diluyentes; soportes inertes; agentes aglomerantes; y compuestos antiestáticos. Un procatalizador preferido es TiCl_4 soportado sobre MgCl_2 .

Los agentes de control de la polimerización para uso aquí incluyen al menos un compuesto seleccionado entre alquilo o aril ésteres de un ácido (poli)carboxílico alifático o aromático que contiene uno o varios sustituyentes que comprenden un heteroátomo del Grupo 13, 4, 15 o 16 y que, preferiblemente, tienen hasta 50 átomos, sin contar los de hidrógeno. Los PCA altamente preferidos incluyen los derivados monoéter de alquilo C_{1-10} de ésteres alquílicos C_{1-10} de ácido benzoico, derivados monoéter de alquilo C_{1-10} de ésteres de dialquilo C_{1-10} de ácido ftálico y derivados monoéter de alquilo C_{1-10} de ésteres de dialquilo C_{1-10} de ácido tereftálico. Los PCA más altamente preferidos incluyen el grupo que consiste en derivados de monoéter de alquilo C_{1-4} de ésteres de alquilo C_{1-4} de ácido benzoico, derivados monoéter de ésteres de dialquilo C_{1-4} de ácido ftálico y derivados monoéter de ésteres de dialquilo C_{1-4} de ácido tereftálico. Un PCA muy preferido es p-etoxibenzoato de etilo (PEEB).

Los beneficios de la invención se obtienen operando a una relación de PCA:cocatalizador de 1:1 a 1:100. Los beneficios de la invención son también aplicables a mezclas de dos o más PCA, si se desea. Generalmente, los PCA son activos a temperaturas de polimerización de más de 80°C , más preferiblemente a temperaturas de polimerización de más de 85°C .

El catalizador de Ziegler-Natta, la composición de catalizador de metal de transición puede incluir también un material soporte inerte, si se desea. El soporte debe tener un sólido inerte en partículas que no altere perjudicialmente el comportamiento catalítico del catalizador. Entre los ejemplos figuran óxidos metálicos tales como alúmina, y óxidos de metaloides tales como sílice.

Entre los cocatalizadores para uso con el anterior metal de transición, las composiciones de catalizador de Ziegler-Natta de la invención incluyen compuestos dihaluro de alquilaluminio, haluro de trialcoxialuminio, haluro de dialquilaluminio y de trialquilaluminio que contienen de 1 a 10 átomos de carbono en cada grupo alquilo o alcoxi. Los cocatalizadores preferidos son compuestos tri(alquilo C_{1-4} aluminio, especialmente trietilaluminio (TEA) y triisobutilaluminio (TIBA).

Un procedimiento adecuado para practicar un proceso de polimerización de acuerdo con la presente invención comprende realizar las etapas siguientes en cualquier orden o en cualquier combinación o subcombinación de etapas individuales:

- (a) proporcionar una composición de procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un metal de transición a un reactor de polimerización,
- (b) proporcionar un compuesto cocatalizador alquilaluminio al reactor de polimerización,
- (c) proporcionar uno o varios PCA que satisfacen los requerimientos al reactor de polimerización;
- (d) proporcionar etileno al reactor, y
- (e) extraer del reactor un producto polímero.

Otro procedimiento adecuado para practicar un proceso de polimerización de acuerdo con la presente invención comprende realizar las siguientes etapas en cualquier orden o en cualquier combinación o subcombinación de etapas individuales:

- (a) proporcionar una composición de procatalizador de Ziegler-Natta que contiene un metal de transición a un reactor de polimerización,
- (b) proporcionar un compuesto cocatalizador alquilaluminio a un reactor de polimerización,
- (c) proporcionar etileno al reactor, y

(d) extraer del reactor un producto polímero.

La polimerización en fase gas se puede realizar en un reactor individual o en múltiples reactores que funcionan en paralelo o en serie. Entre los procesos de polimerización en fase gas adecuados figuran el uso al modo de condensación así como al modo de supercondensación, en el que se inyectan en el reactor componentes de gases condensados, que opcionalmente incluyen compuesto inertes de bajo punto de ebullición, (modelo de supercondensación) en forma de líquido con el fin de eliminación de calor. Cuando se emplean múltiples reactores, es deseable que operen en serie, esto es, que el efluente del primer reactor se cargue al segundo reactor y que se añada monómero adicional o un monómero diferente para continuar la polimerización. Se puede añadir catalizador o componente de catalizador adicional (esto es, procatalizador, cocatalizador y PCA), si se desea, en cualquiera de los reactores o en todos. Muy deseablemente se añade PCA sólo al primer reactor de la serie y esto es eficaz para controlar la cinética de polimerización de como mínimo el siguiente reactor de la serie. Uno de los reactores o la totalidad de ellos operan a una temperatura de polimerización de más de 80°C, más preferiblemente a una temperatura de polimerización de más de 85°C.

Se contempla expresamente que la exposición anterior de sustituyentes, intervalos, componentes o combinaciones preferidos, más preferidos, altamente preferidos o muy preferidos respecto a una cualquiera de las realizaciones de la invención sea aplicable también a otra cualquiera de las precedentes o subsiguientes, independientemente de la identidad de cualquier otro sustituyente, intervalo, componente o combinación específico.

La invención se ilustra además con los Ejemplos siguientes, que no se deben interpretar como limitativos de la presente invención. A no ser que se afirme lo contrario o sea convencional en la técnica, todas las partes y porcentajes aquí son en peso.

Ejemplo 1

Se realizan polimerizaciones de etileno en un multirreactor combinatorio automatizado de 48 celdas (asequible de Symyx Technologies, Inc., que se opera sustancialmente según US-A-6.306.658). Todos los disolventes se secan antes del uso. Las condiciones del reactor son una carga inicial de 70 kPa de H₂, suministrando etileno continuamente durante la polimerización para que resulte en el reactor una presión total de 0,7 MPa. Se emplea una composición de procatalizador Ziegler-Natta estándar que contiene titanio con soporte de MgCl₂ sustancialmente de acuerdo con las patentes US n^{os}. 6.248.831, 5.290.745, 4.376.062 y 4.293.673.

Las condiciones de reacción estándar sin PCA son: 157 µl de una solución 0,05M de triisobutilaluminio (TIBA) en un disolvente mezcla de alcanos (Isopar E^{MC} asequible de Exxon Chemicals Inc.) en una cantidad para que proporcione una relación molar Al/Ti de 500/1, 5205 µl de mezcla de alcanos, 138 µl (0,248 mg/ml) de una suspensión de mezcla de alcanos del procatalizador, lavando seguidamente con 500 µl de mezcla de alcanos.

Las reacciones con PCA (PEEB) son: 157 µl de una solución 0,05 M de triisobutilaluminio (TIBA) en mezcla de alcanos (calculada para que resultara una relación molar Al/Ti de 500/l), 4516 µl de mezcla de alcanos, 189 µl de solución 0,0025 M de PEEB en mezcla de alcanos (calculada para que resultara una relación PCA/Ti de 30/l) seguida de 500 µl de mezcla de alcanos, y 138 µl (0,248 mg/ml) de una suspensión de mezcla de alcanos del procatalizador seguida de 500 µl de mezcla de alcanos.

La polimerización se termina por adición de CO₂ al final de 3600 segundos o después de apreciar un límite de flujo de etileno prefijado a aproximadamente 150 por ciento de carga inicial. Finalizada la polimerización, se purgan los reactores a presión ambiente; se eliminan los viales de vidrio que contienen polímero y se volatilizan en un evaporador rotatorio a 25°C durante 16 horas. Los rendimientos de polímero se determinan por diferencia de los pesos de los insertos de vidrio antes y después de la polimerización y desvolatilización. La media de resultados de dos o tres polimerizaciones se da en la Tabla I y se representa gráficamente en la Figura 1.

Tabla 1

Tanda	PEEB/Ti mol/mol	Temperatura °C	Actividad media kg/g procatalizador
1*	0/1	70	6,33
2*	0/1	80	11,32
3*	0/1	90	14,83
4*	0/1	100	12,73
5*	0/1	110	2,09
6*	0/1	120	1,33
7*	30/1	70	8,14
8*	30/1	80	12,65
9	30/1	9'	10,60
10	30/1	100	5,38
11	30/1	110	1,22
12	30/1	120	0,74

* Comparativo, no es ejemplo de la invención

5

10 Cuando la polimerización se realiza sin un PCA, la actividad del catalizador aumenta hasta aproximadamente 90°C y disminuye a temperaturas por encima de aproximadamente 100°C. Con un PCA, el catalizador empieza a decaer a temperaturas inferiores próximas a 80°C. A 100°C y, especialmente a 110°C, la actividad de la composición de catalizador que contiene un PCA es significativamente menor que la actividad de la composición de catalizador que carece de PCA. La cantidad de calor generado por la reacción exotérmica de polimerización, especialmente a temperaturas próximas al punto de ablandamiento del polímero, se cree que contribuye a la aglomeración del polímero y a problemas de la continuidad del reactor, tales como formación de láminas, depósitos y ensuciamiento. La supresión de la actividad del catalizador a estas altas temperaturas puede reducir significativamente el calor generado, reduciéndose así la probabilidad de la formación de aglomerados y los problemas de continuidad del reactor.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la polimerización en fase gas de etileno, que comprende poner en contacto etileno con una composición de catalizador que comprende uno o varios compuestos procatalizadores de Ziegler-Natta que comprenden un metal de transición del Grupo-3-10; uno o varios cocatalizadores alquilaluminio; y uno o varios agentes de control de la polimerización (PCA) de los que al menos uno es un éster de alquilo o un éster de arilo de un ácido (poli)carboxílico aifático o aromático que opcionalmente contiene uno o varios sustituyentes que comprenden un heteroátomo del Grupo 13, 14, 15 o 16, en el que la temperatura de polimerización es mayor que 80°C y el PCA está presente en una relación molar de PCA:cocatalizador(es) de 1:1 a 1:100.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el procatalizador de Ziegler-Natta se selecciona entre $TiCl_4$, $TiCl_3$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)Cl_3$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $TiC\cdot(OC_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$, $TiCl_3\cdot 1/3AlCl_3$, $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, $MgTi(OC_2H_5)_5Cl_1$, $MgTi(OC_2H_5)_4Cl_2$, $MgTi(OC_2H_5)_3Cl_3$, $MgTi(OC_2H_5)_2Cl_4$, $MgTi(OC_2H_5)Cl_5$, $MgCl_2\cdot TiCl_4$ y mezclas de los mismos.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto procatalizador de Ziegler Natta es $TiCl_4$ o $TiCl_2$ soportado sobre $MgCl_2$.
4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el cocatalizador es un compuesto trialkilaluminio que contiene 1-10 átomos de carbono en cada grupo alquilo.
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el cocatalizador es triisobutilaluminio o trietilaluminio.
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que es un procedimiento de polimerización continuo en fase gas.
7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se realiza en más de un reactor que funciona en serie.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la composición de catalizador se añade sólo al primer reactor de la serie.
9. El procedimiento de la reivindicación 8 en el que se usan dos reactores.
10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de control de la polimerización es un compuesto individual seleccionado entre ésteres de alquilo o arilo de ácidos (poli)carboxílicos que contienen uno o varios sustituyentes que comprenden un heteroátomo del Grupo 13, 14, 15 o 16 que tiene hasta 50 átomos sin contar hidrógeno.
11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de control de la polimerización se selecciona entre derivados alquil C_{1-10} monoéter de ésteres de alquilo C_{1-10} de ácido benzoico, derivados alquil C_{1-10} monoéter de ésteres de dialquilo C_{1-10} de ácido ftálico y derivados alquil C_{1-10} monoéter de ésteres de dialquilo C_{1-10} de ácido tereftálico.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el agente de control de la polimerización es p-etoxibenzoato de etilo.
13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de polimerización es mayor que 85°C.
14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto procatalizador incluye un dador interno de electrones.

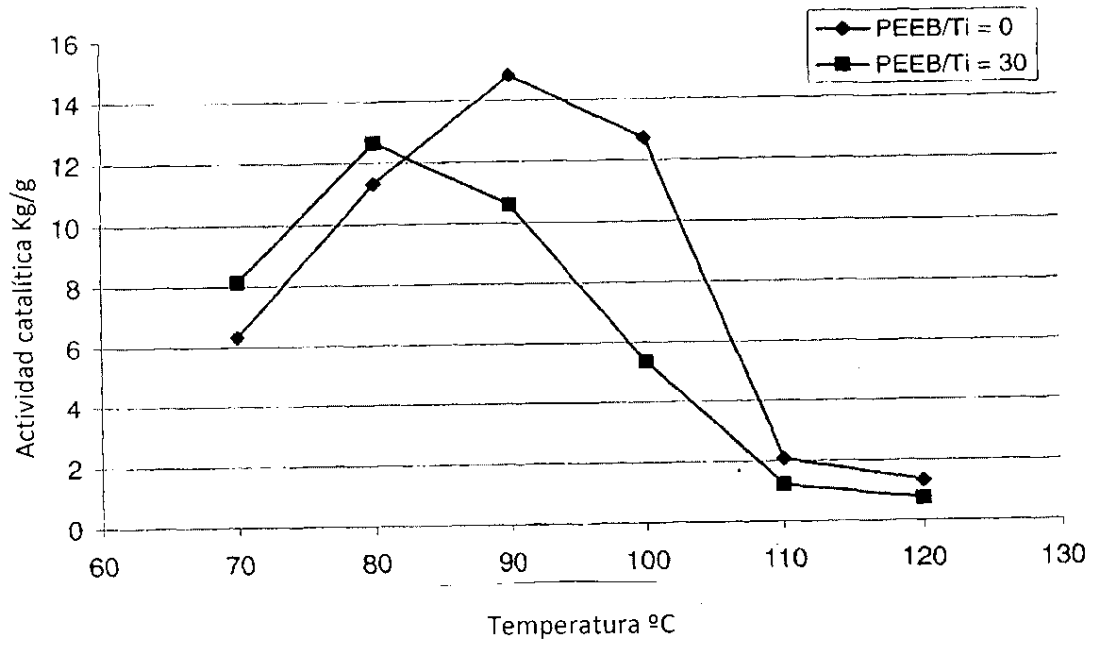


Fig. 1