

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 349**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2010 E 10794988 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2516481**

54 Título: **Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas y catalizadores obtenidos de ellos**

30 Prioridad:

23.12.2009 US 284679 P
11.01.2010 EP 10150413

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

15.01.2016

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Soperga, 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

BRITA, DIEGO;
COLLINA, GIANNI;
EVANGELISTI, DANIELE;
FAIT, ANNA;
GADDI, BENEDETTA;
MORINI, GIAMPIERO;
BAITA, PIETRO;
MARTURANO, LORELLA y
MAVRIDIS, HARRY

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 556 349 T3

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

DESCRIPCIÓN

Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas y catalizadores obtenidos de ellos.

- 5 La presente invención se refiere a componentes catalizadores para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, donde R es hidrógeno o radical hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. En particular, la invención se refiere a componentes catalizadores adecuados para la preparación de homopolímeros y copolímeros de etileno que poseen una distribución de pesos moleculares (DPM) amplia y a catalizadores obtenidos de ellos.
- 10 En particular, la presente invención se refiere a un componente catalizador sólido que comprende titanio, magnesio y halógeno, caracterizado por una composición química específica, que es adecuado para preparar polímeros de etileno con un conjunto de propiedades que los hacen particularmente adecuados para aplicaciones de moldeo por soplado, especialmente para la preparación de productos de moldeo por soplado grandes.
- 15 Este campo de aplicación específico exige en gran medida polímeros de etileno que, a fin de ser adecuados para este uso final, deben exhibir propiedades tales como una amplia distribución de pesos moleculares (DPM), un adecuado equilibrio de resistencia en estado fundido/hinchamiento y resistencia al agrietamiento por tensión ambiental.
- 20 La amplitud de distribución de pesos moleculares (DPM) de los polímeros de etileno puede ser expresada por un valor elevado del cociente de fluidez del material fundido (F/E o F/P), que es el cociente entre el índice de fundido medido con una carga de 21,6 kg (índice de fundido F) y el índice de fundido medido con una carga de 2,16 kg (índice de fundido E) o una carga de 5 kg (índice de fundido P) determinado a 190°C según ASTM D-1238.
- 25 La DPM afecta el comportamiento reológico, la procesabilidad del material fundido y también las propiedades finales de resistencia al agrietamiento por tensión ambiental. Las poliolefinas que poseen una DPM amplia, sumada particularmente a un peso molecular medio relativamente elevado, se prefieren en el procesamiento por extrusión a alta velocidad, en el cual los polímeros que no poseen una DPM adecuada podrían causar la fractura del material fundido y un mayor encogimiento/alabeo de los productos finales. Sin embargo, se demostrado que la obtención de
- 30 polímeros que combinen una amplia DPM con un equilibrio de resistencia en estado fundido/hinchamiento adecuado es una tarea sumamente difícil. Esto se debe a que la DPM también afecta la resistencia en estado fundido y el comportamiento de hinchamiento de una forma diferente.
- 35 Una forma de obtener polímeros con una amplia DPM es prepararlos mediante un proceso de múltiples etapas basado en la producción de fracciones poliméricas con pesos moleculares diferentes en etapas individuales, formando secuencialmente macromoléculas con longitudes diferentes en las partículas catalizadoras.
- 40 El control del peso molecular obtenido en cada etapa puede ser llevado a cabo según diferentes métodos, por ejemplo, mediante la variación de las condiciones de polimerización o del sistema catalizador en cada etapa, o mediante el uso de un regulador del peso molecular. La regulación con hidrógeno constituye un método que se prefiere, tanto si se trabaja con una solución como si se hace con una fase gaseosa.
- 45 Un problema que normalmente se relaciona con los procesos de múltiples etapas descritos anteriormente es que las condiciones de polimerización diferentes utilizadas en las distintas etapas pueden llevar a la elaboración de productos que no son lo suficientemente homogéneos, especialmente en los casos en que deben producirse (co)polímeros de etileno con distribuciones de pesos moleculares muy amplias. De hecho, es difícil obtener productos que tengan un cociente F/E elevado, por ejemplo, mayor de 100, que al ser sometidos a un proceso de transformación proporcionen productos con una baja cantidad de partículas no fundidas (geles). A fin de solucionar o
- 50 minimizar este problema, sería importante tener un catalizador que fuera capaz de producir polímeros con una DPM media/amplia y además en una única etapa de polimerización, de modo de minimizar el uso de diferentes cantidades de hidrógeno en la polimerización en dos etapas. Asimismo, debido a que el uso de hidrógeno tiene un efecto depresivo sobre la actividad catalizadora, sería muy importante que el catalizador poseyera una actividad de polimerización elevada.
- 55 Además, también sería aconsejable que el catalizador fuera capaz de funcionar de manera satisfactoria en condiciones de polimerización de fases gaseosas, ya que este tipo de técnica constituye en la actualidad la tecnología más eficaz, beneficiosa y confiable. Esto significa que el catalizador necesita contar con una buena estabilidad morfológica que prevenga su inconveniente fragmentación y la consecuente formación de partículas finas que causan problemas operativos en las plantas, tales como puntos calientes, formación de capas en las paredes
- 60 del reactor, obstrucción, etc.
- 65 En US 4,447,587 se describen sistemas catalizadores que tienen la capacidad de producir polímeros de etileno con una amplia distribución de pesos moleculares. El catalizador es obtenido haciendo reaccionar alcoholatos de magnesio con tetracloruro de titanio a una temperatura relativamente baja y sometiendo la mezcla de reacción así obtenida a un tratamiento térmico prolongado a una temperatura bastante elevada para separar los cloruros de alquilo.

En primer lugar, los alcoholatos de magnesio se hacen reaccionar normalmente con un exceso molar de $TiCl_4$ a una temperatura que oscila entre 50 y 100°C y luego se someten a un tratamiento térmico realizado a una temperatura que oscila entre 110°C y 200°C durante un lapso de tiempo que se dice en el intervalo de 10 a 100 horas. Luego del filtrado y el lavado, el sólido obtenido muestra una composición en la que el cociente atómico de Cl/Ti es menor de 3 y el cociente molar de Ti/Mg es normalmente mayor de 1.

El catalizador así obtenido tiene la capacidad de ofrecer una amplia distribución de pesos moleculares pero, debido a su morfología irregular, no es posible utilizarlo en una polimerización en fase gaseosa. Además, se ha descubierto que este catalizador es capaz de preparar productos adecuados para el moldeo por soplado y, particularmente, para el moldeo por soplado a gran escala, solo cuando se utiliza en combinación con triisoprenilaluminio como cocatalizador. Esto representa un inconveniente en las operaciones en planta, ya que este cocatalizador, que no es la mejor opción para elaborar otros productos, haría que fuera necesaria la transición de un cocatalizador a otro al cambiar el grado polimérico, lo que tendría la consecuencia negativa de producir una cantidad sustancial de producto fuera de las especificaciones.

Además, su buen rendimiento solo es evidente si se lleva cabo una etapa de activación previa con un compuesto de aluminio clorinado, lo que hace que todo el proceso de producción con catalizador sea más oneroso.

Los catalizadores adecuados para utilizarse en los procesos de polimerización de polietilenos de DPM amplia se describen en WO2008/077770. Los catalizadores son obtenidos mediante un método que comprende una etapa (a) en la que un compuesto $MgCl_2 \cdot mR^I OH \cdot tH_2O$, donde $0,3 \leq m \leq 1,7$, t es de 0,01 a 0,6 y R^I es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, se hace reaccionar con un compuesto de titanio de la fórmula $Ti(OR^I)_n X_{y-n}$, en la que n está comprendida entre 0 y 0,5, y es la valencia de titanio, X es halógeno y R^I es preferentemente un radical alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, en presencia de un compuesto de aluminio, el cual es preferentemente $AlCl_3$. Los catalizadores se caracterizan por tener una porosidad, medida con el método de mercurio y debido a poros con un radio igual o menor de 1 μm , que es de al menos 0,3 cm^3/g , y por el hecho de que el cociente molar de Cl/Ti es menor de 29. Además, el cociente molar de Mg/Al oscila entre 1 y 35 y por un factor "LA" mayor de 0,5, donde el factor "LA" es el equivalente molar de las especies aniónicas que faltan para satisfacer todos los equivalentes molares de los cationes presentes en el componente catalizador sólido que no han sido satisfechos por el equivalente molar total de los aniones presentes en el componente catalizador sólido, todos los equivalentes molares de aniones y cationes se refieren a la cantidad molar de Ti. El catalizador que se describe en dicho documento es ciertamente eficaz para producir polímeros de alto rendimiento con DPM amplia y también está dotado de una buena estabilidad morfológica. Sin embargo, los polímeros obtenidos poseen un equilibrio de resistencia en estado fundido/hinchamiento que no es adecuado para aplicaciones de moldeo por soplado. Particularmente, cuando el polietileno exhibe tan poco hinchamiento, puede volverse difícil o imposible rellenar adecuadamente las extremidades del molde, tal como el mango de una botella moldeada por soplado. La resistencia en estado fundido determina el grado de deformación e inflexión que sufrirá el precursor durante su formación antes del cierre y la insuflación del molde. Cuando el material fundido sale de la boquilla se extiende y esta inflexión del precursor influye en sus dimensiones. Para muchas aplicaciones es necesaria una elevada resistencia en estado fundido. Si bien se prefieren tanto una elevada resistencia en estado fundido como un elevado hinchamiento del material extrudido, en general el hinchamiento del material extrudido es menor cuanto mayor es la resistencia en estado fundido.

En US 3,953,414 se describen componentes catalizadores que poseen una buena estabilidad morfológica obtenidos mediante la aspersión de un dihaluro de Mg hidratado en estado fundido o disuelto en agua, y más particularmente $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ fundido con tamaños comprendidos generalmente entre 1 y 300 micrones, preferentemente de 30 a 180 micrones, el posterior sometimiento de dichas partículas a una deshidratación parcial controlada para llevar el contenido de agua de la cristalización a un valor inferior a 4 moles de H_2O por mol de dihaluro de Mg mientras se evita la hidrólisis del dihaluro de Mg, luego la reacción de las partículas de dihaluro de Mg parcialmente deshidratadas en un medio líquido que comprende un compuesto de Ti halogenado, más particularmente $TiCl_4$, calentado a una temperatura generalmente superior a 100°C y finalmente la eliminación del compuesto de Ti sin reaccionar de las partículas de dihaluro de Mg mediante una nueva reacción con $TiCl_4$ caliente. El documento no indica si el catalizador es adecuado para producir polímeros con DPM amplia o si dichos polímeros son adecuados para el moldeo por soplado. Sin embargo, es evidente que la actividad de polimerización no es suficiente.

Se acaban de descubrir, sorprendentemente, componentes catalizadores sólidos que son capaces de producir, con una mayor actividad de polimerización, polímeros de etileno con una amplia distribución de pesos moleculares y propiedades adecuadas para aplicaciones de moldeo por soplado. Es importante destacar que los componentes catalizadores presentan una elevada estabilidad morfológica y pueden utilizarse, de manera conveniente, en procesos de polimerización en fase gaseosa. Dichos componentes catalizadores comprenden átomos de Mg, Ti y halógeno, y se caracterizan por el hecho de que (a) los átomos de Ti están presentes en una cantidad mayor del 4% en función del peso total de dicho componente catalizador, (b) la cantidad de los átomos de Mg y Ti es tal que el cociente molar de Ti/Mg es inferior a 1 y (c) en un espectro de difracción de rayos X presentan, en el intervalo de ángulos de difracción 2θ de entre 47,0° y 52,0°, al menos dos picos de difracción en los ángulos de difracción 2θ de $48,0 \pm 0,2^\circ$ y $50,2 \pm 0,2^\circ$.

Por lo general, el pico de difracción más intenso es aquel en 2θ de $50,2 \pm 0,2^\circ$. Preferentemente, la intensidad de la otra línea de difracción es inferior a 0,8 veces la intensidad de la línea de difracción más intensa.

5 Preferentemente, en el espectro de difracción de rayos X, en el intervalo de ángulos de difracción 2θ de entre 23° y 28° , hay al menos un pico de difracción presente en los ángulos de difracción de 2θ de $25,3 \pm 0,2^\circ$. Más preferentemente, dicha intensidad es inferior a 0,8 veces la intensidad del pico de difracción en los ángulos de difracción 2θ de $48,0 \pm 0,2^\circ$.

10 Aún más preferentemente, hay otro pico de difracción presente en los ángulos de difracción 2θ de $12,5 \pm 0,2^\circ$, que preferentemente tienen una intensidad inferior a 0,9 veces la intensidad del pico de difracción en los ángulos de difracción 2θ de $25,3 \pm 0,2^\circ$.

15 Preferentemente, el cociente molar de Ti/Mg es igual o inferior a 0,9, y más preferentemente oscila entre 0,85 y 0,14. La cantidad de átomos de titanio es preferentemente superior al 4,5%, más preferentemente superior al 5,5% y especialmente superior al 7% en peso. Según una realización preferida, más del 80% de los átomos de titanio se encuentra en un estado de valencia de +4 y, más preferentemente, sustancialmente todos los átomos de titanio se encuentran en dicho estado de valencia. A lo largo de la presente solicitud, la frase "sustancialmente todos los átomos de titanio se encuentran en un estado de valencia de 4" significa que al menos el 95% de los átomos de titanio tienen un estado de valencia de 4.

20 Según su proceso de preparación, el catalizador de la invención puede contener cantidades residuales de grupos OR, en los cuales R es un grupo hidrocarburo C1-C20.

25 El componente catalizador de la presente invención también exhibe otra característica adicional interesante. Según los métodos presentados más adelante, la cantidad total de aniones que se detectan en el componente catalizador sólido no suele ser suficiente como para satisfacer el total de valencias positivas que derivan de los cationes, incluidos, a título meramente enunciativo, Mg, Ti, incluso cuando se toma en cuenta la posible presencia de grupos OR. En otras palabras, se ha percibido que en el catalizador de la invención suele faltar una determinada cantidad de aniones para satisfacer a todas las valencias de los cationes. Según la presente invención, esta cantidad que falta se define como el factor "LA", donde el factor "LA" es el equivalente molar de las especies aniónicas que faltan para satisfacer todos los equivalentes molares de los cationes presentes en el componente catalizador sólido que no han sido satisfechos por el equivalente molar total de los aniones presentes en el componente catalizador sólido, refiriéndose todos los equivalentes molares de aniones y cationes a la cantidad molar de Ti.

35 El factor LA es determinado, en primer lugar, mediante la determinación del contenido molar de todos los aniones y los cationes detectados en el análisis. Luego, el contenido molar relativo a todos los aniones (incluidos, a título meramente enunciativo, Cl⁻ y OR⁻) y los cationes (incluidos, a título meramente enunciativo, Mg y Ti) se refiere a Ti dividiéndolo entre la cantidad molar de Ti, lo que, por lo tanto, se considera como la unidad molar. Posteriormente, la cantidad total de equivalentes molares de cationes que deban ser satisfechos se calcula, por ejemplo, multiplicando la cantidad molar de Mg⁺⁺ (referida a Ti) por dos y la cantidad molar de Ti⁺⁴ (unidad molar) por cuatro. El valor total así obtenido se compara luego con la suma de los equivalentes molares que derivan de aniones, por ejemplo, los grupos Cl y OR, siempre referidos a titanio. La diferencia obtenida de esta comparación y, en particular, el balance negativo en términos de los equivalentes molares aniónicos, indica el factor LA.

45 El factor "LA" suele ser superior a 0,5, preferentemente superior a 1 y, más preferentemente, se encuentra en el intervalo entre 1,5 y 6.

50 Sin constituir una interpretación restrictiva de la invención, es posible que el factor LA esté relacionado con la formación de compuestos en los cuales dos o más átomos de metal estén unidos por puentes [-O-].

55 Preferentemente, el componente catalizador de la invención comprende un compuesto de Ti que posee al menos un enlace Ti-halógeno apoyado sobre cloruro de magnesio. Los compuestos de titanio que se prefieren tienen la fórmula $Ti(OR^{\text{III}})_nX_{4-n}$, donde n es un número comprendido entre 0 y 1 inclusive, R^{III} es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y X es halógeno, que están combinados preferentemente con algunas cantidades de compuestos de TiOCl₂ que pueden ser detectadas por medio de determinación por RX o inferidas del factor LA. En particular, R^{III} puede ser n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, n-octilo y fenilo; X es preferentemente cloro. Los compuestos de titanio que se prefieren son TiCl₄ y TiCl₃OEt.

60 También es posible que el componente catalizador de la invención contenga compuestos de metales de transición adicionales y, particularmente, derivados de Hf. Los componentes de hafnio que se prefieren tienen la fórmula $Hf(OR^{\text{V}})_nX_{4-n}$, donde n es un número comprendido entre 0 y 1 inclusive, R^V es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y X es halógeno. En particular, R^V puede ser n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, n-octilo y fenilo; X es preferentemente cloro. El que más se prefiere es HfCl₄.

65 Los componentes de la invención pueden comprender también un compuesto donador de electrones (donador interno) seleccionado, por ejemplo, de entre éteres, ésteres, aminas y cetonas.

La preparación del componente catalizador sólido puede realizarse de acuerdo con varios métodos.

Según un método general que se prefiere, el componente catalizador sólido puede ser preparado mediante la reacción de un compuesto de titanio de la fórmula descrita anteriormente con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de la fórmula $MgCl_2 \cdot pH_2O$, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferentemente entre 0,5 y 3,5, y preferentemente entre 1 y 3. El aducto puede prepararse adecuadamente en forma esférica mediante la mezcla de agua y cloruro de magnesio y luego la aspersión de la solución con una técnica de enfriamiento por aspersión, obteniendo así las partículas de $MgCl_2 \cdot pH_2O$ que, si se desea, pueden ser parcialmente deshidratadas hasta que posean un contenido de agua menor.

Según otra realización, el aducto de $MgCl_2 \cdot pH_2O$ puede ser obtenido mediante la hidratación de $MgCl_2$ que, a su vez, se obtiene al desalcoholizar térmicamente aductos de $MgCl_2 \cdot nEtOH$ en los que n es de 1 a 6.

En general se pueden obtener aductos de este tipo mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte no miscible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Luego, la emulsión se inactiva rápidamente, lo que causa la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Métodos representativos de la preparación de estos aductos esféricos se describen, por ejemplo, en USP 4,469,648, USP 4,399,054 y WO98/44009. Otro método que puede utilizarse para la esferulización es el enfriamiento por aspersión que se describe, por ejemplo, en USP 5,100,849 y 4,829,034.

En general, estos aductos desalcoholizados se caracterizan también por tener una porosidad (medida mediante el método de mercurio) debido a poros con radio de hasta 0,1 mm que oscila entre 0,15 y 2,5 cm^3/g , preferentemente entre 0,25 y 1,5 cm^3/g .

Se puede añadir agua gradualmente a estos aductos en movimiento hasta obtener la relación de agua /Mg deseada. La reacción con el compuesto de Ti se lleva a cabo preferentemente en condiciones tales que queden la cantidad y el tipo adecuados de compuesto de titanio en el soporte de $MgCl_2$. A tal efecto, se ha descubierto que es preferible llevar a cabo el proceso mediante la suspensión del aducto de $MgCl_2 \cdot pH_2O$ en $TiCl_4$ frío (generalmente de -5 a 0°C) y luego el calentamiento de la mezcla a 120 -140 °C, manteniéndola a esta temperatura durante entre 2,5 y 10 horas. Luego de eso, la temperatura puede disminuirse de alrededor de 80 a 100°C y la mezcla se puede dejar reaccionar durante de 1 a 100 minutos adicionales. A continuación, la fase líquida es eliminada y el sólido se lava con hidrocarburo inerte.

La porosidad total de los catalizadores obtenidos con este método está generalmente comprendida entre 0,15 y 1,2 cm^3/g .

El área de superficie medida mediante el método BET y relativa al catalizador obtenido con el último método general es generalmente inferior a 150 y, en particular, está comprendida entre 30 y 70 m^2/g . La porosidad medida mediante el método BET se encuentra generalmente comprendida entre 0,1 y 0,5, preferentemente entre 0,15 y 0,4 cm^3/g .

Asimismo, cuando se obtienen por el último método general, las partículas del componente sólido poseen una morfología sustancialmente esférica y un diámetro medio comprendido entre 5 y 150 μm . Con partículas que poseen una morfología sustancialmente esférica se quiere hacer referencia a aquellas en las que la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o inferior a 1,5 y, preferentemente, inferior a 1,3. Esto permite la preparación de componentes con un tamaño de partícula medio pequeño (en el intervalo de 5-20 μm) que son útiles para la polimerización en suspensión y componentes con un tamaño de partícula medianamente grande (más de 30 μm) que son particularmente adecuados para la polimerización en fase gaseosa. Además, la distribución de tamaño de partícula es limitada, estando la amplitud de la distribución de las partículas catalizadoras comprendida entre 0,7 y 1,3, preferentemente entre 0,8 y 1,2. La amplitud de la distribución de define como el valor del cociente

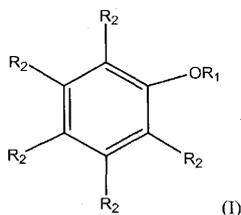
$$\frac{P90 - P10}{P50}$$

donde P90 es el valor del diámetro de forma tal que el 90% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a este valor; P10 es el valor del diámetro de forma tal que el 10% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a ese valor y P50 es el valor del diámetro de forma tal que el 50% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a este valor.

Los componentes catalizadores de la invención forman catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas $CH_2=CHR^{VIII}$, donde R^{VIII} es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono mediante reacción con compuestos de organoaluminio. En particular, se prefieren los compuestos de Al-trihidrocabulo, tales como los compuestos de trialquilo y compuestos de trialquenilo. Ejemplos no limitativos de ellos son Al-trimetilo, Al-trietilo, Al-tri-n-butilo, Al-triisobutilo, isopropilaluminio y triisoprenilaluminio. El cociente de Al/Ti se encuentra en general comprendido entre 20 y 800.

Si se desea, se puede utilizar un donante externo en la preparación del sistema catalizador o se puede añadir directamente en el reactor de polimerización.

El donante externo se selecciona preferentemente de aquellos con la siguiente fórmula



donde:

5 R_2 , iguales o diferentes la una de la otra, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C_1-C_{20} que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 a 17 de la tabla periódica de los elementos o grupos alcoxi de la fórmula $-OR_1$, dos o más grupos R_2 pueden estar conectados para formar un ciclo; R_1 son radicales hidrocarburo C_1-C_{20} que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 a 17 de la tabla periódica de los elementos.

10

Preferentemente, al menos uno de R_2 es $-OR_1$.

En general, se prefiere que los dos grupos $-OR_1$ estén en posición orto con respecto uno del otro. Por consiguiente, se prefieren 1,2-dialcoxibencenos, 2,3-alquildialcoxibencenos o 3,4-alquildialcoxibencenos. Los otros grupos R_2 se seleccionan preferentemente de hidrógeno, grupos alquilo C_1-C_5 y grupos OR_1 . Cuando dos R_2 son grupo alcoxi OR_1 , se obtiene un derivado de trialcoxibenceno y, en este caso, el tercer alcoxi puede ser vecinal (orto) a los otros dos alcoxi o estar en posición meta con respecto al grupo alcoxi más cercano. Preferentemente, R_1 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{10} y, más preferentemente, de grupos alquilo C_1-C_5 lineales o ramificados. Se prefieren los alquilos lineales. Los alquilos que se prefieren son metilo, etilo, n-propilo, n-butilo y n-pentilo.

20

Cuando una o más de las R_2 es un grupo alquilo C_1-C_5 lineal o ramificado, se obtienen alquil-alcoxibencenos. Preferentemente, R_2 se selecciona de metilo o etilo. Según una realización preferida, uno de R_2 es metilo.

Una de las subclases preferidas es la de los dialcoxitoluenos, entre esta clase los miembros preferidos son 2,3-dimetoxitolueno, 3,4-dimetoxitolueno, 3,4-dietoxitolueno, 3,4,5-trimetoxitolueno.

25

Los componentes de la invención, preferentemente en forma esférica, y los catalizadores obtenidos de ellos hallan aplicaciones en los procesos para la preparación de varios tipos de polímeros olefínicos.

30 Por ejemplo, se puede preparar lo siguiente: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, con una densidad superior a $0,940 \text{ g/cm}^3$) que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, con una densidad inferior a $0,940 \text{ g/cm}^3$) y densidad muy baja y densidad ultrabaja (VLDPE y ULDPE, con una densidad inferior a $0,920 \text{ g/cm}^3$, a $0,880 \text{ g/cm}^3$ cc) que consisten en copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, que poseen un contenido molar de unidades derivadas del etileno superior al 80%; copolímeros elastoméricos de etileno y propileno y terpolímeros elastoméricos de etileno y propileno con proporciones más pequeñas de dieno que tienen un contenido en peso de unidades derivadas del etileno comprendido entre alrededor de 30 y 70% de polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas que tienen un contenido de unidades derivadas de propileno superior al 85% en peso; polímeros de polipropileno resistentes a los impactos obtenidos mediante polimerización secuencial de propileno y mezclas de propileno con etileno, con un contenido de hasta 30% en peso de etileno; copolímeros de propileno y 1-buteno que tienen una cantidad de unidades derivadas de 1-buteno comprendida entre 10 y 40% en peso.

35

40

45 Sin embargo, tal como se indicó anteriormente, son particularmente adecuados para la preparación de polímeros con DPM amplia y, en particular, de homopolímeros y copolímeros de etileno con DPM amplia que contienen hasta un 20% en moles de α -olefinas superiores, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno.

En particular, los catalizadores de la invención tienen la capacidad de proporcionar polímeros de etileno, también por medio de una sola etapa de polimerización, con una distribución de pesos moleculares amplia según queda demostrado por el elevado cociente de F/P, definido tal como se mencionó anteriormente, y también están dotados de un conjunto adecuado de propiedades para las aplicaciones de moldeo por soplado.

50

Los catalizadores de la invención pueden ser utilizados en cualquier tipo de procesos de polimerización tanto en procesos de fase líquida como de fase gaseosa. Los catalizadores en los que el componente catalizador tiene un tamaño de partícula medio pequeño, tal como de menos de $30 \mu\text{m}$, preferentemente en el intervalo de 5 a $20 \mu\text{m}$, se adecuan particularmente a la polimerización de suspensión en un medio inerte, que puede ser llevada a cabo de manera continua en un tanque reactor con agitación o en reactores a bucle. En una realización preferida, los

55

componentes catalizadores sólidos tienen un tamaño de partícula media pequeño se adecua particularmente para el uso en dos o más tanques reactores con agitación o a bucle en cascada, produciendo polímeros con diferente peso molecular y/o diferente composición en cada reactor. Los catalizadores en los que el componente catalizador tiene un tamaño de partícula medio/grande, tal como de al menos de 30 μm , y preferentemente en el intervalo de 50 a 100 μm , se adecuan particularmente a la polimerización de fase gaseosa, que puede ser llevada a cabo en reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado o agitados.

Los siguientes ejemplos se proporcionan a fin de describir más detalladamente, y no para limitar, la presente invención.

Las propiedades se determinan según los siguientes métodos:

Porosidad y área de superficie con nitrógeno: se determinan según el método B.E.T (aparato utilizado SORP-TOMATIC 1900 por Carlo Erba).

Porosidad y área de superficie con mercurio:

La medición se lleva a cabo mediante el uso de un "porosímetro serie 2000" por Carlo Erba.

La porosidad es determinada por la absorción de mercurio bajo presión. Para esta determinación, se hace uso de un dilatómetro calibrado (diámetro 3 mm) CD_3 (Carlo Erba) conectado a un depósito de mercurio y a una bomba de alto vacío ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar). Una cantidad pesada de muestra se coloca en el dilatómetro. Luego, el aparato se coloca a alto vacío (<0.1 mm Hg) y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. A continuación, el dilatómetro se conecta al depósito de mercurio y el mercurio se deja fluir lentamente hasta que alcanza el nivel marcado en el dilatómetro a la altura de 10 cm. La válvula que conecta el dilatómetro con la bomba de vacío se cierra y luego la presión del mercurio se aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 140 kg/cm^2 . Bajo el efecto de la presión, el mercurio entra en los poros y el nivel disminuye según la porosidad del material.

La porosidad (cm^3/g), tanto total como debido a poros de hasta 1 μm , la curva de distribución de poros y el tamaño medio de los poros se calculan directamente a partir de la curva de distribución de poros integral, que es una función de la reducción de volumen del mercurio y las válvulas de presión aplicadas (todos estos datos son proporcionados y elaborados por la computadora relacionada con el porosímetro, que se encuentra equipada con un programa "MILESTONE 200/2.04" por C. Erba).

Índice de fluidez MIE: ASTM-D 1238

Índice de fluidez MIF: ASTM-D 1238

Índice de fluidez MIP: ASTM-D 1238

Densidad aparente: DIN-53194

Densidad efectiva: ASTM-D 792

Espectro de difracción de rayos X

Se recogieron espectros de difracción de rayos X mediante el uso de un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance. Los espectros fueron registrados mediante el uso de la $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) en el intervalo de 2Θ de 5° a 60° con etapa incremental de $0,2^\circ$ y tiempo de recolección de 12 segundos. El instrumento fue calibrado con el estándar ASTM 27-1402 para silicio. Durante la adquisición del patrón de rayos X, las muestras fueron colocadas en un recipiente de muestras hermético y hecho a la medida capaz de mantener los polvos en una atmósfera de N_2 .

Determinación del hinchamiento

Se utilizó el hinchamiento en boquilla de labios cero (S_0) para cuantificar la extensión del hinchamiento del material extrudido a través de una boquilla de extrusión con una longitud de labios de esencialmente cero. Para medir el S_0 , se carga una muestra en un reómetro capilar Instron 3211, fundida a 190°C , luego se extrude a través de una boquilla de extrusión cilíndrica (diámetro = 0,034"; longitud = 0,0") a una velocidad de cizallamiento de 1025 s^{-1} . El diámetro de la hebra extrudida se mide con un micrómetro LaserMike (modelo 192-10) adherido cerca de la salida de la boquilla. El hinchamiento del extrudido se expresa como el aumento porcentual del diámetro de hebra con respecto al diámetro de orificio.

Resistencia en estado fundido

La resistencia en estado fundido se mide reológicamente y se expresa como el valor de la viscosidad del complejo (ETA^*) en poise en un módulo de complejo de $2 \times 10^4 \text{ dyn}/\text{cm}^2$ y una temperatura de 190°C (según J.M. Dealy y K.F. Wissburn, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing", Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 1990).

Procedimiento general para la polimerización de etileno (HDPE) en suspensión

En un autoclave de 4 litros de acero inoxidable, desgasificado en una corriente de N_2 a 70°C , se introdujeron 1600 cc de hexano anhidro, 0,1 g de componente esférico y 0,3 g de triisobutilaluminio (Tiba). El todo se mezcló, se

calentó hasta 75°C y luego se introdujeron 7 bares de H₂ y 7 bares de etileno. La polimerización duró 2 horas durante las cuales se introdujo etileno para mantener la presión constante.

Procedimiento general para la polimerización de etileno (HDPE) en fase gaseosa

Un reactor fluidizado de acero inoxidable de 15,0 litros, equipado con un sistema de circulación de gases, separador ciclónico, intercambiador de calor, indicador de presión y temperatura, línea de alimentación para etileno, propano, hidrógeno, y con un reactor de acero de 1 L para la pre-polimerización con catalizador y/o la inyección del sistema catalítico en el reactor de lecho fluidizado.

El aparato para fases gaseosas fue purificado con flujo de nitrógeno puro a 40 °C durante 12 horas y luego se hizo circular una mezcla de propano (10 bares, presión parcial) que contenía 0,2 g de TIBA a 80 °C durante 30 minutos. Luego de despresurizó y el reactor se lavó con propano puro, se calentó hasta 85 °C y, finalmente, se cargó con propano (presión parcial de 16 bares), etileno (3,5 bares, presión parcial) e hidrógeno (3,5 bares, presión parcial).

En un matraz de vidrio de tres bocas con capacidad de 100 mL se introdujeron en el siguiente orden: 20 mL de hexano anhidro, 1,5 g de TIBA y 0,19 g del componente catalizador. Estos se mezclaron todos juntos y se agitaron a temperatura ambiente durante 5 minutos y luego se introdujeron en el reactor de 1 L mantenido en un flujo de propano.

Mediante el uso de sobrepresión de propano, se inyectó el catalizador activado en el reactor de fases gaseosas. La presión final fue de alrededor de 23 bares, y se mantuvo constante durante la polimerización a 85 °C durante 120 minutos mediante la alimentación de etileno. Por último, el reactor de despresurizó y la temperatura se hizo descender a 30 °C.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

Preparación del aducto de MgCl₂-H₂O esférico

Se preparó una muestra del complejo de dihidrato de cloruro de magnesio esférico en un reactor de lecho fluidizado de vidrio de 150 mm de diámetro. El reactor con camisa de vidrio se equipó con sistemas térmicos dedicados para el nitrógeno de fluidización y para el cuerpo principal de reactor. El flujo de nitrógeno de fluidización se mantuvo a 1200 l/h, proporcionando una buena fluidización del apoyo del MgCl₂*nEtOH esférico utilizado como material de partida. Este apoyo, con una composición química de 45,1% en peso de alcohol etílico, 1,7% en peso de agua, 53,2% en peso de cloruro de magnesio, se cargó en el reactor de lecho fluidizado (5949 g) y se calentó de 60°C a 110°C en 3 horas, y luego se mantuvo a 110°C durante una hora adicional. Luego de transcurrido ese tiempo (a una composición de alrededor de EtOH al 40% en peso), se añadió una cantidad calibrada de agua (1198 g) al reactor por medio de una bomba peristáltica volumétrica de precisión, funcionando a una velocidad de alimentación de alrededor de 100 ml/h. El agua se colocó directamente en la línea de nitrógeno (con camisa) fluidizante, se calentó hasta 104-106°C y luego se introdujo en el reactor fluidizado. La corriente de nitrógeno húmeda se midió justo por debajo de la retícula fluidizante, funcionando entre 85 y 94°C, y se registró. El nitrógeno enriquecido en vapor de agua llevó a cabo una eliminación de etanol del apoyo y sus sustitución con el agua en sí misma. Luego de alrededor de 11,5 horas de alimentación continua de agua en el reactor, se introdujo la cantidad total deseada de agua, mientras que el etanol se eliminó del reactor por medio del nitrógeno fluidizante. Parte del etanol condensado se recogió en la sección ciclónica de la línea de nitrógeno luego del reactor (no se encuentran finos o sólidos en los ciclones con las condiciones de fluidización elegidas, y se retuvieron y recuperaron 520 ml de etanol). Si bien el etanol es eliminado y se introduce agua en el apoyo, la temperatura (temperatura media del fluido) aumentó en el intervalo entre 97 y 108°C, en mayor medida durante la última parte de la preparación, debido al comportamiento exotérmico de la reacción del cloruro de magnesio con el agua. Luego de finalizada la aducción del agua, el apoyo se enfrió hasta temperatura ambiente y se descargó (4212 g, correspondientes a un rendimiento/recuperación en magnesio del 96,9% en comparación con el peso teórico esperado). Los análisis químicos mostraron un contenido residual de etanol del 0,3% en peso, 27,3% en peso de agua y 18% de magnesio elemental.

Preparación del componente sólido

En un autoclave de acero con capacidad de 40 L y agitador, se introdujeron 35 L de TiCl₄ junto con 1760 g de apoyo esférico preparado tal como se describió anteriormente a una temperatura de 0°C.

La suspensión se calentó y se mantuvo en agitación durante 4,5 horas a 135°C. Luego de eso, con agitación, la temperatura se disminuyó hasta 80°C y se mantuvo constante durante otros 30'.

A continuación, la agitación se detuvo y el líquido se extrajo con sifón del reactor. Se llevaron a cabo seis lavados con hexano (2 a 60°C + 4 a 25°C).

ES 2 556 349 T3

El componente sólido esférico se descargó y se secó al vacío a alrededor de 50°C (se recuperaron 1,855 g de catalizador puro).

La composición del sólido era la siguiente:

Ti	11,5% (en peso)
Mg	15,5% (en peso)
Cl	60,8% (en peso)
Disolv.	2,90% (en peso)
Factor	2,2
L.A.	

5 La difracción del patrón de rayos X del catalizador preparado en el ejemplo (registrada según el método descrito en el texto anterior) mostró dos picos diferentes en los valores 2θ de 48,3° y 50,0° respectivamente y un pico en los valores 2θ de 25,3°.

10 Las mediciones de porosidad se llevaron a cabo de acuerdo con la metodología descrita en el texto y los resultados se expresan aquí:

B.E.T. (SORPTOMATIC 1900)		Porosímetro serie 2000 (Hg)			
Porosidad cc/g	Área de superficie m ² /g	Por. total Cc/g	Área de superf. total m ² /g	Por. hasta 1 cc/g	Área de superf. de hasta 1 m ² /g
0,32	72,9	0,78	29,9	0,67	29,9

15 El catalizador así obtenido se evaluó en polimerización de HDPE según el procedimiento general para suspensiones, del cual se obtuvieron 100 g de polímero con las siguientes características:

MIF = 1,3 g/10'
Bdp = 0,381 (morfología esférica)

20 Además, se utilizó en la polimerización en fase gaseosa general, y así se obtuvieron 135 g de polímero, que exhibió las siguientes características:

Densidad aparente del polímero = 0,490 g/cc (morfología esférica)
MIE = 0,86 g/10'
25 MIP = 3,6 g/10'
MIF = 48,5 g/10'
Hinchamiento (So a 1025 1/sec) = 345
Resistencia en estado fundido (ETA* a G* = 2 kPa) = 1,1 E+05 poise

30 EJEMPLO 2

Preparación del aducto de MgCl₂-H₂O esférico

Se preparó un apoyo esférico compuesto por MgCl₂ y agua según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

35 Preparación del componente sólido

En un autoclave de acero 401 con agitador, se introdujeron 35 L de TiCl₄ junto con 1750 g del apoyo esférico preparado tal como se describió anteriormente a una temperatura de 0°C.

40 La suspensión se calentó y se mantuvo en agitación durante 4,5 horas a 135°C. Luego de eso, con agitación, la temperatura se disminuyó hasta 90°C y se mantuvo constante durante otros 30'.

45 A continuación, la agitación se detuvo y el líquido se extrajo con sifón del reactor. Se llevaron a cabo seis lavados con hexano (2 a 60°C + 4 a 25°C).

El componente sólido esférico se descargó y se secó al vacío a alrededor de 50°C (se recuperaron 1,670 g de catalizador puro).

50 La composición del sólido era la siguiente:

Ti	11,2% (en peso)
Mg	15,2% (en peso)

ES 2 556 349 T3

Cl	58,3% (en peso)
Disolv.	3,10% (en peso)
Factor L.A.	2,3

La difracción del patrón de rayos X del catalizador preparado en el ejemplo mostró dos picos diferentes en los valores 2θ de 48,3° y 50,0° respectivamente y un pico en los valores 2θ de 25,3°.

- 5 El catalizador así obtenido se evaluó en polimerización de HDPE según el procedimiento general para suspensiones, del cual se obtuvieron 170 g de polímero con las siguientes características:

MIF = 1,3 g/10'

MIP = 0,13 g/10'

- 10 Bdp = 0,346 (morfología esférica)

Además, se utilizó en la polimerización en fase gaseosa general con la diferencia de que en un matraz de vidrio de tres bocas con capacidad de 100 mL se introdujeron, en el siguiente orden: 20 mL de hexano anhidro, 0,75 g de TIBA y 0,18 g del catalizador. Estos se mezclaron todos juntos y se agitaron a temperatura ambiente durante 5 minutos y luego se introdujeron en el reactor de 1 L mantenido en un flujo de propano.

15

Mediante el uso de sobrepresión de propano, se inyectó el catalizador activado en el reactor de fases gaseosas. La presión final fue de alrededor de 23 bares, y se mantuvo constante durante la polimerización a 95 °C durante 120 minutos mediante la alimentación de etileno.

20

Por último, el reactor se despresurizó y la temperatura se disminuyó a 30°C. El polímero recogido se secó a 70°C con flujo de nitrógeno (140 g obtenidos) y mostró las siguientes características:

Densidad aparente del polímero = 0,456 g/cc (morfología esférica)

25

MIE = 0,36 g/10'

MIP = 1,4 g/10'

MIF = 24,8 g/10'

Hinchamiento de extrudido (So a 1025 1/sec) = 336

Resistencia en estado fundido (ETA* a G*= 2 kPa) = 2,90 E+05 poise

30

EJEMPLO 3

Preparación del aducto de MgCl₂-H₂O esférico

- 35 Se preparó un apoyo esférico compuesto por MgCl₂ y agua según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

Preparación del componente sólido

- 40 En un autoclave de acero 401 con agitador, se introdujeron 32 L de TiCl₄ junto con 1200 g de apoyo esférico preparado tal como se describió anteriormente a una temperatura de 0°C.

La suspensión se calentó y se mantuvo en agitación durante 4,5 horas a 135°C. Luego de eso, con agitación, la temperatura se disminuyó hasta 90°C y se mantuvo constante durante otros 30'.

- 45 A continuación, la agitación se detuvo y el líquido se extrajo con sifón del reactor. Se llevaron a cabo seis lavados con hexano (2 a 60°C + 4 a 25°C).

El componente sólido esférico se descargó y se secó al vacío a alrededor de 50°C (se recuperaron 1,670 g de catalizador puro).

La composición del sólido era la siguiente:

Ti	6,7% (en peso)
Mg	18,6% (en peso)
Cl	64,0% (en peso)
Disolv.	1,8% (en peso)
Factor L.A.	2,0

50

La difracción del patrón de rayos X del catalizador preparado en el ejemplo mostró dos picos diferentes en los valores 2θ de 48,3° y 50,0°, respectivamente.

- 55 El catalizador así obtenido se evaluó en polimerización de HDPE según el procedimiento general para suspensiones, del cual se obtuvieron 170 g de polímero con las siguientes características:

MIF = 3,4 g/10'

MIP = 0,22 g/10'
Bdp = 0,346 (morfología esférica)

EJEMPLO 4

5 Preparación del componente sólido

10 Se sometió un apoyo esférico de la fórmula $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ con un tamaño medio de alrededor de 46 μm a un tratamiento térmico en corriente de N_2 en un intervalo de temperatura de 50-150°C hasta que se obtuvieron partículas esféricas que tenían un contenido de alcohol residual de alrededor del 24% (0,7 moles de alcohol por cada mol de $MgCl_2$).

15 En un reactor de cristal 2 1 proporcionado con agitador, se introdujeron cuidadosamente 0,9 L de $TiCl_4$ a 0°C, 60 g del apoyo y 45 cc de $Ti(iPrO)_4$.

20 El todo se calentó a 135°C durante 150 minutos y estas condiciones se mantuvieron por 5 horas más. La agitación fue interrumpida y, luego de 30 minutos, la fase líquida se separó del sólido. A continuación, se llevaron a cabo 6 lavados con hexano anhidro (0,91), dos de los cuales se llevaron a cabo a 60°C y cuatro a temperatura ambiente. Luego del secado al vacío a alrededor de 50°C, se recuperaron 103 g de partículas de flujo libre. El sólido mostró las siguientes características:

- 25 - Ti 18,5 % (en peso)
- Mg 10,3 % (en peso)
- Cl 53,7 % (en peso)
- OEt 0,9 % (en peso)
- Oi-Pr <0,1 % (en peso)

30 La difracción del patrón de rayos X del catalizador preparado en el ejemplo mostró dos picos diferentes en los valores 2θ de 48,3° y 50,0°, respectivamente.

Las mediciones de porosidad se llevaron a cabo de acuerdo con la metodología descrita en el texto y los resultados se expresan aquí:

B.E.T. (SORPTOMATIC 1900)		Porosímetro serie 2000 (Hg)			
Porosidad cc/g	Área de superficie m^2/g	Por. total Cc/g	Área de superf. total m^2/g	Por. hasta 1 cc/g	Área de superf. de hasta 1 m^2/g
0,25	70,8	0,65	34,8	0,478	34,7

35 El catalizador obtenido hasta ahora se evaluó en polimerización HDPE ejecutada de acuerdo con la prueba descrita a continuación.

Polimerización de etileno (HDPE)

40 La prueba, llevada a cabo según el procedimiento general, proporcionó 120 g de polímero con las siguientes características:

MIF = 3,3 g/10'
MIP = 0,16 g/10'
45 Bdp = 0,314 (morfología esférica)

EJEMPLO 5

50 Preparación del aducto de $MgCl_2 \cdot H_2O$ esférico

Se preparó un apoyo esférico compuesto por $MgCl_2$ y agua según el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

Preparación del componente sólido

55 En un autoclave de acero de 40 L con agitador, se introdujeron 35 L de $TiCl_4$ junto con 1750 g de apoyo esférico preparado tal como se describió anteriormente a una temperatura de 0°C. Luego, manteniendo la misma

temperatura, se introdujeron 210 g de tetracloruro de hafnio en el reactor. La suspensión se calentó y se mantuvo en agitación durante 4,5 horas a 135°C.

5 A continuación, la agitación se detuvo y el líquido se extrajo con sifón del reactor. Se llevaron a cabo seis lavados con hexano (2 a 60°C + 4 a 25°C).

El componente sólido esférico se descargó y se secó al vacío a alrededor de 50°C (se recuperaron 1,670 g de catalizador puro).

La composición del sólido era la siguiente:

10

Ti	4,5% (en peso)
Hf	5,9% (en peso)
Mg	17,5% (en peso)
Cl	60,0% (en peso)
Disolv.	1,4% (en peso)
Factor L.A.	2,1

La difracción del patrón de rayos X del catalizador preparado en el ejemplo (registrada según el método descrito en el texto anterior) mostró dos picos diferentes en los valores 2θ de 48,3° y 50,0° respectivamente.

15 La prueba de polimerización de suspensión, llevada a cabo según el procedimiento general, proporcionó 130 g de polímero con las siguientes características:

MIF = 2,8 g/10'

Bdp = 0,423 (morfología esférica)

20

Polimerización de etileno en fase gaseosa (HDPE)

La prueba fue llevada a cabo según el procedimiento general; así se obtuvieron 140 g de polímero con las siguientes características:

25

Densidad aparente del polímero = 0,472 g/cc (morfología esférica)

MIE = 0,29 g/10'

MIP = 1,5 g/10'

MIF = 23,8 g/10'

30

Hinchamiento (So a 1025 1/sec) = 287

Resistencia en estado fundido (ETA* a G*= 2 kPa) = 2,30 E+05 poise

Ejemplo 6

35 Preparación de un PE con DPM amplia en un proceso de polimerización en cascada

El proceso de polimerización se llevó a cabo en una planta funcionando continuamente y básicamente equipada con un pequeño reactor (caja de precontacto) en el que se mezclan los componentes catalizadores para formar un sistema catalítico, un segundo recipiente donde se coloca el sistema catalítico formado en la etapa anterior y también equipado con medios para mezclar, y dos reactores de lecho fluidizado (*reactores de polimerización*) que se mantienen en condiciones de fluidización con propano.

40

Los siguientes reactivos se introducen en la caja de precontacto:

- el componente catalizador sólido preparado según se describió en el ejemplo 3

45

- propano líquido como diluyente

- una solución de compuesto de alquilo de aluminio

La temperatura se encuentra en el intervalo de 10 - 60°C y el tiempo de permanencia (primer y segundo recipiente) oscila entre 15 minutos y 2 horas. En la Tabla 1 se resumen las condiciones experimentales específicas utilizadas para evaluar el catalizador preparado en el ejemplo 3.

50

El sistema catalítico así obtenido se introdujo directamente desde la sección de precontacto (primer y segundo recipiente) al primer reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa manejado en las condiciones expresadas en la Tabla 2. Luego, el polímero producido en el primer reactor de fase gaseosa se transfirió a un segundo reactor de fase gaseosa que funcionaba en las condiciones expresadas en la Tabla 3.

55

El polímero descargado del reactor final se transfirió, en primer lugar, a la sección de vaporización y luego se secó a 70°C en un flujo de nitrógeno y se pesó. Las propiedades del polímero se muestran en la Tabla 4.

ES 2 556 349 T3

Tabla 1

Precontacto						
1° recipiente					2° recipiente	
Cat. (g/h)	Tipo AIR ₃	AIR ₃ / Cat. (g/g)	Tiempo (min)	T (°C)	Tiempo (min)	T° (°C)
16	Tiba	5	40	50	27	50

Tabla 2

Primer reactor de lecho fluidizado					
C ₂ ⁻ (mol%)	H ₂ /C ₂ ⁻ (mol)	Tiempo (h)	P barg	T (°C)	Producción (Kg/h)
15	1,4	1,5	24	75	30,1

Tabla 3 continuación

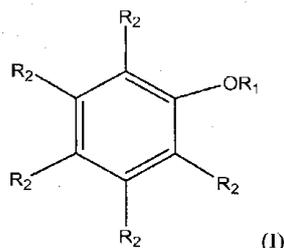
Segundo reactor de lecho fluidizado						
Tiempo (h)	T (°C)	P barg	C ₂ H ₄ (mol%)	H ₂ / C ₂ ⁻ (mol)	C6- (g/h)	Producción (Kg/h)
2,3	95	24	23	0,072	150	60,9

Tabla 4 - Polímero final

MIF (g/10)	6,8
MIF/MIP	30,0
Densidad aparente (Kg/dm ³)	0,489
tamaño MEDIO Hdpe micrones	1033
Finos < 180 micrones % en peso	0,2
Densidad efectiva g/cc	0,9551
Hinchamiento (So a 1025 1/sec)	270
Resistencia en estado fundido (ETA* a G*=2 kPa)	2,0 E+06

REIVINDICACIONES

- 5 1. Componentes catalizadores que comprenden átomos de Mg, Ti y halógeno y que se caracterizan por el hecho de que (a) los átomos de Ti están presentes en una cantidad superior al 4% en función del peso total de dicho componente catalizador, (b) la cantidad de los átomos de Mg y Ti es tal que el cociente molar de Ti/Mg es inferior a 1 y (c) en un espectro de difracción de rayos X presentan, en el intervalo de ángulos de difracción 2θ de entre $47,0^\circ$ y $52,0^\circ$, al menos dos picos de difracción en los ángulos de difracción 2θ de $48,0 \pm 0,2^\circ$ y $50,2 \pm 0,2^\circ$.
- 10 2. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el pico de difracción más intenso es aquel en 2θ de $50,2 \pm 0,2^\circ$.
3. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la intensidad de la línea de difracción en $48,0 \pm 0,2^\circ$ es inferior a 0,8 veces la intensidad de la línea de difracción más intensa.
- 15 4. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cociente molar de Ti/Mg es igual o inferior a 0,9.
5. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de átomos de titanio es superior al 4,5%.
- 20 6. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que más del 80% de los átomos de titanio se encuentra en un estado de valencia de +4.
- 25 7. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el factor "LA" es superior a 0,5, donde LA es el equivalente molar de las especies aniónicas que faltan para satisfacer todos los equivalentes molares de los cationes presentes en el componente catalizador sólido que no han sido satisfechos por el equivalente molar total de los aniones presentes en el componente catalizador sólido, refiriéndose todos los equivalentes molares de aniones y cationes a la cantidad molar de Ti.
- 30 8. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de Ti tiene la fórmula $Ti(OR^{III})_nX_{4-n}$, donde n es un número comprendido entre 0 y 1 inclusive, R^{III} es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y X es halógeno.
- 35 9. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de Ti, $Ti(OR^{III})_nX_{4-n}$, se combina con algunas cantidades de $TiOCl_2$.
10. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además derivados de Hf de fórmula $Hf(OR^V)_nX_{4-n}$, donde n es un número comprendido entre 0 y 1 inclusive, R^V es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y X es halógeno.
- 40 11. Un sistema catalítico para la polimerización de olefinas obtenido mediante la reacción de los componentes catalizadores de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 con compuestos de organoaluminio.
- 45 12. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 11, en el que los compuestos de organoaluminio son compuestos de Al-trihidrocarbilo.
13. El sistema catalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un donante externo.
- 50 14. El sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el donante externo se selecciona de aquellos con la siguiente fórmula



donde:

R_2 , iguales o diferentes la una de la otra, son átomos de hidrógeno o radicales hidrocarburo C_{1-20} que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 a 17 de la tabla periódica de los elementos o grupos

alcoxi de la fórmula $-OR_1$, dos o más grupos R_2 pueden estar conectados para formar un ciclo; R_1 son radicales hidrocarburo C_1-C_{20} que contienen opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 a 17 de la tabla periódica de los elementos.

- 5 15. Un proceso para la polimerización de etileno llevado a cabo en presencia del sistema catalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14.