

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 602**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2012 E 12806005 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2794680**

54 Título: **Componentes de catalizadores prepolimerizados para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

23.12.2011 EP 11195477

23.12.2011 US 201161580104 P

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

15.02.2016

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 y

MORINI, GIAMPIERO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 559 602 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 de catalizadores prepolimerizados para la polimerización de olefinas.

5 La presente invención se refiere a componentes de catalizadores para la preparación de (co)polímeros de etileno utilizando procesos de (co)polimerización de fase gaseosa, en suspensión o a granel.

10 Los componentes de catalizadores de alto rendimiento para la polimerización de olefinas y en particular para etileno son conocidos en la técnica. Son obtenidos en general, soportando en un dihaluro de magnesio un compuesto de titanio normalmente elegido de haluros de titanio, alcóxido y haloalcoholatos. Dichos componentes de catalizadores se utilizan entonces con un compuesto de alquilo de aluminio en la polimerización de etileno. Este tipo de componentes de catalizadores, junto con los catalizadores obtenidos de los mismos, son utilizados en gran medida en las plantas para la (co)polimerización de etileno operando tanto en fase líquida (en suspensión o a granel) como en fase gaseosa. Sin embargo, el uso de los componentes de catalizadores como tales no es completamente satisfactorio. De hecho, debido a la alta reactividad del etileno, la cinética de la reacción de polimerización es muy alta. Como consecuencia, el catalizador se somete a una tensión muy fuerte durante la etapa inicial de polimerización que puede provocar la rotura descontrolada del catalizador en sí. Este evento es la causa de la formación de partículas finas de polímero que, a su vez, conduce a baja densidad aparente del polímero y a dificultades del proceso operativo.

20 En el intento de resolver estos problemas, el catalizador se prepolimeriza en condiciones controladas, de modo de obtener catalizadores prepolimerizados con el propósito de retener una mejor morfología. De hecho, se cree que después de la prepolimerización, los catalizadores aumentan su resistencia de modo tal que se disminuye la tendencia a romperse en condiciones de polimerización. Como consecuencia, se reduciría la formación de partículas finas y se aumentaría la densidad aparente general. Típicamente, los catalizadores se prepolimerizan con una olefina que es a menudo la misma olefina que luego se polimeriza en el principal paso de polimerización. Por consiguiente, los catalizadores no estereoespecíficos utilizados para la polimerización de etileno a menudo se prepolimerizan con etileno. La prepolimerización con etileno de un catalizador no estereoespecífico a ser utilizado en polimerización de etileno. Sin embargo, no resuelve completamente el problema. De hecho, las propiedades morfológicas y la resistencia del catalizador se mejoran, en su caso, sólo en combinación con una disminución inaceptable de la actividad de polimerización del catalizador. Esto se confirma por ejemplo mediante USP 4.325.837 que divulga en la tabla 14A y 14B, el uso de un catalizador no estereoespecífico prepolimerizado con etileno a una medida tal de menos de 50% p.v., en base al peso del catalizador prepolimerizado total. La actividad y las propiedades morfológicas del polímero producido con el catalizador prepolimerizado son en ciertos casos menores que el del no prepolimerizado. En la misma patente se dice (columna 37 líneas 57-60) que el uso de un catalizador prepolimerizado no tiene ventaja con respecto al no prepolimerizado. El documento WO 01/85803 describe que mediante la prepolimerización de un catalizador no estereoespecífico con monómeros proquirales sería posible obtener un catalizador para la polimerización de olefinas capaces de producir polímeros con alta densidad aparente y que tiene una actividad que es más alta que el catalizador no prepolimerizado original. Sin embargo, el catalizador prepolimerizado descrito, aunque es de interés en ciertas condiciones de polimerización, no muestra una estabilidad morfológica aceptable bajo polimerización llevada a cabo en condiciones drásticas tales como aquellas llevadas a cabo en presencia de una alta cantidad de hidrógeno para preparar polímeros de etileno con bajo peso molecular. Más aun, se ha indicado que el catalizador prepolimerizado de propileno tiende a formar una cantidad demasiado alta de agregados de partículas que tienen que retirarse para tener un lote homogéneo con una pérdida de material consecuente.

50 También se ha descrito en la técnica anterior la opción para utilizar más de un monómero en la etapa de prepolimerización. La opción preferida es la de utilizar mezclas de diferentes monómeros polimerizados simultáneamente produciendo así prepolímeros aleatorios. El documento EP-A-435332 es un ejemplo de dichas enseñanzas que describen la preparación de un prepolímero obtenido mediante la polimerización de cantidades pequeñas de etileno y propileno. El sistema prepolímero/catalizador se utiliza entonces en la preparación de copolímeros heterofásicos de propileno.

55 También se enseña la prepolimerización secuencial de diferentes monómeros aunque limitada a ciertos tipos específicos de monómeros. El documento EP-A-604401 divulga la preparación de un catalizador prepolimerizado obtenido por el contacto de, en condiciones de polimerización, un sistema catalizador con (1) una olefina lineal y (2) una olefina no lineal para formar un copolímero de bloque de olefina lineal/olefina no lineal como un producto sólido prepolimerizado. Este catalizador prepolimerizado, después de haber sido sometido a un tratamiento de titanación, se utiliza entonces en la polimerización de propileno. El etileno y propileno se enumeran entre las olefinas lineales, mientras que los monómeros de hidrocarburo, olefinas ramificadas y monómeros aromáticos que contienen anillos saturados se incluyen en la definición de olefinas no lineales. Ejemplos comparativos llevados a cabo sin la etapa de prepolimerización muestran que el tratamiento de prepolimerización específico no tiene efecto sobre la actividad del catalizador o la estabilidad morfológica, mientras que el mayor impacto es sobre las propiedades mecánicas del producto de polímero final.

65

El solicitante ha encontrado ahora que sometiendo un componente de catalizador sólido a un tratamiento de prepolimerización secuencial específico con ciertos monómeros es posible obtener un catalizador prepolimerizado con un copolímero de bloque dotado con una característica de porosidad peculiar. Dichos catalizadores, cuando se utilizan en la polimerización de etileno, son capaces de generarse en polímeros de alto rendimiento con morfología regular incluso en condiciones de polimerización drásticas.

Por lo tanto es un objeto de la presente invención un componente de catalizador prepolimerizado para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, caracterizado por comprender (i) un componente de catalizador sólido no estereoespecífico que comprende Ti, Mg y un halógeno y que tiene una porosidad, debido a los poros con un radio de hasta $1\ \mu\text{m}$, en el rango de $0,2$ a $0,8\ \text{cm}^3/\text{g}$ y (ii) una cantidad de un (co)polímero de bloque de etileno/alfa-olefina en el rango de $0,1$ hasta $5\ \text{g}$ por g de dicho componente de catalizador sólido (i), siendo caracterizado dicho componente de catalizador prepolimerizado por una porosidad con mercurio debido a los poros de hasta $1\ \mu\text{m}$ de menos de 70% del valor de porosidad con mercurio de dicho componente de catalizador sólido no estereoespecífico (i). De acuerdo con la presente invención la expresión "componente de catalizador sólido no estereoespecífico" significa un componente de catalizador sólido que proporciona, en condiciones de polimerización estándar descritas en la sección experimental, un homopolímero de propileno que tiene una insolubilidad en xileno a 25°C menor que 80% y preferiblemente menor que 75% .

De acuerdo con la presente invención la expresión copolímero de bloque de etileno/alfa olefina significa un copolímero principalmente constituido por secuencias o fracciones de moléculas polimerizadas de etileno y secuencias o fracciones de moléculas polimerizadas de alfa olefina; es decir, el copolímero de bloque se constituye principalmente por una mezcla de cadenas distintas de homopolímeros de etileno y cadenas distintas de homopolímero de alfa olefina o mezclas de cadenas que tienen distintas porciones largas (bloques) de secuencias polimerizadas de etileno y secuencias polimerizadas de propileno. Dichos copolímeros de bloque se obtienen típicamente mediante polimerización secuencial en la cual la polimerización no ocurre básicamente con la presencia simultánea de dos monómeros. En otras palabras, el monómero sucesivo se polimeriza sólo cuando el previo ha desaparecido ya sea porque está completamente polimerizado o porque ha sido eliminado.

Preferiblemente, la alfa-olefina se selecciona de aquellas de $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, en donde R^1 es un grupo alquilo lineal $\text{C}_1\text{-C}_6$. Preferiblemente, la alfa-olefina se selecciona de propileno, buteno-1, hexeno-1 y octeno-1. Más preferiblemente, la alfa olefina es propileno.

Preferiblemente, la cantidad de (co)polímero de bloque de etileno/alfa-olefina es inferior a $3\ \text{g}$, más preferiblemente inferior a $2\ \text{g}$ y especialmente inferior a $1\ \text{g}$ por g de componente de catalizador sólido. En una realización particularmente preferida, dicha cantidad es de $0,1$ a $0,9\ \text{g}$ por g de componente de catalizador sólido.

Preferiblemente, en el (co)polímero de bloque de etileno/alfa-olefina la cantidad de fracción polimerizada de etileno se encuentra en el rango de 10 a 90% , más preferiblemente de 15 a 85 y especialmente de 30 a 80% de la cantidad total de prepolímero de etileno/alfa-olefina.

En esta conexión, se ha observado sorprendentemente un efecto sinérgico en la densidad aparente de los polímeros de etileno obtenidos mediante la polimerización de etileno en presencia del catalizador prepolimerizado de la invención. En particular, la densidad aparente de polímeros de etileno obtenidos mediante la polimerización en suspensión de etileno con catalizadores prepolimerizados que contienen etileno/alfa-olefina, en particular propileno, prepolímeros, es mayor que el valor esperado en base a la combinación lineal de los valores de densidad aparente obtenidos mediante la polimerización de etileno con, respectivamente, catalizador prepolimerizado de homopolímeros de etileno y catalizadores prepolimerizados de homopolímeros de propileno.

Preferiblemente, el componente de catalizador prepolimerizado tiene una porosidad con mercurio debido a los poros de hasta $1\ \mu\text{m}$ en el rango de $0,15$ a $0,5\ \text{cm}^3/\text{g}$ y más preferiblemente de $0,15$ a $0,4\ \text{cm}^3/\text{g}$.

Preferiblemente, al menos 55% , más preferiblemente al menos 60% y especialmente al menos 65% de la porosidad con mercurio es debido a los poros que tienen un radio de poro de hasta $0,2\ \mu\text{m}$.

Preferiblemente, el componente de catalizador sólido no estereoespecífico comprende un compuesto de titanio y un dihaluro de magnesio. Los haluros de magnesio, preferentemente MgCl_2 , en forma activa utilizados como un soporte para los catalizadores Ziegler-Natta, son ampliamente conocidos de la bibliografía de la patente. Las patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en catalizadores Ziegler-Natta. Se conoce a partir de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o co-soporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectros de rayos X en los cuales la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo se disminuye en intensidad y se amplía para formar un halo.

Los compuestos de titanio preferidos utilizados en el componente de catalizador sólido no estereoespecífico de la presente invención son aquellos de la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{II}})_{n-y}\text{X}_y$, donde R^{II} es un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, X es halógeno, n es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y n. Particularmente los compuestos preferidos son TiCl_4 , TiCl_3 y Ti-tetraalcoholatos o Ti-cloroalcoholatos de la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{III}})_a\text{Cl}_{n-a}$ donde n es la valencia de titanio, a

es un número comprendido entre 1 y n, y R^{III} es un grupo alquilo o arilo C₁-C₈. Preferiblemente R^{III} se selecciona de etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, n-octilo y fenilo.

El compuesto de titanio puede preformarse, o se produce in-situ por la reacción de un tetrahaluro de titanio, en particular TiCl₄, con alcoholes R^{II}OH o con alcóxidos de titanio que tienen la fórmula Ti(OR^{II})₄ donde R^{II} tiene el significado definido anteriormente.

Preferiblemente, más de 50%, más preferiblemente más de 70% y especialmente más de 90% de los átomos de titanio están en el estado de valencia 4⁺.

Los componentes de catalizadores sólidos no estereoespecíficos pueden comprender un compuesto donador de electrones (donador interno) seleccionado de entre éteres, ésteres, aminas y cetonas. Sin embargo, como ya se ha explicado, el componente de catalizador sólido debe ser no estereoespecífico de acuerdo con la definición ya proporcionada y determinada de acuerdo con la prueba informada en la sección de caracterización. Por lo tanto, si está presente, el compuesto donador de electrones debe ya sea no tener capacidad estereorreguladora o estar presente en dicha cantidad que no proporciona suficiente capacidad estereorreguladora al catalizador. Como una indicación general, los donadores de electrones que no tienen capacidad estereorreguladora pueden estar presentes en un amplio rango de cantidades pero preferiblemente en tal medida que su relación molar con Ti es inferior a 10, preferiblemente inferior a 7 y más preferiblemente inferior a 5. Preferiblemente, los donadores que tienen capacidad estereorreguladora o que pertenecen a la fórmula (I) a continuación, están presentes en una cantidad tal para proporcionar relaciones ED/Ti menores que 0,5, preferiblemente menores que 0,3 y más preferiblemente menores que 0,1.

Compuestos donadores de electrones preferidos se seleccionan de ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos tales como ftalatos, acetatos, benzoatos, alcoxibencenos descritos en el documento WO2011/015553, éteres de alquilo cíclicos tales como tetrahidrofurano y compuesto donador de electrones de la fórmula (I) a continuación



en la cual R, R₁, R₂ y R₃ son, independientemente, hidrógeno o grupos hidrocarburo C₁-C₂₀ que también pueden condensarse para formar un ciclo, R₄ y R₅ son grupos alquilo C₁-C₂₀ o grupos R₆CO donde R₆ es un grupo alquilo o arilo C₁-C₂₀, o pueden ser unidos con R y R₃ respectivamente para formar un ciclo; pudiendo contener dichos grupos R a R₆ heteroátomos seleccionados de O, Si, halógenos, S, N y P.

Preferiblemente, cuando R y R₄ forman un ciclo, R₅ es un grupo alquilo C₁-C₂₀. Preferiblemente, en el compuesto donador de electrones de la fórmula (I), R, R₄ y R₅ son metilo.

Preferiblemente, en el compuesto donador de electrones de la fórmula (I), R₁ a R₃ son hidrógeno. Cuando R₄ y R₅ son grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos se eligen preferiblemente entre grupos alquilo C₁-C₅ y más preferiblemente entre metilo o etilo. Preferiblemente ambos son metilo. Entre los grupos R₆CO preferido es acetilo y bencilo.

Los compuestos donadores de electrones de la fórmula (I) son diacetato de etilenglicol, 1,2-dimetoxipropano, 1,2-dietoxipropano, 1,2-dietoxietano, éter de metil tetrahidrofurfurilo, siendo 1,2-dimetoxipropano el más preferido.

Como se mencionó anteriormente dichos donadores no tienen capacidad estereorreguladora o son utilizados en una cantidad tal que no proporcionan suficiente capacidad estereorreguladora.

Además de las características mencionadas anteriormente, el componente de catalizador sólido no estereoespecífico (a) puede mostrar una porosidad P_F (debido a los poros con un radio de hasta 1 μm) determinada con el método de mercurio en el rango de 0,2 a 0,80 cm³/g y más preferiblemente de 0,3 a 0,70 cm³/g a menudo en el rango 0,35-0,60 cm³/g.

El área superficial medida por el método BET es preferiblemente más baja que 80 y en particular está comprendida entre 10 y 70 m²/g. La porosidad medida mediante el método BET se encuentra generalmente comprendida entre 0,10 y 0,50, preferentemente entre 0,10 y 0,40 cm³/g.

La porosidad con mercurio debido a los poros de hasta 1 μm del componente de catalizador prepolimerizado es inferior a la del precursor del componente de catalizador sólido no estereoespecífico correspondiente, es decir, en su forma no prepolimerizada. Preferiblemente, la porosidad del componente de catalizador prepolimerizado es inferior a 70%, más preferiblemente inferior a 65% y especialmente en el rango de 62 a 35% del valor de porosidad con mercurio del precursor del componente de catalizador sólido no estereoespecífico correspondiente en forma no prepolimerizada.

Las partículas del componente sólido tienen básicamente morfología esférica y diámetro promedio comprendido entre 5 y 150 μm, preferiblemente de 20 a 100 μm y más preferiblemente de 30 a 80 μm. Con partículas que poseen una morfología básicamente 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.

Un método adecuado para la preparación de componentes esféricos mencionados anteriormente comprende un paso (a) en el cual un compuesto de $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$, en donde $0,3 \leq m \leq 1,7$ y R^{III} es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene 1-12 átomos de carbono se hace reaccionar con dicho compuesto de titanio de la fórmula $Ti(OR^I)_nX_4$, en la cual n, y, X y R^I tienen el mismo significado que el ya definido. En este caso, $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$ representa un precursor de dihaluro de Mg. En general se pueden obtener estos tipos de compuestos 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 el documento 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 el documento USP 5.100.849 y 4.829.034. Los aductos que tienen el contenido de alcohol final deseado pueden obtenerse directamente utilizando la cantidad seleccionada de alcohol directamente durante la preparación del aducto. Sin embargo, si se obtendrán aductos con porosidad aumentada es conveniente preparar primero los aductos con más de 1,7 moles de alcohol por mol de $MgCl_2$ y luego someterlos a un proceso de desalcoholización térmico y/o químico. El proceso de desalcoholización térmico se lleva a cabo en flujo de nitrógeno a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C hasta que el contenido de alcohol se reduce al valor en el rango de 0,3 a 1,7. Un proceso de este tipo se describe en el documento EP 395083.

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 μm en el rango de 0,15 a 2,5 cm^3/g , preferiblemente de 0,25 a 1,5 cm^3/g .

En la reacción del paso (a) la relación molar Ti/Mg es estequiométrica o mayor; preferiblemente esta relación es mayor que 3. Aun más preferiblemente se utiliza un gran exceso de compuesto de titanio. Los compuestos de titanio preferidos son tetrahaluos de titanio, en particular $TiCl_4$. La reacción con el compuesto de Ti puede ser llevada a cabo mediante la suspensión del aducto en $TiCl_4$ frío (en general a 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-140°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-8 preferiblemente de 0,5 a 3 horas. El exceso de compuesto de titanio puede separarse a temperaturas altas mediante filtración o sedimentación y extracción con sifón. El paso (a) puede repetirse dos veces o más. En casos de catalizadores que contienen un compuesto donador de electrones, este último se agrega preferiblemente junto con el compuesto de titanio en el sistema de reacción para la reacción con el aducto $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$. Sin embargo, también primero puede ponerse en contacto con el aducto solo y luego el producto formado de este modo se hace reaccionar con el compuesto de titanio. Como un método alternativo, el compuesto donador de electrones puede agregarse por separado en un paso adicional después de completar la reacción entre el aducto y el compuesto de titanio.

El componente de catalizador prepolimerizado final puede obtenerse mediante prepolimerización del componente de catalizador sólido no estereoespecífico con el etileno y la alfa-olefina.

En particular, el prepolímero de bloque de la presente invención puede obtenerse mediante una secuencia de prepolimerización específica que comprende primero la prepolimerización de etileno y después de su compleción, la prepolimerización de la alfa olefina. La prepolimerización de primero el etileno y luego el propileno es la más preferida. La prepolimerización es normalmente llevada a cabo en presencia de un compuesto de Al-alquilo.

El compuesto de alquilo-Al (B) se elige preferiblemente entre los compuestos de trialkilaluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. El uso de tri-n-octilaluminio es particularmente preferido. También es posible utilizar mezclas de trialkilaluminios con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$.

Se ha encontrado particularmente ventajoso llevar a cabo dicha prepolimerización utilizando cantidades bajas del compuesto de alquilo-Al. En particular, dicha cantidad podría ser tal que tiene una relación molar Al/Ti de 0,01 a 50, preferiblemente de 0,01 a 10 y más preferiblemente de 0,05 a 3.

La prepolimerización puede llevarse a cabo en fase líquida (suspensión o solución) o en fase gaseosa a temperaturas en el rango de 20 a 100°C, preferiblemente en el rango de 30 y 90°C y más preferiblemente en el rango de 30 y 70°C. Más aun, se lleva a cabo preferiblemente en un diluyente líquido en particular seleccionado de hidrocarburos líquidos. Entre ellos, el pentano, hexano y heptano son preferidos.

Como se explicó, los componentes de catalizadores prepolimerizados obtenidos de este modo pueden utilizarse en la (co)polimerización de etileno, permitiendo obtener, con altos rendimientos, polímeros con morfología regular particularmente expresada en términos de densidad aparente alta. Los catalizadores de la invención pueden utilizarse en cualquiera de los procesos de polimerización de olefina conocidos en la técnica. Pueden utilizarse por ejemplo en una polimerización en suspensión utilizando como diluyente un disolvente de hidrocarburos inerte o polimerización a granel utilizando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como un medio de reacción. Más aun, también pueden utilizarse en el proceso de polimerización llevado a cabo en fase gaseosa. El proceso de fase gaseosa puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fijo fluidizado o agitado o en un reactor de fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas una de las cuales trabaja en condiciones de fluidización

rápidas y otra de las cuales el polímero fluye bajo acción de la gravedad. También, puede utilizarse una combinación de ambos tipos de reactores de fase gaseosa.

En particular, los catalizadores de la invención se proporcionan con características que los vuelven particularmente adecuados para los procesos de polimerización de fase líquida (a granel o en suspensión) y gaseosa. Pueden utilizarse en la configuración de plantas de polimerización incluyendo o no una sección de prepolimerización. De hecho, ya que los catalizadores no tienen problemas de envejecimiento también pueden prepolimerizarse en una escala de lote y luego utilizarse en plantas de polimerización de olefina de fase líquida o gaseosa que trabajan sin una línea de prepolimerización.

En particular, dichos procesos de (co)polimerización de etileno pueden llevarse a cabo en presencia de un catalizador que comprende (A) el componente de catalizador prepolimerizado descrito anteriormente y (B) un compuesto de Al-alquilo del tipo descrito anteriormente. En el principal proceso de polimerización la cantidad de Al es más alta que la utilizada en el prepoli. Preferiblemente, el compuesto de Al se utiliza en una cantidad tal que la relación Al/Ti es más alta que 1 y está comprendida en general entre 10 y 800. El proceso de polimerización descrito anteriormente puede llevarse a cabo en las condiciones de polimerización en general conocidas en la técnica. Por consiguiente, la polimerización en general se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 120°C, preferiblemente de 40 a 80°C.

En cualquiera de los procesos de polimerización utilizados (polimerización de fase líquida o gaseosa) el catalizador que forma los componentes (A) y (B) puede hacer precontacto antes de agregarlos al reactor de polimerización. Dicho paso de precontacto puede llevarse a cabo en ausencia de olefina polimerizable u opcionalmente en presencia de dicha olefina en una cantidad de hasta 3 g por g de componente de catalizador sólido. Los componentes que forman el catalizador pueden ponerse en contacto con un disolvente de hidrocarburos inerte líquido tal como propano, n-hexano o n-heptano a una temperatura inferior a aproximadamente 60°C y preferiblemente de aproximadamente 0°C a 30°C durante un periodo de tiempo de 10 segundos a 60 minutos.

El proceso anterior es adecuado para la preparación de un amplio rango de productos de polietileno. Como ejemplo pueden prepararse los siguientes productos: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad superior a 0,940 g/cm³), que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono; polietilenos de baja densidad lineal (LLDPE, que tienen una densidad inferior que 0,940 g/cm³) y densidad muy baja y densidad ultra baja (ULDPE y VLDPE, que tienen una densidad inferior a 0,920 g/cm³, a 0,880 g/cm³) que consisten en copolímeros de etileno con una o más α -olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, que tienen un contenido de moles de unidades derivadas del etileno superiores a 80%; Los siguientes ejemplos se proporcionan a los efectos de ilustrar de mejor manera la invención sin limitarla.

EJEMPLOS

Caracterización

Las propiedades se determinan según los siguientes métodos:

Índice de fluidez MIE: ASTM-D 1238 condición E

Porosidad con mercurio: la medición se lleva a cabo mediante el uso de un porosímetro serie 140-240 Pascal de Carlo Erba.

La porosidad es determinada por la intrusión de mercurio bajo presión. Para esta determinación, se hace uso de un dilatómetro calibrado (diámetro capilar 3 mm) CD₃P (de Carlo Erba) que está conectado a un depósito de mercurio y a una bomba de alto vacío. Una cantidad pesada de muestra se coloca en el dilatómetro. Luego, el aparato se coloca a alto vacío y se mantiene en estas condiciones durante aprox. 20 minutos. A continuación, el dilatómetro se conecta al depósito de mercurio y el mercurio se deja llenar lentamente el dilatómetro 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 100 kPa. Posteriormente, el dilatómetro calibrado se transfiere en un autoclave con aceite para la presión alta a modo de alcanzar valores de presión de hasta 200 MPa. Bajo el efecto de la presión, el mercurio ingresa en los poros de las partículas y el nivel de mercurio disminuye consecuentemente.

La porosidad (cm³/g), la curva de distribución de poros y el tamaño de poro promedio se calculan directamente desde la curva de distribución de poros integral, que es una función de la reducción de volumen de mercurio y los valores de presión aplicados. Todos estos datos se proporcionan y elaboran mediante la computadora asociada al porosímetro que está equipada con un programa informático dedicado suministrado por Carlo Erba. Después del cálculo, el radio de poros promedio es proporcionado como promedio ponderado de la única contribución de radio de poros promedio para cada intervalo de porosidad.

Procedimiento general para la prueba de polimerización de propileno estándar

Se utilizó un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, manómetro, termómetro, sistema de alimentación de catalizadores, líneas de alimentación de monómeros y camisa termostática. El reactor se cargó con

0,01 g de componente de catalizador sólido y con 6,6 mmoles de TEAL. Más aun, se agregaron 1,6 kg de propileno y 1,5 NL de hidrógeno. El sistema se calentó a 70°C durante 10 min, bajo agitación y se mantuvo bajo estas condiciones durante 120 min. Al cabo de la polimerización, el polímero se recuperó mediante la eliminación de todos los monómeros sin reaccionar y se secó al vacío.

5

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

En un autoclave de 4 litros de acero inoxidable, desgasificado en una corriente de N₂ a 70°C, se introdujeron 1600 cc de hexano anhidro, 0,04 g de componente esférico y 0,87 g de triisobutilaluminio (Tiba). El todo se mezcló, se calentó hasta 75°C y luego se introdujeron 4 bares de H₂ y 7 bares de etileno. La polimerización duró 2 horas durante las cuales se introdujo etileno para mantener la presión constante.

10

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 prepolimerización con catalizador y/o la inyección del sistema catalítico en el reactor de lecho fluidizado.

15

El aparato para fase gaseosa 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 se despresurizó y el reactor se lavó con propano puro, se calentó hasta 80°C y finalmente, se cargó con propano (60 mol%), etileno (10 mol%) e hidrógeno (30 mol%) que tienen 24 bar de presión total.

20

En un matraz de vidrio de tres bocas con capacidad de 100 mL se introdujeron en el siguiente orden: 20 mL de hexano anhidro, 0,7 g de TIBA y 0,25 g del componente de 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 con 100 g de propano. Aquí se mantuvo a 40°C por 2 horas antes de la introducción del sistema catalítico en el reactor de lecho fluidizado donde comienza la polimerización. La prueba de polimerización dura 2 horas.

25

Ejemplos

30

Ejemplo comparativo I

Preparación del componente sólido

35

Preparación del soporte esférico (aducto de MgCl₂/EtOH)

Un aducto de alcohol y cloruro de magnesio se preparó siguiendo el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009. El aducto que contenía aproximadamente 3 moles de alcohol y tenía un tamaño promedio de aproximadamente 40 µm. El aducto se sometió a tratamiento térmico, bajo corriente de nitrógeno, en un rango de temperatura de 50-150°C hasta que se alcanzó un contenido de peso de aproximadamente 41% de alcohol.

40

En un reactor de vidrio de 2 l proporcionado con agitador, se introdujeron 1 L de TiCl₄, 50 g del soporte preparado como se describió anteriormente y a temperatura de 0°C, 4,0 g de 1,2-dimetoxipropano (1,2 DMP) (Mg/DMP = 8,0 mol/mol). La mezcla completa se calentó y mantuvo bajo agitación durante 120 minutos a 100°C. Después, la agitación se discontinuó y el líquido se extrajo con sifón. Se realizaron dos lavados con hexano nuevo (1 litro) a 50°C y luego, se realizaron otros dos lavados más con hexano a temperatura ambiente. El componente sólido esférico se descargó y secó al vacío a aproximadamente 50°C.

45

La composición del sólido era la siguiente:

50

Titanio total	4,2 % (en peso)
Mg	18,0 % (en peso)
1,2-DMP	3,8 % (en peso)

Su porosidad debido a los poros que tienen un radio de hasta 1 µm fue 0,49 cm³/g, debiéndose 84% de esta porosidad a los poros que tienen un radio igual o inferior a 0,2 µm.

55 Cuando se sometió al procedimiento estándar de polimerización de propileno produjo un polímero de propileno que tenía 68% de insolubilidad en xileno a 25°C.

Prepolimerización secuencial de propileno-etileno

- En un reactor de vidrio de 1,5 L proporcionado con un agitador, se introdujeron 1,0 L de hexano a 20°C y, mientras se agitaba, 50 g del componente de catalizador preparado como se describió anteriormente a 10°C. Manteniendo constante la temperatura interna, 15 g (40 cc) de tri-n-octilaluminio (TNOA) en hexano (aproximadamente 370 g/l) se introdujeron lentamente en el reactor y la temperatura se mantuvo a 10°C. Después de 10 minutos de agitación, se introdujeron cuidadosamente 20 g de propileno en el reactor a la misma temperatura durante un tiempo de 2 horas. Se monitoreó el consumo de propileno en el reactor y se discontinuó la polimerización cuando una conversión teórica de 0,4 g de polímero por g de catalizador se consideró alcanzada. Luego, después de 30' de agitación adicional, se agregaron 30 g de etileno en el reactor en 3 horas para completar el proceso de prepolimerización. Nuevamente se monitoreó el consumo de monómero para obtener una conversión teórica final de 1,0 g de polímeros totales (PP y PE) por gramo de catalizador de partida. El producto se lavó cuatro veces con hexano a una temperatura de 20°C (50 g/l). Su porosidad debido a los poros que tienen un radio de hasta 1 µm fue 0,35 cm³/g, debiéndose 50% de esta porosidad a los poros que tienen un radio igual o inferior a 0,2 µm.
- El componente de catalizador sólido prepolimerizado (A) obtenido de este modo se empleó en la polimerización de etileno de acuerdo con el procedimiento en suspensión y de fase gaseosa cuyos resultados se indican en la tabla 1 y 2 respectivamente.

Ejemplo 2

- Se utilizó el mismo catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1 pero el proceso de prepolimerización se llevó a cabo de la siguiente manera:

en un reactor de vidrio de 1,5 L proporcionado con un agitador, se introdujeron 1,0 L de hexano a 20°C y, mientras se agitaba, 50 g del componente de catalizador preparado como se describió anteriormente a 10°C. Manteniendo constante la temperatura interna, 15 g (40 cc) de tri-n-octilaluminio (TNOA) en hexano (aproximadamente 370 g/l) se introdujeron lentamente en el reactor y la temperatura se mantuvo a 10°C. Luego, se agregó ciclohexilmetildimetoxisilano a la suspensión para tener un Al/Si = 100 mol/mol. Después de 10 minutos de agitación, se introdujeron cuidadosamente 30 g de etileno en el reactor a la misma temperatura durante un tiempo de 3 horas. Se monitoreó el consumo de etileno en el reactor y se discontinuó la polimerización cuando una conversión teórica de 0,6 g de polímero por g de catalizador se consideró alcanzada. Luego, después de 30' de agitación adicional, se agregaron 20 g de propileno en el reactor en 2 horas para completar el proceso de prepolimerización. Nuevamente se monitoreó el consumo de monómero para obtener una conversión teórica final de 1,0 g de polímeros (PE y PP) por gramo de catalizador de partida. El producto se lavó cuatro veces con hexano a una temperatura de 20°C (50 g/l).

Su porosidad debido a los poros que tienen un radio de hasta 1 µm fue 0,23 cm³/g, debiéndose 71% de esta porosidad a los poros que tienen un radio igual o inferior a 0,2 µm.

- El componente de catalizador sólido prepolimerizado (A) obtenido de este modo se empleó en la polimerización de etileno de acuerdo con el procedimiento en suspensión y de fase gaseosa cuyos resultados se indican en la tabla 1 y 2 respectivamente.

Ejemplo 3

- El catalizador se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 2 pero el proceso de prepolimerización se llevó a cabo en ausencia de ciclohexilmetildimetoxisilano.

Su porosidad debido a los poros que tienen un radio de hasta 1 µm fue 0,30 cm³/g, debiéndose 70% de esta porosidad a los poros que tienen un radio igual o inferior a 0,2 µm.

- El componente de catalizador sólido prepolimerizado (A) obtenido de este modo se empleó en la polimerización de etileno de acuerdo con el procedimiento en suspensión cuyos resultados se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

- El catalizador se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1 pero el proceso de prepolimerización se llevó a cabo utilizando sólo etileno (50 g alimentados en 5 h) como monómero para conseguir una conversión final de 1,0 g de PE por gramo de catalizador.

Su porosidad debido a los poros que tienen un radio de hasta 1 µm fue 0,49 cm³/g, debiéndose 36% de esta porosidad a los poros que tienen un radio igual o inferior a 0,2 µm.

- El componente de catalizador sólido prepolimerizado (A) obtenido de este modo se empleó en la polimerización de etileno de acuerdo con el procedimiento en suspensión y de fase gaseosa, cuyos resultados se indican en la tabla 1 y 2 respectivamente.

- Ejemplo comparativo 5

ES 2 559 602 T3

El catalizador se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 2 pero el proceso de prepolimerización se llevó a cabo utilizando sólo propileno (50 g alimentados en 5 h) como monómero para conseguir una conversión final de 1,0 g de PP por gramo de catalizador.

- 5 Su porosidad debido a los poros que tienen un radio de hasta 1 μm fue 0,27 cm^3/g , debiéndose 52% de esta porosidad a los poros que tienen un radio igual o inferior a 0,2 μm .

El componente de catalizador sólido prepolimerizado (A) obtenido de este modo se empleó en la polimerización de etileno de acuerdo con el procedimiento en suspensión y de fase gaseosa, cuyos resultados se indican en la tabla 1 y 2 respectivamente.

10

Tabla 1 - Pruebas de polimerización en suspensión de hexano

Ejemplo Cat. No.	Prepoli	Mil. Kg/g	MIE (g/10')	F/E	BDP (g/cc)	P50 (micrón)
Comp. 1	PP /PE	23,3	0,43	29,7	0,239	2349
2	PE /PP	22,3	0,30	27,2	0,320	1919
3	PE /PP	21,6	0,6	29,3	0,319	1842
Comp. 4	PE	7,7	1,1	36,0	0,326	1480
Comp. 5	PP	19,4	0,68	29,5	0,199	2122

Tabla 2 - Pruebas de polimerización de fase gaseosa

Ejemplo Cat. No.	Prepoli	Mil. Kg/g	MIE (g/10')	BDP (g/cc)	P50 (micrón)
Comp. 1	PP /PE	3,4	100	0,305	1180
2	PE/PP	4,5	110	0,406	1228
Comp. 4	PE	2,0	120	0,404	960
Comp. 5	PP	4,2	99	0,288	1160

15

REIVINDICACIONES

1. Un componente de catalizador prepolimerizado para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, que comprende (i) un componente de catalizador sólido no estereoespecífico que comprende Ti, Mg y un halógeno y que tiene una porosidad, debido a los poros con un radio de hasta $1\ \mu\text{m}$, en el rango de $0,2$ a $0,8\ \text{cm}^3/\text{g}$ y (ii) una cantidad de un (co)polímero de bloque de etileno/alfa-olefina en el rango de $0,1$ hasta $5\ \text{g}$ por g de dicho componente de catalizador sólido (i), siendo caracterizado dicho componente de catalizador prepolimerizado por una porosidad con mercurio debido a los poros de hasta $1\ \mu\text{m}$ de menos de 70% del valor de porosidad con mercurio de dicho componente de catalizador sólido no estereoespecífico (i), siendo determinada la porosidad por intrusión de mercurio bajo presión utilizando un porosímetro serie 140-240 Pascal de Carlo Erba.
2. El componente de catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la alfa-olefina se selecciona de aquellas de $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, en donde R^1 es un grupo alquilo lineal $\text{C}_1\text{-C}_6$.
3. El componente de catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la alfa-olefina es propileno.
4. El componente de catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la cantidad de (co)polímero de bloque de etileno/alfa-olefina es inferior a $3\ \text{g}$ por g de componente de catalizador sólido.
5. El componente de catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la cantidad de fracción polimerizada de etileno está en el rango de 10 a 90% de la cantidad total de prepolímero de etileno/alfa-olefina.
6. El componente de catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual al menos 55% de la porosidad con mercurio es debido a poros que tienen un radio de poro de hasta $0,2\ \mu\text{m}$.
7. El componente de catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la porosidad con mercurio del componente de catalizador prepolimerizado es de menos de 65% del valor de porosidad con mercurio del componente de catalizador sólido (i).
8. El componente de catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el componente de catalizador sólido comprende además un compuesto donador de electrones seleccionado de ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, alcoxibencenos, éteres de alquilo cíclicos y el compuesto donador de electrones de la fórmula (I) a continuación

$$\text{RR}_1\text{C}(\text{OR}_4)\text{-CR}_2\text{R}_3(\text{OR}_5)\quad (\text{I})$$
en la cual R, R_1 , R_2 y R_3 son, independientemente, hidrógeno o grupos hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que también pueden condensarse para formar un ciclo, R_4 y R_5 son grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ o grupos R_6CO - donde R_6 es un grupo alquilo o arilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, o pueden ser unidos con R y R_3 respectivamente para formar un ciclo; pudiendo contener dichos grupos R a R_6 heteroátomos seleccionados de O, Si, halógenos, S, N y P.
9. Un sistema catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto obtenido por el contacto (A) de un componente de catalizador prepolimerizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes y (B) un compuesto de Al-alquilo.
10. Un proceso para la (co)polimerización de etileno caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 9.