

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 467**

51 Int. Cl.:

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2014 PCT/EP2014/061958**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14202420**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2014 E 14728587 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 3010944**

54 Título: **Componentes catalizadores pre-polimerizados para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

18.06.2013 EP 13172377

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

29.11.2017

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

Observaciones:

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

ES 2 644 467 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 pre-polimerizados para la polimerización de olefinas

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se relaciona con componentes catalizadores para la preparación de (co)polímeros de etileno mediante el uso de procesos de (co)polimerización de fase gaseosa, de suspensión o a granel.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los componentes catalizadores de alto rendimiento para la polimerización de olefinas y en particular, para etileno, son bien conocidos en la técnica. Se obtienen generalmente soportando, en un dihaluro de magnesio, un compuesto de titanio elegido de haluros de titanio, alcóxido y haloalcoholados. Dichos componentes catalizadores se utilizan
 15 junto con un compuesto de alquil aluminio en la polimerización de etileno. Estos componentes catalizadores, y los catalizadores obtenidos de ellos, se utilizan ampliamente en las plantas para la (co)polimerización de etileno que funciona en fase líquida (suspensión o a granel) y en fase gaseosa. Sin embargo, el uso de los componentes 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 de ello, el catalizador se somete a una
 20 tensión muy fuerte durante la etapa inicial de la polimerización que puede ocasionar un quiebre sin control del catalizador en sí mismo. Este hecho es la causa de la formación de partículas finas de polímero, que, a su vez, genera una densidad aparente baja del polímero y dificultades operativas del proceso.

25 En el intento de resolver estos problemas, el catalizador se pre-polimeriza en condiciones controladas, para obtener los catalizadores pre-polimerizados con el objeto de tener una buena morfología. De hecho se cree que después de la pre-polimerización, los catalizadores aumentan su resistencia de forma tal que disminuye la tendencia de quebrarse en condiciones de polimerización. Como consecuencia, se reduciría la formación de partículas finas y mejoraría la densidad aparente general. Típicamente, los catalizadores se pre-polimerizan con una olefina que suele ser la misma olefina que posteriormente se polimeriza en la etapa de polimerización principal. Por lo tanto, los catalizadores no estereoespecíficos utilizados para la polimerización de etileno suelen pre-polimerizarse con etileno. La
 30 pre-polimerización con etileno de un catalizador no-estereoespecífico que se utilizará en la polimerización de etileno no resuelve el problema por completo. De hecho, las propiedades morfológicas y la resistencia del catalizador mejoran, solo en combinación con una disminución inaceptable de la actividad de polimerización del catalizador. Esto es confirmado, por ejemplo, por USP 4,325,837, la cual divulga en las tablas 14A y 14B el uso de un catalizador no estereoespecífico pre-polimerizado con etileno hasta un grado menor que un 50% de peso corporal, sobre la base del peso del catalizador pre-polimerizado total. La actividad y las propiedades morfológicas del polímero producido con el catalizador pre-polimerizado son, en algunos casos, inferiores al catalizador no pre-polimerizado. En la misma patente (columna 37, líneas 57-60) se indica que el uso de un catalizador pre-polimerizado no tiene ventaja respecto del catalizador no pre-polimerizado.

35 WO01/85803 describe que, mediante la pre-polimerización de un catalizador no estereoespecífico con monómeros proquirales, sería posible obtener un catalizador para la polimerización de olefinas capaz de producir polímeros con densidad aparente alta y que tiene una actividad que es mayor que la del catalizador original no pre-polimerizado. La prepolimerización se lleva a cabo a temperatura ambiente, en presencia de un compuesto de alquil aluminio y un monómero (propileno) para obtener una conversión de polimerización baja. El catalizador prepolimerizado obtenido ofrece alta actividad, pero aún necesita mejorar en términos de estabilidad morfológica cuando se somete a una
 40 polimerización de etileno llevada a cabo en condiciones drásticas. Asimismo, las partículas del catalizador prepolimerizado muestran una velocidad de asentamiento lenta que hace que su productividad disminuya a raíz del mayor tiempo requerido para desviar el medio líquido en que estaban suspendidas.

45 El solicitante ha descubierto que cuando el pre-polímero de un catalizador prepolimerizado muestra características específicas en términos de estereoregularidad y peso molecular, dicho catalizador prepolimerizado está dotado con una velocidad de asentamiento alta y estabilidad morfológica junto con alta actividad. De hecho, dicho catalizador, cuando se utiliza en la polimerización de etileno, es capaz de generar polímeros de alto rendimiento con morfología regular aún en condiciones de polimerización drásticas.

SUMARIO DE LA INVENCION

50 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un componente catalizador pre-polimerizado para la polimerización de olefinas, caracterizado por comprender un componente catalizador sólido no estereoespecífico, que comprende Ti, Mg y un halógeno y una cantidad de un (co)polímero de una alfa olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, donde R es un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ que oscila entre 0,1 y 500 g por gramo de dicho componente catalizador sólido, dicho (co)polímero se caracteriza por una isotacticidad entre un 60% y un 95% molar expresada en términos de pentadas isotácticas y por una viscosidad intrínseca, medida en tetralina a 135°C de al menos 1,0 dL/g.

55

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La isotacticidad oscila entre un 65% y un 90% y especialmente entre un 65% y un 85%. Se prefiere especialmente que la isotacticidad se encuentre entre un 70% y un 85%.

5 En otra realización específica, la viscosidad intrínseca es igual o mayor que 1,3 y más preferentemente igual o mayor que 1,5. Se prefiere especialmente que la viscosidad intrínseca oscile entre 1,5 y 2,5 dL/g. En una realización particular de la presente invención cuando la viscosidad intrínseca oscila entre 1,0 y 1,5, la isotacticidad es mayor que un 70%.

En otra realización preferida, la isotacticidad es mayor que un 70% y la viscosidad intrínseca oscila entre 1,5 y 2,5 dL/g.

10 En la presente invención, el término «componente catalizador sólido no estereoespecífico» significa un componente catalizador sólido que genera, 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 un 60%, preferentemente menor que un 55% y más preferentemente menor que un 50%.

Preferentemente, la alfa-olefina se selecciona de aquellos de $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ donde R^1 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal.

15 Preferentemente, la alfa olefina se selecciona de propileno, buteno-1, hexeno-1 y octeno-1. Más preferentemente, la alfa-olefina es propileno.

En una realización específica, la cantidad de (co)polímero de alfa olefina es menor que 100g, más preferentemente menor que 50g y especialmente menor que 10g por gramo de componente catalizador sólido. En una realización particularmente preferida, dicha cantidad oscila entre 0,5 y 5 gramos por gramo de componente catalizador sólido.

20 Preferentemente, el componente catalizador sólido tiene una porosidad de mercurio debido a poros hasta 1 μm que oscilan entre 0,1 y 0,4 cm^3/g .

25 Preferentemente, el componente catalizador sólido no estereoespecífico comprende un compuesto de titanio y un dihaluro de magnesio. Los haluros de magnesio, preferentemente MgCl_2 , en forma activa utilizada como soporte para catalizadores Ziegler-Natta, son ampliamente conocidos de la bibliografía de patentes. Las patentes USP 4,298,718 y USP 4,495,338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en los catalizadores de Ziegler-Natta. Se sabe 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 un espectro de rayos X en el que la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo disminuye en intensidad y es ampliada para formar un halo.

30 Los compuestos de titanio preferidos utilizados en el componente catalizador sólido no estereoespecífico de la presente invención son aquellos de 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. Los compuestos particularmente preferidos son TiCl_4 , TiCl_3 y Ti-tetraalcoholados o Ti-cloroalcoholados de 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 $\text{C}_1\text{-C}_8$. Preferentemente, R^{III} se selecciona de etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, n-octilo y fenilo.

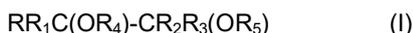
35 El compuesto de titanio se puede pre-formar, o se produce in situ mediante reacción de un tetrahaluro de titanio, en particular TiCl_4 , con alcoholes $\text{R}^{\text{II}}\text{OH}$ o con alcóxidos de titanio que tienen la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{II}})_4$ donde R^{II} tiene el significado definido anteriormente.

40 Preferentemente, más que un 50%, más preferentemente más que un 70%, y especialmente más que un 90% de los átomos de titanio están en el estado de valencia 4⁺.

45 Los componentes catalizadores sólidos no estereoespecíficos pueden comprender un compuesto donador de electrones (donador interno), seleccionados entre éteres, ésteres, aminas y cetonas. Sin embargo, como ya se explicó, el componente catalizador sólido debe ser no estereoespecífico de conformidad con la definición ya dada y determinado de conformidad con la prueba informada en la sección de caracterización. Por lo tanto, de estar presente, el compuesto donador de electrones no debe tener capacidad estereoreguladora o estar presente en dicha cantidad que no brinde suficiente capacidad estereoreguladora al catalizador. Como indicación general, los donadores de electrones que no tienen capacidad estereoreguladora pueden estar presentes en una amplia gama de cantidades, pero preferentemente en la medida en que su relación molar con Ti sea menor que 10, preferentemente menor que 7 y más preferentemente menor que 5. Preferentemente, los donadores que tienen capacidad estereoreguladora o pertenecen a la fórmula (I) que aparece a continuación, están presentes en cantidad tal para generar relaciones de ED/Ti menores que 0,5, preferentemente menores que 0,3 y más preferentemente menores que 0,1.

50 Los compuestos donadores de electrones preferidos se seleccionan de ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos como ftalatos, acetatos, en particular, etilacetato, benzoatos, alcoxibencenos descritos en WO2011/015553, éteres de alquilo cíclicos como tetrahidrofurano y compuesto donador de electrones de fórmula (I) que aparece a continuación:

55



en donde R, R₁, R₂ y R₃ son, independientemente, hidrógeno, o grupos hidrocarburo C₁-C₂₀ que también se pueden condensar 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 se pueden unir con R y R₃ respectivamente para formar un ciclo; dichos grupos R a R₆posiblemente contengan heteroátomos seleccionados de O, Si, halógenos, S, N y P.

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

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

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

Como se mencionó anteriormente, dichos donadores no tienen una capacidad estereoreguladora o se utilizan en una cantidad que no brindan capacidad estereoreguladora suficiente.

Además de las características anteriormente mencionadas, el componente catalizador sólido no estereoespecífico (a) puede mostrar una porosidad P_F determinada con el método de mercurio que oscila entre 0,2 y 0,80 cm³/g y más preferentemente, entre 0,3 y 0,70 cm³/g generalmente en el rango de 0,35-0,60 cm³/g.

El área de superficie medida por el método BET es preferentemente menor que 80 y en particular está comprendida entre 10 y 70 m²/g. La porosidad medida por el método BET está comprendida generalmente entre 0,10 y 0,50, preferentemente entre 0,10 y 0,40 cm³/g.

Las partículas del componente sólido tienen una morfología sustancialmente esférica y un diámetro promedio comprendido entre 5 y 150 μm, preferentemente entre 20 y 100 μm y más preferentemente entre 30 y 80 μm. Como partículas que tienen una morfología sustancialmente esférica, éstas están pensadas donde la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o menor que 1,5 y preferentemente menor que 1,3.

Un método adecuado para la preparación de componentes esféricos mencionados anteriormente comprende una etapa (a) en donde un compuesto MgCl₂.mR^{III}OH, donde 0,3 ≤ m ≤ 1,7 y R^{III} es un radical alquilo, cicloalquilo, o arilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, reacciona con el compuesto de titanio de la fórmula Ti(OR^I)_nX_{4-n}, en la que n, X y R^I tienen el mismo significado ya definido.

En este caso, MgCl₂.mR^{III}OH representa un precursor de dihaluro de Mg. Estos tipos de compuestos se pueden obtener generalmente mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, que funciona en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). La emulsión se enfría rápidamente, haciendo que el aducto se solidifique en la forma de partículas esféricas. Los métodos representativos para la preparación de estos aductos esféricos se informan por ejemplo en USP 4,469,648 , USP 4,399,054, y WO98/44009 . Otro método utilizable para la esferonización es el enfriamiento por pulverización descrito por ejemplo en USP 5,100,849 y 4,829,034 . Los aductos que tienen el contenido de alcohol final deseado se pueden obtener utilizando directamente la cantidad seleccionada de alcohol directamente durante la preparación del aducto. Sin embargo, si se deben obtener los aductos con mayor porosidad, es conveniente preparar, en primer lugar, los aductos con más de 1,7 moles de alcohol por mol de MgCl₂ y someterlos posteriormente a un proceso de desagregación térmica y/o química. El proceso de desagregación térmica se lleva a cabo en flujo de nitrógeno a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C hasta que el contenido de alcohol se reduzca al valor que oscila entre 0,3 y 0,7. Un proceso de este tipo se describe en EP395083.

En general, estos aductos desagregados también se caracterizan por una porosidad (medida por el método de mercurio) debido a poros con radios de hasta 0,1μm que oscilan entre 0,15 y 2,5 cm³/g preferentemente entre 0,25 y 1,5 cm³/g.

En esta reacción de etapa (a) la relación molar Ti/Mg es estequiométrica o mayor; preferentemente esta relación es mayor que 3. Aún más preferentemente, se utiliza un gran exceso de compuesto de titanio. Los compuestos de titanio preferidos son tetrahaluos de titanio, en particular TiCl₄. La reacción con el compuesto Ti se puede producir suspendiendo el aducto en TiCl₄ frío (generalmente 0°C); la mezcla se calienta a 80-140°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,50-8 horas, preferentemente durante 0,5 a 3 horas. El exceso de compuesto de titanio se puede separar a temperaturas altas mediante filtración o sedimentación y desviación. La etapa (a) se puede repetir dos o más veces. En el caso de catalizadores que contienen un compuesto donador de electrones, este último se puede agregar junto con el compuesto de titanio en el sistema de reacción para la reacción con el aducto de MgCl₂.mR^{III}OH. Sin embargo, también se puede contactar, por primera vez, con el aducto solo y posteriormente el producto formado puede reaccionar con el compuesto de titanio. Como un método alternativo, el compuesto donador

de electrones se puede agregar en forma independiente en otra etapa después de la conclusión de la reacción entre el aducto y el compuesto de titanio.

5 El componente catalizador pre-polimerizado de la presente invención se puede obtener mediante la pre-polimerización del componente catalizador sólido no estereoespecífico con la alfa olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$. En particular, el prepolímero de la presente invención se puede obtener poniendo en contacto la olefina, el componente catalizador sólido no estereoespecífico, un alquil aluminio (B) como cocatalizador, y un compuesto donador de electrones externo (C) en una cantidad para obtener una relación molar (B)/(C) menor que 100.

Preferentemente, el compuesto donador de electrones (C) se utiliza en una cantidad tal para generar una relación molar de (B)/(C) entre 0,1 y 50, preferentemente entre 1 y 20 y más preferentemente entre 1 y 10.

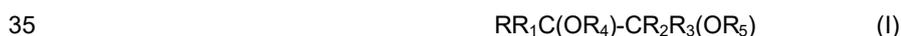
10 El compuesto Al-alquilo (B) se elige preferentemente entre compuestos de trialquil aluminio como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. Se prefiere particularmente el uso de tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar mezclas de trialquilaluminio con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, como AlEt_2Cl y $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$.

15 Se ha considerado particularmente ventajoso llevar a cabo dicha pre-polimerización utilizando cantidades bajas de compuesto de Al-alquilo. En particular, dicha cantidad puede ser tal como para tener una relación molar de Al/Ti entre 0,01 y 50, preferentemente, entre 0,01 y 10, y más preferentemente entre 0,05 y 3.

El compuesto donador de electrones externo se puede seleccionar de alcohol, glicoles, ésteres, cetonas, aminas, amidas, nitrilos, alcoxisilanos y éteres.

20 Entre los alcoxisilanos preferidos se encuentran aquellos de fórmula $(\text{R}_7)_a(\text{R}_8)_b\text{Si}(\text{OR}_9)_c$, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 4 y la suma (a+b+c) es 4; R_7 , R_8 , y R_9 , son radicales con 1 a 18 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos. Se prefieren particularmente los compuestos de silicio en donde a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R_7 y R_8 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3 a 10 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos y R_9 es un grupo alquilo C_1 - C_{10} , en particular metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son (donador C) de metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, (donador D) de dicitlopentildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)texildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano, N,N-dietilaminotrietoxisilano. Además, se prefieren los compuestos de silicio en donde a es 0, c es 3, R_8 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos y R_9 es metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano. También se pueden emplear aminosilanos divulgados en EP-A-1538167.

Entre los éteres preferidos se encuentren los alcoxibencenos descritos en WO2011/015553, éteres de alquilo cíclicos como tetrahidrofurano, 1,3-diéteres como aquellos descritos en EP362705 y EP728769 y un compuesto donador de electrones de fórmula (I) que aparece a continuación



en donde R, R_1 , R_2 y R_3 son, independientemente, hidrógeno, o grupos hidrocarburo C_1 - C_{20} que también se pueden condensar para formar un ciclo, R_4 y R_5 son grupos alquilo C_1 - C_{20} , o grupos R_6CO - donde R_6 es un grupo alquilo o arilo C_1 - C_{20} o se pueden unir con R y R_3 respectivamente para formar un ciclo; dichos grupos R a R_6 posiblemente contengan heteroátomos seleccionados de O, Si, halógenos, S, N y P.

40 Preferentemente, cuando R y R_4 forman un ciclo, R_5 es un grupo alquilo C_1 - C_{20} . Preferentemente, en el compuesto donador de electrones de fórmula (I), R, R_4 y R_5 son metilo.

45 Preferentemente, en el compuesto donador de electrones de fórmula (I) R_1 a R_3 son hidrógeno. Cuando R_4 y R_5 son grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos, se eligen preferentemente entre grupos alquilo C_1 - C_5 y más preferentemente entre metilo o etilo. Preferentemente, los dos son metilo. Entre los grupos R_6CO se prefieren acetilo y bencilo.

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

50 Los ésteres preferidos se pueden seleccionar de monoésteres de ácidos carboxílicos aromáticos como benzoatos, en particular los ésteres de alquilo C_1 - C_{10} de ácidos benzoicos, y monoésteres de ácidos carboxílicos alifáticos tipo ésteres de alquilo C_1 - C_8 de ácidos monocarboxílicos alifáticos, y el etilacetato es un ejemplo de ello.

Otra clase de interés es aquella de ésteres de alquilo C_1 - C_{10} de ácidos dicarboxílicos aromáticos tipo ftalatos y ésteres de alquilo C_1 - C_{10} de ácidos dicarboxílicos alifáticos tipo malonatos, succinatos y glutaratos. Además, se pueden emplear diésteres de diol como aquellos divulgados en USP 7,388,061 y WO2010/078494 .

Los ésteres preferidos son etilacetato, di-isobutil ftalato, p-etoxi-etilbenzoato, dietil 2,3-diisopropilsuccinato.

Los alcoholes preferidos son aquellos de fórmula R^3OH en donde el grupo R^3 es un grupo hidrocarburo C_1-C_{20} .

Preferentemente, R^3 es un grupo alquilo C_1-C_{10} . Los ejemplos específicos son metanol, etanol, isopropanol y butanol.

5 Las aminas preferidas son aquellas de fórmula NR^4_3 en donde los grupos R^4 , son, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_1-C_{20} con la condición de que sean contemporáneamente hidrógeno. Preferentemente, R^4 es un grupo alquilo C_1-C_{10} . Los ejemplos específicos son dietilamina, diisopropilamina y trietilamina.

Las amidas preferidas son aquellas de fórmula $R^5CONR^6_2$ en donde R^5 y R^6 son, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_1-C_{20} . Los ejemplos específicos son formamida y acetamida.

10 Los nitrilos preferidos son aquellos de fórmula R^3CN donde R^3 tiene el mismo significado asignado anteriormente. Un ejemplo específico es acetonitrilo.

Los glicoles preferidos son aquellos que tienen un número total de átomos de carbono menor que 50. Entre ellos, se prefieren particularmente los 1,2 glicoles o 1,3 glicoles que tienen un número total de átomos de carbono menor que 25. Los ejemplos específicos son etilenglicol, 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol.

15 La prepolimerización se puede llevar a cabo en fase líquida (suspensión o solución), o en fase gaseosa a temperaturas que oscilan entre -10 y $100^\circ C$, preferentemente que oscilan entre $0^\circ C$ y $50^\circ C$, y más preferentemente que oscilan entre $5^\circ C$ y $30^\circ C$. Además, se lleva a cabo preferentemente en un diluyente líquido en particular seleccionado de hidrocarburos líquidos. Entre ellos, se prefieren pentano, hexano y heptano. La alfa-olefina que se coloca se mantiene, preferentemente, en condiciones leves, en general menores que 50g/h, preferentemente menores que 30 g/h. La cantidad de alquil aluminio utilizada es generalmente menor que 20 moles de A1 por mol de Ti en el catalizador, preferentemente menor que 10 moles y preferentemente que oscila entre 0,2 y 2 moles de A1 por mol de Ti.

25 El catalizador prepolimerizado obtenido se puede utilizar como tal en la polimerización o se puede someter a otros tratamientos. Particularmente cuando el componente catalizador sólido utilizado en la prepolimerización no contiene un donador de electrones interno, constituye una realización preferida un tratamiento de prepolímero que comprende el soporte de un donador de electrones en el prepolímero. El donador de electrones se puede elegir entre los donadores internos ya descritos y se produce poniendo en contacto el prepolímero y el donador de electrones en un medio hidrocarburo líquido adecuado que posteriormente se remueve por secado. Otros tratamientos posibles son otra reacción con compuestos de titanio que contienen al menos un enlace Ti-halógeno, tratamientos con agentes halogenantes y tratamientos con alquil aluminios.

30 Como se explicó, los componentes catalizadores prepolimerizados obtenidos, que están dotados con tiempos de asentamientos menores respecto de los prepolímeros de la técnica anterior, se pueden utilizar en la (co)polimerización de etileno, permitiendo obtener, con altos rendimientos, polímeros con una morfología regular expresada particularmente en términos de densidad aparente alta. Asimismo, el catalizador muestra rendimientos excelentes en la copolimerización de etileno con alfa-olefinas permitiendo producir polímeros LLDPE que tienen un bajo contenido de fracción soluble en xileno respecto de una densidad polimérica determinada.

35 En particular, dichos procesos de (co)polimerización de etileno se pueden llevar a cabo en presencia de un catalizador que comprende (A) el componente catalizador pre-polimerizado descrito anteriormente y (B) un compuesto Al-alquilo del tipo descrito anteriormente. En el proceso de polimerización principal, la cantidad de A1 es mayor que aquella utilizada en la etapa de prepolimerización. Preferentemente, el compuesto Al se utiliza en una cantidad tal que la relación Al/Ti es mayor que 1 y está comprendida, generalmente entre 20 y 800. Aunque no es necesario, se puede utilizar un compuesto donador de electrones externo (C) como se describió anteriormente en la etapa de polimerización de etileno.

45 Los catalizadores de la invención se pueden utilizar en cualquiera de los procesos de polimerización de olefinas conocidos en la técnica. Se pueden utilizar, por ejemplo, en la polimerización de suspensión utilizando como diluyente un disolvente hidrocarburo inerte, o una polimerización a granel utilizando el monómero líquido como medio de reacción. En particular, se utilizan adecuadamente en el proceso de polimerización llevado a cabo en fase gaseosa.

50 El proceso de fase gaseosa se puede llevar 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 funciona en condiciones de fluidización rápida, y la otra en donde el polímero fluye en la acción de gravedad. Asimismo, se puede utilizar una combinación del tipo de reactores de fase gaseosa. En una realización preferida, el catalizador se utiliza para polimerizar etileno en un proceso de fase gaseosa de etapas múltiples en donde la primera etapa se lleva a cabo en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado y la etapa sucesiva se lleva a cabo en un segundo reactor de fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas, una de las cuales funciona en condiciones de fluidización rápida y la otra en donde el polímero fluye en la acción de gravedad.

Se pueden utilizar en la configuración de la planta de polimerización que incluye o no una sección de pre-polimerización. De hecho, dado que los catalizadores no tienen problemas de antigüedad, también se pueden pre-polimerizar en escala de lote y posteriormente utilizar en plantas de polimerización de olefinas líquidas o de fase gaseosa que funcionan sin una línea de pre-polimerización.

- 5 El proceso de polimerización anteriormente descrito se puede llevar a cabo en las condiciones de polimerización generalmente conocidas en la técnica. Por lo tanto, la polimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura entre 20 y 120°C, preferentemente entre 40 y 90°C.

10 En cualquiera de los procesos de polimerización utilizados (polimerización líquida o de fase gaseosa), los componentes formadores de catalizadores (A) y (B) se pueden contactar previamente antes de agregarlos al reactor de polimerización. Dicha etapa de pre-contacto se puede llevar a cabo en ausencia de una olefina polimerizable u opcionalmente en presencia de dicha olefina en una cantidad de hasta 3 gramos por gramo de componente catalizador sólido. Los componentes formadores de catalizadores pueden entrar en contacto con un disolvente hidrocarburo inerte líquido como propano, n-hexano o n-heptano a una temperatura debajo de aproximadamente 60°C y preferentemente entre aproximadamente 0°C y 30°C durante un periodo de tiempo entre 10 segundos y 60 minutos.

15 El proceso anterior es adecuado para la preparación de una amplia gama de productos de polietileno. Como ejemplo, se pueden preparar los siguientes productos: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad mayor que 0,940 g/cm³), que comprenden homopolímeros y copolímeros de etileno con α -olefinas que tienen entre 3 y 12 átomos de carbono; polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, que tienen una densidad menor que 0,940 g/cm³) y densidad muy baja y densidad ultra baja (ULDPE y VLDPE, que tienen una densidad menor que 0,920 g/cm³, a 0,880 g/cm³) que consisten de copolímeros de etileno con una o más α -olefinas que tienen entre 3 y 12 átomos de carbono, con un contenido de mol de unidades derivado de etileno mayor que un 80%.

Los siguientes ejemplos se brindan para ilustrar mejor la invención.

EJEMPLOS

25 Caracterización

Las propiedades se determinan de conformidad con los siguientes métodos:

Índice de fluidez MIE: ASTM-D 1238 condición E.

Determinación de pentadas (mmmm%)

30 El análisis se llevó a cabo en fracciones insolubles de xileno, se disolvieron aproximadamente 40 mg de polímero en 0,5 ml de 1,1,2,2-tetracloroetano-d₂. Se adquirieron espectros de ¹³C-NMR a 120°C en un espectrómetro Bruker AV-600 equipado con criosonda, que funciona a 150,91 MHz en el modo de transformación de Fourier. Se utilizaron un pulso de 90°, 15 segundos de demora entre pulsos y desacoplado de pulso compuesto (secuencia CPD, bi_WALTZ_65_64pl) para remover el acoplamiento de ¹H-¹³C. Se almacenaron alrededor de 512 transitorios en puntos de datos de 64K utilizando una ventana espectral de 9000 Hz. El pico de mmmm pentadas en la región de metilo a 21,80 ppm se utilizó como referencia interna. La tacticidad del prepolímero de polipropileno (PP) se evaluó de integrales de pentadas en la región de metilo de PP utilizando el análisis de microestructura descrito en la bibliografía ("Studies of the stereospecific polymerization mechanism of propylene by a modified Ziegler-Natta catalyst based on 125 MHz ¹³C n.m.r. spectra" Y. Inoue, Y. Itabashi, R. Chûjô Polymer, 1984, 25, 1640, y "Two-site model analysis of ¹³C n.m.r. of polypropylene polymerized by Ziegler-Natta catalyst with external alkoxysilane donors" R. Chûjô, Y. Kogure, T. Väänänen Polymer, 1994, 35, 339). En caso que señales superpuestas de extremos de cadena fueran sustraídas. La distribución de pentadas experimentales se colocó utilizando el modelo de dos sitios descrito en la segunda referencia (Polymer, 1994). Se informó pentadas totales en mmmm obtenidas de la colocación

45 Viscosidad intrínseca: Determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C. Después de la disolución de la muestra en tetrahidronaftaleno a 135°C, la solución se colocó en un viscosímetro capilar. El tubo del viscosímetro (tipo Ubbelohde) se rodea de una cubierta de vidrio cilíndrica; esta configuración permite un control de temperatura con un líquido termoestático circulante. El pasaje del menisco en frente de la lámpara superior comienza el contador que tiene un oscilador de cristal de cuarzo. El menisco detiene el contador a medida que pasa la lámpara inferior y se registra el tiempo de descarga: Esto se convierte en un valor de viscosidad intrínseca a través de la ecuación de Huggins, sabiendo el tiempo de flujo del disolvente puro en las mismas condiciones experimentales (mismo viscosímetro y misma temperatura). Se utiliza una sola solución polimérica para determinar [η].

Procedimiento general para la prueba de polimerización de propileno estándar

55 Se utilizó un autoclave de acero de 4 litros con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación del catalizador, líneas de alimentación del monómero y una cubierta de termostatación. El reactor se cargó con 0,01 gramos de componente catalizador sólido y 6,6 mmoles de TEAL. Además, se agregaron 1,6 kg de propileno y 1,5 NL

de hidrógeno. El sistema se calentó a 70°C durante 10 minutos bajo agitación, y se mantuvo en estas condiciones durante 120 minutos. Al final de la polimerización, el polímero se recuperó removiendo los monómeros no reactivos y se secó al vacío.

5 Se colocaron 2,5 gramos del polímero producido y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo proporcionado con un refrigerador y un condensador de reflujo y se mantuvieron en nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó a 135°C y se mantuvo bajo agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar a 0°C bajo agitación continua, y el polímero insoluble se filtró posteriormente a 0°C. El filtrado se evaporó en un flujo de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de la fracción soluble en xileno se expresó como un porcentaje de los 2,5 gramos originales, y luego, por diferencia, el % de X.I.

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

En una autoclave de acero inoxidable de 4 litros, desgasificado en una corriente de N₂ a 70 ° C, se introdujeron 1600 cc de hexano anhidro, 0,025 g de componente esférico y 0,5g de trietilaluminio (TEA). La mezcla se agitó, calentó a 75°C y posteriormente, se colocaron 4 bar de H₂ y 7 bar de etileno. La polimerización duró 2 horas durante las cuales se colocó etileno para mantener la presión constante.

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

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

20 El aparato de fase gaseosa se purificó fundiendo nitrógeno puro a 40°C durante 12 horas y posteriormente se circuló una mezcla de propano (10 bar, presión parcial) que contenía 0,2 gramos de triisobutilaluminio (TIBA) a 80°C durante 30 minutos. Se despresurizó posteriormente, y el reactor se lavó con propano puro, calentó a 80°C y finalmente se cargó con propano (un 60% mol), etileno (10% mol) e hidrógeno (30%mol) que tiene 24 bar de presión total.

25 En un matraz de vidrio de tres cuellos de 100 mL se introdujeron en el siguiente orden, 20 mL de heptano anhidro, 1,1 g de TIBA, 0,16 g de dietilcloroaluminio (DEAC), 0,014 g de tetrahidrofurano (THF) y 0,22g del componente catalizador. Se mezclaron entre sí y agitaron a temperatura ambiente durante 5 minutos y posteriormente se introdujeron en un reactor de 1L con 100g de propano. Aquí se mantuvieron a 50°C durante 1,5 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.

30 **Ejemplos**

Ejemplo 1

Procedimiento para la preparación del soporte esférico (aducto de MgCl₂/EtOH)

35 Se preparó un aducto de cloruro de magnesio y alcohol siguiendo el método descrito en el Ejemplo 2 de USP 4,399,054 pero que funciona a 2000 rpm en lugar de 10000 rpm. El aducto que contiene aproximadamente 3 moles de alcohol y aproximadamente 2,5% en peso de H₂O y tiene una granulometría de aproximadamente 55 µm. El aducto se sometió a un tratamiento térmico, en corriente de nitrógeno, en un intervalo de temperatura de 50 a 150°C hasta que se alcanzó el contenido en peso de un 25% de alcohol.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador no estereoespecífico

40 En un recipiente de reacción de 2 L, purgado con nitrógeno, se introdujo 1 L de TiCl₄ a 0°C. Posteriormente, a la misma temperatura, se agregaron 70 gramos de un aducto de MgCl₂/EtOH esférico que contenía un 25% de etanol, preparado como se describió anteriormente, bajo agitación.

La temperatura se elevó a 130°C en 2 horas y se mantuvo durante 60 minutos. Posteriormente, se discontinuó la agitación, el producto sólido se dejó asentar (en 1 hora manteniendo aún 130°C) y se obtuvo el líquido sobrenadante.

45 Se introdujo un volumen de TiCl₄ fresco en el reactor para tener nuevamente 1 L de suspensión total y la temperatura se elevó a 110°C bajo agitación. Esta temperatura se mantuvo durante 15', posteriormente la agitación se detuvo y se permitió que el sólido se asentara (en 1 hora a 110°C) y se obtuvo el líquido sobrenadante.

El residuo sólido se lavó posteriormente dos veces con hexano a 50°C y tres veces a 25°C y se secó al vacío a 30°C y se analizó.

50 El sólido en forma esférica tiene un contenido de magnesio de un 19,0% en peso y una granulometría promedio (P59) de 57 µm (micrones).

El componente sólido intermedio se probó en la polimerización de propileno, utilizando el método general descrito anteriormente. El polímero obtenido de dicha prueba tiene una fracción insoluble en xileno de 48,1%.

Prepolimerización de propileno

5 En reactor de vidrio de 1,5L proporcionado con un agitador, se introdujeron 0,8L de hexano a 20°C y mientras se agitaba se introdujeron 47 g de componente catalizador preparado como se describió anteriormente a 10°C. Manteniendo la temperatura interna constante, se introdujeron lentamente 14g de tri-n-octilaluminio (TnOA) en hexano (aproximadamente 370 g/l) en el reactor y la temperatura se mantuvo a 10°C. Después de una agitación de 3 minutos, se introdujo una cantidad fija de un compuesto donador de electrones externo (C) en el reactor en la cantidad indicada en la tabla 1. Después de 10', se introdujeron 61g de propileno cuidadosamente en el reactor a la misma temperatura en 6 horas manteniendo un flujo constante. El consumo de propileno en el reactor se monitoreó y la polimerización se discontinuó cuando se consideró que se alcanzó una conversión teórica de 1,3 gramos de polímero por gramo de catalizador. Las partículas prepoliméricas se dejaron asentar y se midió la tasa de sedimentación. (Datos en la tabla 1). El producto se lavó cuatro veces con hexano a una temperatura de 20°C (60g/L) y se secó al vacío a 30°C. Los catalizadores prepolimerizados se analizaron en términos de estereoregularidad (%mmmm) y peso molecular promedio (viscosidad intrínseca). Los datos se informan en la Tabla 1.

Soporte de donador de electrones interno en el catalizador prepolimerizado

Se cargaron aproximadamente 42g de catalizador prepolimerizado sólido preparado como se describe en el ejemplo anterior en un reactor de vidrio purgado con nitrógeno y suspendido con 0,8L de hexano a 50°C.

20 Posteriormente, se agregó acetato de etilo cuidadosamente en gotas (en 10 minutos) en una cantidad para alcanzar una relación molar de 1,7 entre Mg de catalizador prepolimerizado y la base orgánica de Lewis.

La suspensión se mantuvo bajo agitación durante 2 horas hasta alcanzar 50°C como temperatura interna.

Después de detenida la agitación, el sólido se dejó asentar. Se realizó un lavado único de hexano a temperatura ambiente antes de recuperar y secar el catalizador final.

La composición sólida final también aparece en la Tabla 1.

25 El componente catalizador sólido prepolimerizado obtenido se empleó en la polimerización de etileno de conformidad con el procedimiento de suspensión y de fase gaseosa, cuyos resultados se informan en las tablas 2 y 3, respectivamente.

Ejemplo comparativo 2

30 El catalizador se preparó de conformidad con el procedimiento descrito en el ejemplo 1 pero se llevó a cabo el proceso de polimerización sin la incorporación de un compuesto donador de electrones externo. La composición y caracterización del catalizador se informan en la Tabla 1. El componente catalizador sólido prepolimerizado obtenido se empleó en la polimerización de etileno de conformidad con el procedimiento de suspensión y de fase gaseosa, cuyos resultados se informan en las tablas 2 y 3, respectivamente. Tabla 1- Lista de tipo de donador de electrones y cantidad relativa utilizada en la pre-polimerización (respecto de TnOA) y composición del catalizador obtenido posteriormente.

Cat. Ej.	Donador de electrones (C) (tipo)	TnOA/(C) (mol/mol)	% mm mm	IV dL/g	Tasa de sed. mm/se g	Ti (% en peso)	Mg (% en peso)	EtOAc (% en peso)
1-a	ciclohexilmetildimetoxisilano	50	76	1,0	0,29	1,6	9,0	14,8
1-b	ciclohexilmetildimetoxisilano	12	73	1,5	0,42	1,4	8,5	13,9
1-c	ciclohexilmetildimetoxisilano	6	81	1,9	0,36	1,4	8,3	13,8
1-d	ciclohexilmetildimetoxisilano	3	83	2,1	0,38	1,4	8,2	12,6
1-e	p-Etoxi etil benzoato	6	73	1,5	0,36	1,4	8,1	12,2
1-f	3.3.3-Fluoropropil-metildimetoxisilano	6	74	1,9	0,34	1,5	8,6	12,7
1-g	1.2 dimetoxipropano	6	66	2,4	ND	1,4	8,2	13,5
Ej. comp. 2	ausente	----	72	0,9	0,24	1,8	9,8	16,8

Tabla 2- Pruebas de polimerización de HDPE en suspensión de hexano realizadas de conformidad con el procedimiento general

Cat. Ejemplo N.º	Donador de electrones (tipo)	Mil. Kg/g	MIE (g/10min)	F/E	BDP (g/cc)	P50 µm (micron)
1-a	ciclohexilmetildimetoxisilano	8,8	2,90	37,9	0,227	2253
1-b	ciclohexilmetildimetoxisilano	9,0	1,00	33,0	0,263	2298
1-c	ciclohexilmetildimetoxisilano	8,8	1,40	31,4	0,276	2203
1-d	ciclohexilmetildimetoxisilano	8,7	1,25	30,4	0,277	2246
1-e	pEtoxi etil benzoato	8,9	1,24	30,6	0,246	2390
1-f	3,3,3-Fluoropropilmetildimetoxisilano	8,7	1,32	34,8	0,276	2343
1-g	1,2 dimetoxipropano	10,5	1,10	29,1	0,220	2246
Ej.comp. 2	ausente	7,6	0,89	30,7	0,208	2196

5 Tabla 3- Pruebas de polimerización de HDPE en fase gaseosa realizadas de conformidad con el procedimiento general

Cat. Ejemplo	Prepolímero	Mil. g/g	MIE (g/10min)	BDP (g/cc)	P50 µm (micron)
1-a	ciclohexilmetildimetoxisilano	2230	64	0,272	1127
1-b	ciclohexilmetildimetoxisilano	1505	81	0,345	1072
1-c	ciclohexilmetildimetoxisilano	1952	73	0,343	1165
1-d	ciclohexilmetildimetoxisilano	2100	80	0,345	1072
1-e	p-Etoxi etil benzoato	1842	69	0,351	1134
1-f	3,3,3-Fluoropropilmetildimetoxisilano	1910	93	0,326	1136
1-g	1,2 dimetoxipropano	1357	65	0,308	1103
Ej.comp. 2	ausente	1900	60	0,259	1133

Ejemplo 3

10 Los catalizadores se prepararon de conformidad con el procedimiento descrito en el ejemplo 1 pero el proceso de prepolimerización se llevó a cabo con la adición de donadores de electrones externos informados en la tabla 4 (también se incluyen las composiciones catalizadoras y la caracterización).

Los catalizadores sólidos prepolimerizados obtenidos se probaron en la polimerización de etileno de conformidad con el procedimiento de metodología de la suspensión mientras que los resultados se informan en la tabla 5.

Tabla 4- Lista de tipo de donador de electrones y cantidad relativa utilizada en la pre-polimerización (respecto de TnOA) y composición del catalizador obtenido posteriormente para el ejemplo 3.

Cat. Ej.	Donador de electrones (C) (tipo)	TnOA/(C) (mol/mol)	%mmm	IV dL/g	Tasa de sed. mm/seg	Ti (% en peso)	Mg (% en peso)	EtOAc (% en peso)
3-a	1-(terc-butildimetoxisilil)-4-metilpiperidina	6,0	80	2,4	0,35	1,3	8,0	10,3
3-b	Acetato de etilo	6,0	73	1,7	0,30	1,5	8,6	13,6
3-c	Dietil-2,3-diisopropil succinato	6,0	72	1,8	0,52	1,5	8,6	13,3
3-d	Texilo, trimetoxisilano	6,0	83	1,9	0,44	1,4	8,2	13,3
3-e	Di-ciclopentil dimetoxisilano	6,0	82	2,1	0,38	1,2	7,7	12,0
3-f	tetraetoxisilano	6,0	77	2,1	0,35	1,2	7,6	12,3

Tabla 5- Pruebas de polimerización de HDPE en suspensión de hexano realizadas de conformidad con el procedimiento general con catalizadores del ejemplo 3

Cat. Ejemplo N.º	Donador de electrones (tipo)	Mil. Kg/g	MIE (g/10min)	F/E	BDP (g/cc)	P50 μ m (micron)
5-a	1-(terc-butildimetoxisilil)-4-metilpiperidina	3,2	1,44	31,9	0,365	644
5-b	Acetato de etilo	6,1	0,8	34,5	0,242	1876
5-c	Dietil-2,3-diisopropil succinato	6,3	0,37	32,5	0,230	1949
5-d	Texilo- trimetoxisilano	7,5	0,85	35,3	0,300	2065
5-e	Di-ciclopentil dimetoxisilano	7,7	1,3	44,0	0,319	2073
5-f	tetraetoxisilano	9,1	0,66	34	0,275	2096

5 Ejemplo 4

Los catalizadores se prepararon de conformidad con el procedimiento descrito en el ejemplo 1 pero el proceso de prepolimerización se llevó a cabo con donadores de electrones externos informados en la tabla 6 y la alimentación de propileno se redujo para tener 0,66 gramos de polímero por gramo de catalizador de inicio (también se incluyen las composiciones catalizadoras y la caracterización).

- 10 Los catalizadores sólidos prepolimerizados obtenidos se probaron en la polimerización de etileno de conformidad con el procedimiento de metodología de la suspensión mientras que los resultados se informan en la tabla 7. Tabla 6- Lista de tipo de donador de electrones y cantidad relativa utilizada en la pre-polimerización (respecto de TnOA) y composición del catalizador obtenido posteriormente para el ejemplo 4.

Cat. Ej.	Donador de electrones (C) (tipo)	TnOA/(C) (mol/mol)	%mmm	IV dL/g	Tasa de sed. mm/seg	Ti (% en peso)	Mg (% en peso)	EtOAc (% en peso)
4-a	ciclohexilmetildimetoxisilano	6,0	76	1,8	0,75	1,8	10,5	17,6
4-b	Di-ciclopentil dimetoxisilano	6,0	73	1,8	0,72	1,9	10,6	13,6

ES 2 644 467 T3

Tabla 7- Pruebas de polimerización de HDPE en suspensión de hexano realizadas de conformidad con el procedimiento general con catalizadores del ejemplo 4

Cat. N.º	Ejemplo	Donador de electrones (tipo)	Mil. Kg/g	MIE (g/10min)	F/E	BDP (g/cc)	P50 μm (micron)
4-a		ciclohexilmetildimetoxisilano	10,5	0,63	27,8	0,264	2182
4-b		Di-ciclopentil dimetoxisilano	11,8	1,2	40,1	0,289	2251

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un componente catalizador pre-polimerizado para la polimerización de olefinas, caracterizado por comprender un componente catalizador sólido no estereoespecífico, que comprende Ti, Mg y un halógeno y una cantidad de un (co)polímero de una alfa olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, donde R es un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ que oscila entre 0,1 y 500 g por gramo de dicho componente catalizador sólido, dicho (co)polímero se caracteriza por una isotacticidad, expresada en pentadas isotácticas, entre un 60% y un 95% molar y por una viscosidad intrínseca, medida en tetralina a 135°C de al menos 1,0 dL/g.
- 10 2. El componente catalizador pre-polimerizado de conformidad con la reivindicación 1 en donde la isotacticidad oscila entre un 65% y un 90%.
3. El componente catalizador pre-polimerizado de conformidad con la reivindicación 1 en donde la isotacticidad oscila entre un 60% y un 85%.
4. El componente catalizador pre-polimerizado de conformidad con la reivindicación 1 en donde la viscosidad intrínseca es igual o mayor que 1,3 dL/g.
- 15 5. El componente catalizador pre-polimerizado de conformidad con la reivindicación 4 en donde la viscosidad intrínseca es igual o mayor que 1,5 dL/g.
6. El componente catalizador pre-polimerizado de conformidad con la reivindicación 5 en donde la viscosidad intrínseca oscila entre 1,5 y 2,5 dL/g.
- 20 7. El componente catalizador pre-polimerizado de la reivindicación 6 en donde la isotacticidad es mayor que un 70%.
8. El componente catalizador prepolimerizado de conformidad con la reivindicación 1 en donde la cantidad de (co)polímero de alfa olefina es menor que 100g por g de componente catalizador sólido.
9. El componente catalizador pre-polimerizado de conformidad con la reivindicación 8 en donde la cantidad de (co)polímero de alfa olefina oscila entre 0,5 y 5g por g de componente catalizador sólido.
- 25 10. El componente catalizador pre-polimerizado de conformidad con la reivindicación 1 en donde el magnesio deriva de dicloruro de magnesio y los átomos de titanio derivan de compuestos de titanio de fórmula $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{-Y}_y$, donde R 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.
- 30 11. El componente catalizador pre-polimerizado de conformidad con la reivindicación 9 en donde el componente catalizador sólido comprende un compuesto donador de electrones seleccionado de ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, alcoxibencenos, éteres de alquilo cíclicos, y un compuesto donador de electrones de fórmula (I) que aparece a continuación
- $$\text{RR}_1\text{C}(\text{OR}_4)\text{-CR}_2\text{R}_3(\text{OR}_5) \quad (\text{I})$$
- 35 en donde R, R_1 , R_2 y R_3 son, independientemente, hidrógeno o grupos hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que también se pueden condensar 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 se pueden unir con R y R_3 respectivamente, para formar un ciclo; dichos grupos R a R_6 contienen posiblemente heteroátomos seleccionados de O, Si, halógenos, S, N y P.
- 40 12. Un sistema catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto obtenido mediante el contacto de (A) un componente catalizador pre-polimerizado de conformidad con las reivindicaciones anteriores; y (B) un compuesto Al-alquilo.
13. Un proceso para la (co) polimerización de etileno caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende (A) un componente catalizador pre-polimerizado de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores; y (B) un compuesto Al-alquilo.
- 45 14. Un proceso para la preparación de un componente catalizador pre-polimerizado como se define en la reivindicación 1, que comprende poner en contacto la alfa-olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ como se define en la reivindicación 1, un componente catalizador sólido no estereoespecífico que comprende Ti, Mg y un halógeno, un alquil aluminio (B) como un cocatalizador y un compuesto donador de electrones externo (C) en una cantidad para tener una relación molar (B)/(C) menor que 100.

50