

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 793**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2011 PCT/EP2011/063730**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2012 WO12025379**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2011 E 11741231 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2609124**

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

30 Prioridad:

02.09.2010 EP 10175027
24.08.2010 US 806892

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PATER, JOCHEM T. M.;
LIGUORI, DARIO;
VITALE, GIANNI;
COLLINA, GIANNI;
BRITA, DIEGO;
DALL'OCCO, TIZIANO y
MORINI, GIAMPIERO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 645 793 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 para la polimerización de olefinas.

Descripción

La presente invención se relaciona con componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono. En particular, la presente invención se relaciona con componentes de catalizadores que comprenden Mg, Ti, halógeno y un compuesto donante de electrones en relaciones molares específicas. Estos componentes de catalizadores, cuando se convierten en un catalizador, son particularmente adecuados para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefinas debido a su capacidad para distribuir homogéneamente las α -olefinas a lo largo de la cadena polimérica y entre las diversas cadenas poliméricas.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es el uso de dichos catalizadores en un proceso para la copolimerización de olefinas para producir copolímeros de etileno/ α -olefina.

El polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) es una de las familias más importantes de productos en el campo de las poliolefinas. La familia comprende copolímeros de etileno/ α -olefina que contienen una cantidad de unidades que derivan de α -olefina de forma de tener productos con una densidad en el rango de 0,88-0,925. Debido a sus características, estos copolímeros tienen aplicación en muchos sectores y, en particular, en el campo del envoltorio y el empaquetado de artículos en los que, por ejemplo, el uso de una película estirable en base a LLDPE constituye una aplicación de una importancia comercial significativa. El LLDPE se produce comercialmente con procesos en fase líquida (solución o suspensión) o a través de procesos en fase gaseosa más económicos. Ambos procesos implican el uso extendido de catalizadores Ziegler-Natta soportados en MgCl_2 que generalmente se forman mediante la reacción de un componente de catalizador sólido, en el que un compuesto de titanio es soportado en un haluro de magnesio, con un activador adecuado, usualmente un compuesto de alquilaluminio.

En lo que tiene que ver con la preparación de LLDPE, dichos catalizadores deben mostrar una buena distribución de comonomeros conjuntamente con altos rendimientos.

La distribución homogénea del comonomero (α -olefina) en y entre las cadenas poliméricas es muy importante. En realidad, tener un comonomero distribuido aleatoria o alternativamente a lo largo de la cadena polimérica y, al mismo tiempo, tener las fracciones poliméricas con un contenido de comonomero promedio similar (distribución estrecha de la composición) permite obtener copolímeros de etileno de alta calidad. Estos últimos normalmente combinan, al mismo tiempo, una densidad lo suficientemente baja con respecto al HDPE y un bajo contenido de fracciones poliméricas solubles en disolventes de hidrocarburo tales como hexano o xileno, que pueden empeorar ciertas propiedades de dichos copolímeros.

Otra característica deseable en la película de LLDPE es la cantidad más baja posible de defectos de gel. Los geles se originan a partir de varias fuentes, incluidos geles formados por reacciones de reticulación durante la polimerización, mezclado insuficiente, homogenización durante la combinación por fusión y la homogenización y reticulación durante la extrusión de la película. En general, los geles son indeseables porque afectan negativamente el rendimiento y la apariencia de las películas. Por ejemplo, los altos niveles de gel pueden hacer que la película se rompa en la línea de producción de la película o durante el posterior estiramiento por parte de los convertidores.

En vista de lo anterior, sería muy importante que los catalizadores utilizados en la preparación de LLDPE, en particular en fase gaseosa, mostraran una buena capacidad para distribuir homogéneamente el comonomero como se explicó anteriormente y produjeran un bajo contenido de defectos de gel.

Para mejorar la capacidad de los catalizadores Ziegler-Natta de producir copolímero de etileno en el que el comonomero está homogéneamente distribuido, comúnmente se utiliza una cantidad sustancial de donante de electrones interno, en particular tetrahidrofurano (THF), en la preparación del componente de catalizador sólido.

Por ejemplo, en el documento EP-A-004647 se divulga un componente de catalizador para la preparación de copolímeros de etileno en condiciones de polimerización en fase gaseosa que comprende un precursor de fórmula $\text{Mg}_m\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_p\text{ED}_q$, en la cual m es de 0,1 a 56, n es 0, 1 o 2, p es de 2 a 116 y q es de 2 a 85. Preferiblemente, m es de 1,5 a 5, q es de 4 a 11 y el ED se selecciona preferiblemente de ésteres, éteres y cetonas, pero entre ellos el tetrahidrofurano es el preferido. Las actividades no son particularmente altas y el soporte sobre sílice es necesario para impartir las características morfológicas necesarias al catalizador para la operabilidad en fase gaseosa. El documento WO2004/055065 divulga componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas, y en particular para la preparación de LLDPE, que comprenden Mg, Ti, halógeno y un compuesto donante de electrones (ED) que pertenece a éteres, ésteres, aminas, cetonas o nitrilos en los que la relación molar Mg/Ti es mayor que 5 y la relación molar ED/Ti es mayor que 3,5. Los donantes internos preferidos son tetrahidrofurano y etilacetato. El componente de catalizador que contiene THF muestra la capacidad de distribuir homogéneamente el comonomero solo en combinación con el uso de trimetilaluminio como cocatalizador y THF como donante externo y/o en presencia de altas cantidades de mezclas de cloruro de trietilaluminio/dietilaluminio. En el último caso, la densidad

aparente del polímero es bastante baja, incluso si el catalizador es prepolimerizado, lo que indica que el catalizador tiene una mala estabilidad morfológica.

Por lo tanto, se siente que hay una necesidad de un catalizador que muestre, al mismo tiempo, la capacidad de proporcionar una distribución de comonomero homogénea en polímeros de etileno, baja formación de gel y una alta actividad de polimerización junto con estabilidad morfológica en polimerización en fase gaseosa también en ausencia de un donante externo y sin el uso del costoso trimetilaluminio.

El solicitante ha encontrado ahora un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, y en particular para la preparación de LLDPE, que comprende Mg, Ti, halógeno y un compuesto donante de electrones (ID) que pertenece a éteres cíclicos que tienen 3-6 átomos de carbono, y caracterizado por una relación molar Mg/Ti mayor que 5, una relación molar Mg/ID menor que 3 y por un espectro de difracción de rayos X, en el cual, en el rango de ángulos de difracción 2θ entre $5,0^\circ$ y $20,0^\circ$, al menos tres picos de difracción principales están presentes en los ángulos de difracción 2θ de $7,2 \pm 0,2^\circ$ y $11,5 \pm 0,2^\circ$ y $14,5 \pm 0,2^\circ$, siendo dicho pico en 2θ de $7,2 \pm 0,2^\circ$ el más intenso y teniendo el pico a $11,5 \pm 0,2^\circ$ una intensidad 0,9 veces menor que la intensidad del pico más intenso.

Preferiblemente, en el espectro de difracción de rayos X, la intensidad del pico a $11,5^\circ$ tiene una intensidad 0,8 veces menor que la intensidad del pico de difracción en los ángulos de difracción 2θ de $7,2 \pm 0,2^\circ$.

Preferiblemente, la intensidad del pico a $14,5^\circ \pm 0,2^\circ$ es 0,5 veces menor y más preferiblemente 0,4 veces menor que la intensidad del pico de difracción en los ángulos de difracción 2θ de $7,2 \pm 0,2^\circ$.

En una realización preferida, otro pico de difracción está presente en los ángulos de difracción 2θ de $8,2 \pm 0,2^\circ$, teniendo preferiblemente una intensidad igual o menor que la intensidad del pico de difracción en los ángulos de difracción 2θ de $7,2 \pm 0,2^\circ$. Preferiblemente, la intensidad del pico en ángulos de difracción de $8,2^\circ \pm 0,2^\circ$ es 0,9 veces menor y más preferiblemente 0,5 veces menor que la intensidad del pico de difracción en los ángulos de difracción 2θ de $7,2 \pm 0,2^\circ$.

En algunos casos también está presente un pico ancho adicional en los ángulos de difracción 2θ de $18,2 \pm 0,2^\circ$ que tiene una intensidad 0,5 veces menor que la del pico de difracción en los ángulos de difracción 2θ de $7,2 \pm 0,2^\circ$.

Preferiblemente, el compuesto ID se selecciona de éteres cíclicos que tienen 3-5 átomos de carbono, tales como tetrahidrofurano, dioxano o metiltetrahidrofurano. El tetrahidrofurano es el más preferido. La relación molar Mg/ID es preferiblemente menor que 2,9, más preferiblemente menor que 2,6 y especialmente menor que 2,1. En una realización especialmente preferida, la relación molar Mg/ID es menor que 2.

La relación molar Mg/Ti varía preferiblemente de 7 a 50 y más particularmente de 10 a 25. En una realización particular de la presente invención, el componente de catalizador comprende, además del compuesto donante de electrones (ID), un compuesto de Ti y un dihaluro de magnesio en cantidades tales que las relaciones molares divulgadas anteriormente son satisfechas. Los compuestos de titanio preferidos son los tetrahaluros o los compuestos de fórmula $TiX_n(OR^1)_{4-n}$, donde $0 \leq n \leq 3$, X es halógeno, preferiblemente cloro, y R^1 es un grupo hidrocarburo C_1-C_{10} . El tetracloruro de titanio es el compuesto preferido.

El dihaluro de magnesio es, preferiblemente, $MgCl_2$ en forma activa, el cual es ampliamente conocido en la literatura de patentes como soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. La Patente de los Estados Unidos No. 4.298.718 y la Patente de los Estados Unidos No. 4.495.338 fueron las primeras que describieron el uso de estos compuestos en los catalizadores Ziegler-Natta. A partir de estas patentes se sabe que los dihaluros de magnesio en la forma activa utilizados como soporte y cosoporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectro de rayos X en el que la línea de difracción más intensa que aparece en la referencia de tarjeta ASTM del espectro del haluro no activo disminuye su intensidad y se ensancha. En el espectro de rayos X de los dihaluros de magnesio preferidos en forma activa, dicha línea más intensa reduce su intensidad y es reemplazada por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia los ángulos inferiores con respecto al de la línea más intensa.

Los componentes de catalizadores de la invención pueden prepararse de acuerdo con varios métodos. Un método preferido comprende los siguientes pasos: (a) poner en contacto un tetrahaluro de titanio o un compuesto de titanio de fórmula $TiX_n(OR^1)_{4-n}$, en donde $0 \leq n \leq 3$, X es halógeno, y R^1 es un grupo hidrocarburo C_1-C_{10} con un aducto de $MgX_2(R''OH)_m$ en el que los grupos R'' son grupos hidrocarburo C_1-C_{20} y X es halógeno, para preparar un producto intermedio, que contiene un compuesto de titanio soportado en dicloruro de Mg; (b) poner en contacto un compuesto donante interno (ID) seleccionado de éteres cíclicos que tienen 3-6 átomos de carbono con el producto intermedio que viene de (a) en condiciones como para tener en el sólido resultante una relación molar Mg/ID menor que 3 y (c) someter el componente de catalizador sólido que viene de (b) a un tratamiento térmico llevado a cabo a una temperatura de 70 a $150^\circ C$.

Los aductos de $MgX_2(R''OH)_m$ de inicio preferidos son aquellos en los que los grupos R'' son grupos alquilo C_1-C_{10} , X es cloro y m es de 0,5 a 3 y más preferiblemente de 0,5 a 2. Los aductos de este tipo generalmente pueden obtenerse mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto ($100-130^\circ C$). Luego, la

emulsión se inactiva rápidamente, lo que causa la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Métodos representativos para la preparación de estos aductos esféricos se describen, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos No. 4.469.648, la Patente de los Estados Unidos No. 4.399.054 y el documento WO98/44009. Otro método útil para la esferulización es el enfriamiento por pulverización descrito, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 5.100.849 y 4.829.034.

Son particularmente interesantes los aductos de $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$ en los que m es de 0,15 a 1,5 y el tamaño de partícula varía de 10 a 100 μm obtenido al someter a los aductos con un contenido más alto de alcohol a un proceso de desalcoholización térmica llevado a cabo en flujo de nitrógeno a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C hasta que el contenido de alcohol se reduce al valor anterior. Un proceso de este tipo se describe en el documento EP 395083.

La desalcoholización también puede llevarse a cabo químicamente al poner el aducto en contacto con compuestos capaces de reaccionar con los grupos de alcohol.

Generalmente, estos aductos desalcoholizados también se caracterizan por una porosidad (medida por el método de mercurio) debido a los poros con radios de hasta μm que varían de 0,15 a 2,5 cm^3/g , preferiblemente de 0,25 a 1,5 cm^3/g .

En el paso (a) del método preferido para la preparación de los componentes de catalizadores sólidos de la invención, el aducto desalcoholizado preferido se hace reaccionar con el compuesto $\text{TiX}_n(\text{OR}^1)_{4-n}$ (o posiblemente mezclas del mismo) mencionado anteriormente que es preferiblemente tetracloruro de titanio. La reacción con el compuesto de Ti puede ser llevada a cabo mediante la suspensión del aducto en TiCl_4 (en general frío); posteriormente, la mezcla se calienta hasta temperaturas en el rango de 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con el compuesto de titanio puede llevarse a cabo una o más veces.

Preferiblemente, se lleva a cabo dos veces. Al final del proceso, el sólido intermedio se recupera mediante la separación de la suspensión a través de métodos convencionales (tales como sedimentación y eliminación del líquido, filtración, centrifugación) y puede someterse a lavados con disolventes. Si bien los lavados típicamente se llevan a cabo con líquidos de hidrocarburos inertes, también es posible utilizar disolventes más polares (que tengan, por ejemplo, una constante dieléctrica más alta), tales como hidrocarburos halogenados. Como se mencionó anteriormente, el sólido intermedio en el paso (b) se pone en contacto con el compuesto ID en condiciones como para fijar en el sólido una cantidad de donante tal que la relación molar Mg/ID esté en el rango divulgado previamente. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en condiciones tales que el ID se agrega a la mezcla de reacción: solo o en una mezcla con otros compuestos en los cuales representa el componente principal en términos de cantidad molar. Aunque no es estrictamente necesario, el contacto típicamente se lleva a cabo en un medio líquido tal como hidrocarburo líquido. La temperatura a la cual se lleva a cabo el contacto puede variar, dependiendo de la naturaleza de los reactivos. En general, se encuentra en el rango de -10° a 150°C y preferiblemente de 0° a 120°C. Es evidente que deberían evitarse las temperaturas que provocan la descomposición o degradación de cualquiera de los reactivos específicos, incluso si se encuentran dentro del rango generalmente adecuado. Además, el tiempo de tratamiento puede variar dependiendo de otras condiciones, tales como la naturaleza de los reactivos, la temperatura, la concentración, etc. Como indicación general, este paso de contacto puede durar de 10 minutos a 10 horas, más frecuentemente de 0,5 a 5 horas. Si se desea, para aumentar adicionalmente el contenido de donante final, este paso puede repetirse una o más veces. Al final de este paso, el sólido se recupera mediante la separación de la suspensión a través de métodos convencionales (tales como sedimentación y eliminación del líquido, filtración, centrifugación) y puede someterse a lavados con disolventes. Si bien los lavados típicamente se llevan a cabo con líquidos de hidrocarburos inertes, también es posible utilizar disolventes más polares (que tengan, por ejemplo, una constante dieléctrica más alta), tales como hidrocarburos halogenados u oxigenados.

En el paso (c) del método, el producto sólido recuperado del paso (b) se somete a un tratamiento térmico llevado a cabo a temperaturas en el rango de 70 a 150°C, preferiblemente de 80°C a 130°C y más preferiblemente de 85 a 100°C.

El tratamiento térmico puede llevarse a cabo de varias maneras. De acuerdo con una de ellas, el sólido que viene del paso (b) se suspende en un diluyente inerte como un hidrocarburo y luego se somete al calentamiento, manteniendo al mismo tiempo el sistema con agitación.

De acuerdo con una técnica alternativa, el sólido puede calentarse en un estado sólido insertándolo en un dispositivo que tiene paredes calentadas con camisa. Si bien la agitación puede proporcionarse a través de agitadores mecánicos colocados dentro de dicho dispositivo, se prefiere provocar la agitación utilizando dispositivos rotativos.

De acuerdo con otra realización diferente, el sólido derivado de (b) puede calentarse sometiéndolo a un flujo de gas inerte caliente, tal como nitrógeno, preferiblemente manteniendo el sólido en condiciones de fluidización.

El tiempo de calentamiento no es fijo pero puede variar dependiendo también de las otras condiciones, tales como la temperatura máxima alcanzada. En general varía de 0,1 a 10 horas, más específicamente de 0,5 a 6 horas.

Normalmente, las temperaturas más altas permiten que el tiempo de calentamiento sea más corto mientras que, por el contrario, temperaturas más bajas pueden requerir tiempos de reacción más prolongados.

En el proceso descrito, cada uno de los pasos (b)-(c) puede llevarse a cabo inmediatamente después del paso previo, sin la necesidad de aislar el producto sólido derivado del paso anterior. Sin embargo, si se desea, el producto sólido que viene de un paso puede aislarse y luego lavarse antes de ser sometido al paso siguiente.

En general, las partículas del componente sólido tienen una morfología sustancialmente esférica y un diámetro promedio comprendido entre 5 y 150 μm , preferiblemente de 10 a 100 μm . Por partículas que tienen una morfología sustancialmente esférica se quiere decir aquellas en las que la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o menor que 1,5 y preferiblemente menor que 1,3. En general, los componentes de catalizadores sólidos obtenidos de acuerdo con el método anterior muestran un área superficial (por método B.E.T.) en general entre 10 y 200 m^2/g y preferiblemente entre 20 y 80 m^2/g , y una porosidad total (por método B.E.T.) mayor que 0,15 cm^3/g , preferiblemente entre 0,2 y 0,6 cm^3/g . La porosidad (método Hg) debido a los poros con un radio de hasta 10.000 Å en general oscila entre 0,25 y 1 cm^3/g , preferiblemente entre 0,35 y 0,8 cm^3/g .

El componente de catalizador así obtenido puede usarse como tal o puede someterse a un tratamiento posterior con compuestos particulares adecuados para impartirle propiedades específicas. Por ejemplo, puede someterse a un tratamiento con un compuesto reductor, tal como un compuesto de Al-alquilo, para reducir el estado de oxidación del compuesto de titanio contenido en el sólido.

Otro ejemplo de tratamiento que puede llevarse a cabo en el intermediario es un paso de prepolimerización. La prepolimerización puede llevarse a cabo con cualquiera de las olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es H o un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. En particular, se prefiere especialmente prepolimerizar etileno o propileno o mezclas de los mismos con una o más α -olefinas, conteniendo dichas mezclas hasta 20% en moles de α -olefina, formando cantidades de polímero de aproximadamente 0,1 g hasta aproximadamente 1000 g por gramo de intermedio sólido, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 500 g por gramo de intermedio sólido. El paso de prepolimerización puede llevarse a cabo a temperaturas de 0 a 80°C, preferiblemente de 5 a 70°C, en la fase líquida o gaseosa. La prepolimerización del intermedio con etileno o propileno para producir una cantidad de polímero que varía de 0,5 a 20 g por gramo de intermedio es particularmente preferida. La prepolimerización se lleva a cabo con el uso de un cocatalizador adecuado, tal como compuestos de organoaluminio que también se pueden usar en combinación con uno o más donantes externos que se describen en detalle más adelante.

Todos los catalizadores obtenidos generalmente muestran buenos rendimientos, en particular en la homopolimerización de etileno y en su copolimerización con alfa olefinas $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ para producir copolímeros de etileno-alfa olefina que contienen hasta 20% mol de alfa olefina. α -olefinas C_{3-10} adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno, similares y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la α -olefina es 1-buteno, 1-hexeno o una mezcla de los mismos. La cantidad de α -olefina utilizada depende de la intensidad del LLDPE deseado. Preferiblemente, la α -olefina se usa en una cantidad en el rango de 5 a 10%p de etileno. La densidad del LLDPE se encuentra preferiblemente en el rango de 0,88 a 0,940 g/cm^3 , más preferiblemente en el rango de 0,910 a 0,940 g/cm^3 e incluso más preferiblemente en el rango de 0,915 a 0,935 g/cm^3 . El LLDPE preferiblemente tiene un índice de fusión MI_2 en el rango de 0,1 a 10 dg/min y más preferiblemente en el rango de 0,5 a 8 dg/min.

Se demostró que el catalizador de la invención es particularmente adecuado para la producción en fase gaseosa de LLDPE en donde el comonomero se distribuye homogéneamente, tal como queda demostrado por la baja relación entre el porcentaje de solubles de xileno (XS) y el porcentaje en peso de comonomero. Es interesante señalar que esta buena distribución del comonomero se obtiene junto con muy buenos valores de densidad aparente y en ausencia de un donante externo.

Los solubles de xileno y los extraíbles de hexano afectan directamente las propiedades de las películas de LLDPE y otros productos hechos con LLDPE. Por ejemplo, la propiedad de bloqueo de la película de LLDPE depende de sus solubles de xileno o extraíbles de hexano. En general, cuanto más altos los solubles de xileno o extraíbles de hexano, mayor es el bloqueo de la película. El bloqueo es la tendencia de las películas a adherirse entre sí cuando son separadas. Por lo tanto, son deseables bajos niveles de solubles de xileno o extraíbles de hexano, es decir, un bloqueo bajo, para todas las películas de uso general.

Una resina de LLDPE particularmente preferida es un copolímero de etileno y 1-buteno que tiene un contenido de 1-buteno en el rango de 5 a 10%p. El copolímero de etileno-1-buteno preferiblemente tiene una densidad de 0,912 a 0,925 g/cm^3 y, más preferiblemente, de 0,915 a 0,920 g/cm^3 . El copolímero de etileno-1-buteno preferiblemente tiene un MI_2 en el rango de 0,5 a 15 dg/min y, más preferiblemente, de 1 a 10 dg/min. Las densidades y MI_2 se determinan de acuerdo con ASTM D1505 y D1238 (condición 190/2.16), respectivamente.

Se ha encontrado que con el uso del catalizador de la invención es posible obtener un LLDPE que muestre, además de una cantidad baja de xileno y extraíbles de hexano, un área de defecto de gel menor o igual a 25 ppm, preferiblemente menor o igual a 20 ppm. Este hallazgo también se describe en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. de Serie 12/806893.

El LLDPE de la invención puede utilizarse en muchas aplicaciones, incluidas películas, tuberías, recipientes, adhesivos, alambres y cable y piezas de molduras. Un LLDPE que tiene una baja cantidad de xileno y extraíbles de hexano y baja cantidad de geles es particularmente útil para aplicaciones de películas de uso general. En particular, la baja cantidad de gel permite que la película se estire sin romperse. Más particularmente, el LLDPE con bajo contenido de gel es adecuado para aplicaciones de película plástica envolvente, películas claras, tales como bolsas para pan, y película retráctil en las que las partículas de gel tienen un impacto significativo en el aspecto, el procesamiento y las propiedades físicas de la película.

Los componentes de catalizadores sólidos de acuerdo con la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas al hacerlos reaccionar con compuestos de organoaluminio de acuerdo con métodos conocidos.

En particular, es un objeto de la presente invención un catalizador para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende el producto de la reacción entre:

A. un componente de catalizador sólido como se describió anteriormente,

B. un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente,

C. un compuesto donante de electrones externo (ED).

El compuesto de alquilo-Al se selecciona preferiblemente de los compuestos de trialquilaluminio tales como, por ejemplo, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEAL), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio y tri-n-octilaluminio. También pueden utilizarse haluros de alquilaluminio y, en particular, cloruros de alquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio (DEAC), cloruro de diisobutilaluminio, Al-sesquicloruro y cloruro de dimetilaluminio (DMAC). También es posible, y en ciertos casos preferible, usar mezclas de trialquilaluminios con haluros de alquilaluminio. Entre ellas, las mezclas entre TEAL y DEAC son particularmente preferidas. El uso de TIBA solo o en una mezcla también es preferido.

El compuesto donante de electrones externo puede ser igual o diferente al ED utilizado en el componente de catalizador sólido. Preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en éteres, ésteres, aminas, cetonas, nitrilos, silanos y mezclas de los anteriores. En particular, se selecciona ventajosamente de los éteres alifáticos $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ y en particular de éteres cíclicos que preferiblemente tienen 3-5 átomos de carbono tales como tetrahidrofurano o dioxano.

Además del cocatalizador de alquilaluminio (B) y el donante de electrones externo (ED) (C), puede utilizarse un compuesto halogenado (D) como potenciador de la actividad. Preferiblemente, es un hidrocarburo mono o dihalogenado. Más preferiblemente, se selecciona de entre hidrocarburos monohalogenados en los que el halógeno está unido a un átomo de carbono secundario. El halógeno se selecciona preferiblemente de entre cloruro y bromuro.

Compuestos ejemplares (D) no taxativos son propilcloruro, i-propilcloruro, builcloruro, s-builcloruro, t-builcloruro 2-clorobutano, ciclopentilcloruro, ciclohexilcloruro, 1,2-dicloroetano, 1,6-diclorohexano, propilbromuro e i-propilbromuro, builbromuro, s-builbromuro, t-builbromuro, i-builbromuro i-pentilbromuro, t-pentilbromuro. Entre ellos, se prefieren particularmente i-propilcloruro, 2-clorobutano, ciclopentilcloruro, ciclohexilcloruro, 1,4-diclorobutano y 2-bromopropano.

El potenciador de la actividad puede utilizarse en cantidades tales como para tener una relación molar (B)/(D) mayor que 3 y preferiblemente en el rango de 5-50 y más preferiblemente en el rango de 10-40.

Los componentes (A)-(D) mencionados anteriormente pueden alimentarse separadamente en el reactor en donde, en condiciones de polimerización, pueden explotar su actividad. Sin embargo, constituye una realización ventajosa particular el contacto previo de los componentes anteriores, opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de olefinas, durante un período de tiempo en el rango de 1 minuto a 10 horas, preferiblemente en el rango de 2 a 7 horas. El contacto previo puede llevarse a cabo en un diluyente líquido a una temperatura en el rango de 0 a 90°C , preferiblemente en el rango de 20 a 70°C .

Pueden usarse uno o más compuestos de alquilaluminio o mezclas de los mismos en el contacto previo. Si se utiliza más de un compuesto de alquilaluminio en el contacto previo, pueden utilizarse juntos o agregarse secuencialmente al tanque de contacto previo. Incluso si el contacto previo se lleva a cabo, no es necesario agregar en esta etapa toda la cantidad de compuestos de alquilaluminio. Una porción de los mismos puede agregarse en el contacto previo, mientras que la alícuota restante puede alimentarse en el reactor de polimerización. Más aun, cuando se usa más de un compuesto de alquilaluminio, también es posible usar uno o más en el contacto previo y el o los otros alimentarse en el reactor.

En una de las realizaciones preferidas, un contacto previo se lleva a cabo primero poniendo en contacto el componente de catalizador con un trialquilaluminio tal como tri-n-hexilaluminio (THA), luego se agrega otro

compuesto de alquilaluminio, preferiblemente cloruro de dietilaluminio, a la mezcla y finalmente, como tercer componente, se agrega otro trialquilaluminio, preferiblemente trietilaluminio, a la mezcla de contacto previo. De acuerdo con una variante de este método, el último trialquilaluminio se agrega al reactor de polimerización.

La cantidad total de compuestos de alquilaluminio utilizada puede variar dentro de rangos amplios, pero preferiblemente varía de 2 a 10 moles por mol de donante interno en el componente de catalizador sólido. De acuerdo con la divulgación de la Solicitud de los Estados Unidos No. de Serie 12/806.894, se ha encontrado que la cantidad total de alquilaluminio utilizada con respecto a la cantidad de éteres cíclicos en el componente de catalizador influye tanto en la actividad del catalizador como en la cantidad de solubles de xileno y extraíbles de hexano. En particular, para relaciones Al/donante más altas, tanto la actividad del catalizador como los XS y los extraíbles de hexano tienden a aumentar. Dentro de la actividad ordinaria de los expertos en la técnica se encuentra alcanzar el equilibrio deseado de las propiedades en función de la elección de la relación específica.

El sistema de catalizador así formado puede utilizarse directamente en el proceso de polimerización principal o, alternativamente, como se explicó anteriormente, puede prepolymerizarse de antemano.

Los componentes de catalizador así obtenidos pueden usarse en cualquier tipo de proceso de polimerización pero son particularmente adecuados para la polimerización en fase gaseosa. Pueden funcionar en cualquier tipo de reactor en fase gaseosa que puede ser de lecho fluidizado o agitado mecánicamente. También pueden usarse en reactores en fase gaseosa que funcionan en condiciones de fluidización rápida. Ejemplos no taxativos de procesos en fase gaseosa en los que es posible usar los catalizadores de la invención se describen en el documento WO 92/21706, la Patente de los Estados Unidos No. 5.733.987 y el documento WO 93/03078.

Los rangos de temperatura de la polimerización varían entre 50 y 120°C, preferiblemente entre 60 y 100°C, mientras que la presión de funcionamiento está entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente entre 2,0 y 6 MPa.

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores de la presente invención son particularmente adecuados para preparar polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, con una densidad menor que 0,940 g/cm³) y polietilenos de muy baja densidad y ultrabaja densidad (VLDPE y ULDPE, con una densidad menor que 0,920 g/cm³ a 0,880 g/cm³) que consisten en copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, que tienen un contenido molar de unidades derivadas de etileno mayor que 80%. Como se muestra en los ejemplos a continuación, dichos copolímeros generalmente se caracterizan por una baja cantidad de fracción de solubles de xileno con respecto al alcance de la incorporación de comonomero y la densidad. En muchos casos, en particular cuando se utiliza un donante externo, el comonomero también está bien distribuido en la cadena, como queda demostrado por la baja relación entre el porcentaje de la fracción de solubles en xileno y el porcentaje en peso de comonomero. Dichos catalizadores también pueden utilizarse para preparar un rango más amplio de productos de poliolefinas incluidos, por ejemplo, polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, con una densidad mayor a 0,940 g/cm³) que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono; copolímeros de etileno y propileno elastoméricos y terpolímeros de etileno y propileno elastoméricos con proporciones más pequeñas de un dieno que tiene un contenido en peso de unidades derivadas de etileno entre aproximadamente 30 y 70%. Los siguientes ejemplos se proporcionan para describir adicionalmente la presente invención de una manera no taxativa.

Caracterización

Las propiedades se determinan de acuerdo con los siguientes métodos:

Índice de fusión: medido a 190°C de acuerdo con ASTM D-1238 condición "E" (carga de 2,16 Kg) y "F" (carga de 21,6 Kg); Fracción soluble en xileno. La solubilidad en xileno a 25°C se determinó de acuerdo con el siguiente método: Se colocaron aproximadamente 2,5 g de polímero y 250 mL de o-xileno en un matraz de fondo redondo equipado con un enfriador y un condensador de reflujo y esto se mantuvo en nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó hasta 135°C y se mantuvo en agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar hasta 25°C en agitación continua y luego se filtró. A continuación, el filtrado se evaporó en una corriente de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales.

Contenido de comonomeros

El 1-butenos se determinó mediante espectrometría infrarroja.

Densidad efectiva: ASTM-D 1505

Determinación de rayos X

Los espectros de difracción de rayos X se recolectaron usando un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance. Los espectros se han registrado usando la CuK_{α1}(λ=1,5405 Å) en el rango de 20 de 5° a 60° con incrementos de 0,2° y un tiempo de recolección de 12 segundos. Durante la adquisición del patrón de rayos X, las muestras se metieron en un portamuestras hermético personalizado capaz de mantener los polvos en una atmósfera de N₂.

Determinación de Mg, Ti: se llevó a cabo a través de espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP).

Determinación de Cl: se llevó a cabo a través de titulación potenciométrica.

Determinación de ID: a través de análisis con cromatografía de gases

5 Tamaño de partícula promedio del aducto y los catalizadores

Se determinó mediante un método basado en el principio de la difracción óptica de la luz láser monocromática con el aparato "Malvern Instr. 2600". El tamaño promedio se indica como P50.

Porosidad y área superficial con nitrógeno: se determinan de acuerdo con el método B.E.T. (aparato usado: SORPTOMATIC 1900 de Carlo Erba).

10 Porosidad y área superficial con mercurio:

La medición se llevó a cabo usando un "Porosímetro serie 2000" de Carlo Erba.

La porosidad es determinada por la absorción de mercurio bajo presión. Para esta determinación se hace uso de un dilatómetro calibrado (diámetro de 3 mm) CD₃ (Carlo Erba) conectado a un depósito de mercurio y a una bomba de alto vacío ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar). Una cantidad pesada de muestra se coloca en el dilatómetro. El aparato se somete luego a alto vacío ($<0,1$ mm Hg) y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. El dilatómetro se conecta entonces al depósito de mercurio y se deja que el mercurio fluya lentamente hacia él hasta que llega al nivel marcado en el dilatómetro a una altura de 10 cm. La válvula que conecta el dilatómetro a la bomba de vacío se cierra y luego la presión del mercurio se aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 140 kg/cm^2 . Bajo el efecto de la presión, el mercurio ingresa en los poros y el nivel baja de acuerdo con la porosidad del material.

La porosidad (cm^3/g), tanto total como la debida a los poros de hasta $1 \mu\text{m}$, la curva de distribución de los poros y el tamaño de poro promedio se calculan directamente a partir de la curva de distribución de los poros integral que es una función de la reducción del volumen del mercurio y los valores de presión aplicados (todos estos datos son proporcionados y elaborados por el ordenador asociado al porosímetro que está equipado con el programa "MILESTONE 200/2.04" de C. Erba.

25 Área de defecto de gel

Los geles en las películas se miden con un sistema de cámara de barrido óptico montado directamente en la línea de película soplada entre la torre de colapsado y la rebobinadora de película. El espesor de la película se fija en 50 micras (2 mil) durante el período de medición de los geles y el barrido óptico se lleva a cabo a través del entubado colapsado, barriendo a través de dos capas de la película para un total de 100 micras (4 mil). El sistema de medición de gel utilizado, incluido el hardware y el software, es un sistema comercialmente disponible proporcionado por OCS GmbH, el sistema de barrido de películas FS-5 de Optical Control Systems. FS-5 consiste en un sensor de área digital especial de alta velocidad y una unidad de luz ubicada en una carcasa protectora separada. Se utiliza luz de transmisión para inspeccionar el material transparente, estando el sensor de área y la unidad de luz instalados de forma opuesta entre sí para inspeccionar la película que pasa entre ellos. El sistema facilita el reconocimiento de geles como defectos ópticamente reconocibles en la película. Los geles están distribuidos en tamaños de clase predeterminados. Los defectos se asignan entonces a la sección respectiva de las tiras. La configuración del software de análisis de geles de OCS fue la siguiente:

Cámara: Píxeles por línea: 4096, Líneas por cuadro: 256, Resolución: Eje X $59 \mu\text{m}$, Eje Y $63 \mu\text{m}$, Desviaciones: Izquierda: 416 píxeles, Derecha: 464 píxeles

40 Distancia de búsqueda: Distancia [Píxel]: 5, Píxel máximo: 0

Nivel

1. Nivel neg.: 50

2. Nivel neg.: 5

Tipo de defectos: contaminaciones con dos niveles

45 Factores de forma

Recuento: 3

Factor de forma 1: 1,5

Factor de forma 2: 2,5

Clases de tamaño

Recuento: 5

Clase 1: 100

Clase 2: 200

5 Clase 3: 400

Clase 4: 800

Clase 5: 1600

Capturador

Corrección de sombras Modo: automático Intervalo [mm]: 1000

10 Brillo: automático Tamaño del búfer: 32

Valor de gris: 170

Tamaño de matriz Eje X [Píxel]: 11

Eje Y [Píxel]: 11

Filtro

15 Longitud del paquete [mm]: 96,768

Tamaño medio de filtro: 50

Líneas

Recuento: 10

Límites

20 Modo de límite: clásico

Límites clásicos Nivel mínimo: Nivel 0

Relación nivel 1/Nivel 0: 0,5

Modo contador

Área [m²]: 28,0

25 Retraso de inicio [s]: 0

Defectos especiales

Recuento: 1

30 Un informe estándar del análisis de geles de OCS incluye la cantidad de geles o defectos por unidad de área de la película inspeccionada para cada tamaño de gel de "clase de tamaño de defecto". Por ejemplo, en la Tabla 1, las clases de tamaño de gel son <100 micras, 100-200, 200-400, 400-800 y 800-1600 micras. La suma total del área transversal de todos los geles, dividida entre el área total de película inspeccionada, también es calculada y proporcionada por el software como un "área de defecto de gel", una relación sin dimensión en unidades de partes por millón. El "área de defecto de gel" se usa en la presente como una medida cuantitativa de los geles en la película.

35 Ejemplos

Procedimiento general para la preparación de los aductos de MgCl₂(EtOH) esféricos

40 Una cantidad inicial de MgCl₂•2,8C₂H₅OH microesferoidal se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009 pero operando a una escala mayor. Las condiciones de agitación durante la preparación se ajustaron para obtener el tamaño de partícula promedio deseado. El aducto de MgCl₂-EtOH microesferoidal así obtenido se sometió a un tratamiento térmico bajo una corriente de nitrógeno en un rango de temperatura de 50-150°C para reducir el contenido de alcohol. Usando este método se obtuvieron los siguientes materiales de soporte sólidos:

Aducto A - que contiene 28,5%p de EtOH, con un tamaño de partícula promedio de 23 micras

Aducto B - que contiene 24,5%p de EtOH, con un tamaño de partícula promedio de 63 micras

Procedimiento general para la copolimerización de etileno y buteno en fase gaseosa

5 Una copolimerización de etileno y buteno en fase gaseosa se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado equipado con control automatizado de presión y temperatura.

En primer lugar, el catalizador sólido se pone en contacto previamente durante 15 minutos en suspensión de hexano a temperatura ambiente con trihexilaluminio (THA) a THA/THF = 0,19 molar. Posteriormente, se agrega una solución de cloruro de dietilaluminio (DEAC) en hexano a la suspensión de catalizador/THA, de forma de tener DEAC/THF=0,48 molar. La mezcla se pone en contacto durante otros 15 minutos a temperatura ambiente.
10 Posteriormente se agrega una solución de trietilaluminio (TEA) en hexano a la suspensión para alcanzar la relación molar de Al total/THF indicada. Directamente después de la adición del TEA, la suspensión de contacto previo se descarga en un reactor en fase gaseosa que se preparó antes con las condiciones deseadas.

El reactor en fase gaseosa es controlado a una temperatura de 86°C y una presión de 21 barg. La fase gaseosa está compuesta por etileno, hidrógeno, buteno y propano. La composición exacta para las distintas pruebas se indica en la Tabla 2. Después de la introducción del catalizador puesto en contacto previamente en el reactor (que inicialmente no contiene ningún lecho polimérico) se alimenta continuamente una mezcla de etileno/buteno (91/9 p/p) al reactor para mantener una presión y composición constantes en el reactor durante la prueba de polimerización. Después de dos horas se detiene la alimentación de monómero y el lecho polimérico formado durante la polimerización se descarga en un recipiente desgasificado. El polímero se recupera y desgasifica adicionalmente al vacío.

20 Ejemplo 1

Preparación del componente intermedio sólido

En un matraz redondo de cuatro cuellos de 500 mL, purgado con nitrógeno, se introdujeron 250 mL de TiCl₄ a 0°C. Luego, a la misma temperatura, se agregaron con agitación 10 gramos del Aducto A esférico descrito anteriormente. La temperatura se aumentó hasta 130°C y se mantuvo durante 2 horas. Luego, la agitación se discontinuó, se dejó
25 que el producto sólido se asentara y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. Se agregó una nueva cantidad de TiCl₄ nuevo al matraz de forma tal de alcanzar el volumen de líquido inicial. La temperatura se mantuvo a 110°C durante 1 hora. Nuevamente, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón.

El sólido se lavó entonces tres veces con hexano anhidro (100 mL en cada lavado) a 60°C y dos veces a 40°C. Finalmente, el componente intermedio sólido se secó al vacío y se analizó (Ti=4,2%p; Mg=20,5%p).

30 Contacto con el ID

En un matraz redondo de cuatro cuellos de 500 mL equipado con un agitador mecánico y purgado con nitrógeno se cargaron 300 mL de hexano anhidro y 21 g del componente sólido intermedio obtenido como se describió anteriormente a temperatura ambiente. A la misma temperatura, con agitación, se agregó THF por goteo en una cantidad como para cargar una relación molar Mg/THF=1,4. La temperatura se aumentó hasta 50°C y la mezcla se
35 agitó durante 2 horas. Luego, la agitación se discontinuó, se dejó que el producto sólido se asentara y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón.

El sólido se lavó dos veces con hexano anhidro (2×100 mL) a 40°C, se recuperó, se secó al vacío y se analizó.

Recocido

En un matraz redondo de cuatro cuellos de 350 cm³, purgado con nitrógeno, se introdujeron 280 cm³ de heptano y 19,8 g del sólido obtenido en el paso previo a 25°C. Con agitación, la temperatura se elevó hasta 95°C en aproximadamente 30 minutos y se mantuvo durante 2 horas. Luego, la temperatura se redujo hasta 80°C, la agitación se discontinuó, se dejó que el producto sólido se asentara durante 30 minutos y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón.

El espectro de rayos X del sólido mostró en el rango de ángulos de difracción 2θ entre 5° y 20° una línea de difracción principal presente en los ángulos de difracción 2θ de 7,2° (100), un pico lateral en 11,5 (60), otro pico lateral en 14,5° (15) y un pico lateral adicional en 18° (25); los números entre paréntesis representan la intensidad I/I₀ con respecto a la línea más intensa.

Los resultados de la composición se indican en la Tabla 1, mientras que el rendimiento del catalizador en la copolimerización de etileno y buteno en fase gaseosa se muestra en la Tabla 2.

50 Ejemplo 2

Los procedimientos utilizados en el Ejemplo 1 se repitieron con la diferencia de que, durante el paso de aducción del ID, el THF se cargó en la suspensión en una cantidad como para cargar una relación molar Mg/THF=1,15.

El espectro de rayos X del sólido fue similar al del catalizador del Ejemplo 1, con la diferencia de que un pico lateral adicional en $8,2^\circ$ (40) estaba presente. Los números entre paréntesis representan la intensidad I/I_0 con respecto a la línea más intensa.

- 5 Los resultados de la composición se indican en la Tabla 1, mientras que el rendimiento del catalizador en la copolimerización de etileno y buteno en fase gaseosa se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 3

Los procedimientos utilizados en el Ejemplo 1 se repitieron con la diferencia de que, durante el paso de aducción del ID, el THF se cargó en la suspensión en una cantidad como para cargar una relación molar $Mg/THF=1,25$.

El espectro de rayos X del sólido fue similar al del catalizador del Ejemplo 2.

- 10 Los resultados de la composición se indican en la Tabla 1, mientras que el rendimiento del catalizador en la copolimerización de etileno y buteno en fase gaseosa se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 4

Se repitieron los procedimientos utilizados en el Ejemplo 3, con la diferencia de que el soporte de inicio utilizado en la titanación fue el Aducto B.

- 15 El espectro de rayos X del sólido fue similar al del catalizador del Ejemplo 2.

Los resultados de la composición se indican en la Tabla 1, mientras que el rendimiento del catalizador en la copolimerización de etileno y buteno en fase gaseosa se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 5

Preparación del componente sólido intermedio

- 20 Se repitió la preparación del componente sólido intermedio como se describió en el Ejemplo 1.

Contacto con el ID y recocido

- 25 En un matraz redondo de cuatro cuellos de 500 mL equipado con un agitador mecánico y purgado con nitrógeno se cargaron 280 mL de heptano anhidro y 21 g del componente sólido intermedio obtenido como se describió anteriormente a temperatura ambiente. Luego se agregaron por goteo 10 mL de una solución de ciclohexilcloruro (CHC) en heptano, cargando a una relación molar $Mg/CHC=3,2$. Posteriormente se agregaron por goteo 10 mL de una solución de THF en heptano, cargando a una relación molar $Mg/THF=1,1$.

- 30 Después de la adición, la temperatura se aumentó hasta $95^\circ C$ y se mantuvo durante 2 horas. Luego se detuvo la agitación y se dejó que el sólido reposara. El sobrenadante líquido se retiró con sifón a $95^\circ C$ y el sólido obtenido se lavó dos veces con hexano a $50^\circ C$. El sólido obtenido se secó al vacío y se analizó. Los resultados de la composición se indican en la Tabla 1, mientras que el rendimiento del catalizador en la copolimerización de etileno y buteno en fase gaseosa se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un componente de catalizador de acuerdo con la descripción del Ejemplo 3, pero omitiendo el paso de recocido.

- 35 En el patrón de rayos X, los picos principales a $7,2^\circ$, $11,5^\circ$ y $14,5^\circ$ estuvieron ausentes. Los resultados de la composición se indican en la Tabla 1, mientras que el rendimiento del catalizador en la copolimerización de etileno y buteno en fase gaseosa se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 6

- 40 Se obtiene un LLDPE (copolímero de etileno-1-buteno) en un proceso de polimerización en fase gaseosa. El proceso usa un reactor de lecho fluidizado simple equipado con un compresor de recirculación de gas. La fase gaseosa del reactor se recicla con una velocidad tal que el lecho polimérico en el reactor se mantiene en condiciones fluidizadas. La fase gaseosa comprende etileno, 1-buteno, hidrógeno, nitrógeno e isopentano. La concentración de etileno es controlada para tener una alta tasa de polimerización, manteniendo al mismo tiempo la morfología polimérica (formación de polvos, laminado, formación de fragmentos, etc.), y se mantiene a aproximadamente 30% mol. La relación entre 1-buteno y etileno es controlada de forma tal que la densidad del polímero formado está dentro del objetivo. La relación entre hidrógeno y etileno es controlada de forma tal que el peso molecular o MI_2 del polímero formado está dentro del objetivo.
- 45

El componente de catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 3 se alimenta continuamente a una sección de preactivación, en donde el catalizador se pone en contacto con cloruro de trihexilaluminio dietilaluminio. De la

sección de preactivación, el catalizador se alimenta continuamente a dicho reactor en fase gaseosa. Además del catalizador preactivado, se alimenta continuamente trietilaluminio al sistema de reactor de polimerización. La presión en el reactor se mantiene a aproximadamente 22 barg, mientras que la temperatura de polimerización en el reactor se controla para que sea de 86°C. El polímero de LLDPE se retira del lecho del reactor y se desgasifica. El LLDPE obtenido tuvo un MI_2 de 0,87, una densidad de resina base de 0,918, un área de defecto de gel de 15 ppm y un % XS de 9,1.

5

TABLA 1. Composiciones de los sólidos ejemplificados.

Ej.	Preparación de catalizador	Composición de catalizador				
		Mg	Ti	ID	Mg/ID	Mg/Ti
		%p.	%p.	%p.	r.m.	r.m.
1	Aducto A - Mg/THF = 1,4	16,1	2,0	26,3	1,81	15,6
2	Aducto A - Mg/THF = 1,15	14,8	1,7	33,6	1,31	17,0
3	Aducto A - Mg/THF = 1,25	15,7	1,6	31,1	1,49	19,1
4	Aducto B - Mg/THF = 1,25	15,7	2,3	30,2	1,54	13,4
5	Aducto A - Coaducción de CHC y THF	14,9	2,4	31,8	1,39	12,2
C1	Como el Ejemplo 3, pero sin recocido	13,9	2,6	31,4	1,31	10,5

TABLA 2. Rendimiento del catalizador en copolimerización en fase gaseosa

Catalizador	Condiciones de polimerización *)	Rendimiento	MIE	C ₄	Densidad	Solubles de xileno	Densidad aparente
		Kg/g	g/10'	%p	g/mL	%p	g/mL
Ej. 1	A	9,7	0,56	7,5	0,919	7,9	0,428
Ej. 2	A	7,7	0,82	6,7	0,920	5,4	0,427
Ej. 3	B	12	0,8	6,9	0,919	7,3	0,393
Ej. 4	A	3,9	1,7	9,7	0,916	15,4	0,395
Ej. 5	B	13,9	0,94	7,3	0,918	7,5	0,370
C1	B	14,8	0,71	6,6	0,922	7,4	0,358
C2	B	Sin actividad de catalizador					
*) Condiciones de polimerización como se describió anteriormente, con las siguientes particularidades: Condición A: 86°C, 21 barg, Al _{total} /THF = 4,8 molar, etileno = 25% mol, H ₂ /C ₂ = 0,18, C ₄ /C ₂ = 0,3 Condición B: 86°C, 21 barg, Al _{total} /THF = 5,5 molar, etileno = 30% mol, H ₂ /C ₂ = 0,22, C ₄ /C ₂ = 0,37							

10

REIVINDICACIONES

1. Un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti, halógeno y un compuesto donante de electrones (ID) que pertenece a éteres cíclicos que tienen 3-6 átomos de carbono, caracterizado por una relación molar Mg/Ti mayor que 5, una relación molar Mg/ID menor que 3 y por un espectro de difracción de rayos X en el que, en el rango de ángulos de difracción 2θ entre $5,0^\circ$ y $20,0^\circ$, al menos tres picos de difracción principales están presentes en los ángulos de difracción 2θ de $7,2 \pm 0,2^\circ$ y $11,5 \pm 0,2^\circ$ y $14,5 \pm 0,2^\circ$, siendo dicho pico en 2θ de $7,2 \pm 0,2^\circ$ el más intenso y teniendo el pico en $11,5 \pm 0,2^\circ$ una intensidad 0,9 veces menor que la intensidad del pico más intenso.
2. El componente de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1 en el que, en el espectro de difracción de rayos X, la intensidad del pico en $11,5^\circ$ tiene una intensidad 0,8 veces menor que la intensidad del pico de difracción en los ángulos de difracción 2θ de $7,2 \pm 0,2^\circ$.
3. El componente de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1 en el que, en el espectro de difracción de rayos X, otro pico de difracción está presente en los ángulos de difracción 2θ de $8,2 \pm 0,2^\circ$ con una intensidad 0,9 menor que la intensidad del pico de difracción en los ángulos de difracción 2θ de $7,2 \pm 0,2^\circ$.
4. El componente de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1 en el que, en el espectro de difracción de rayos X, también está presente un pico ancho adicional en los ángulos de difracción 2θ de $18,2 \pm 0,2^\circ$ que tiene una intensidad 0,5 veces menor que la del pico de difracción en los ángulos de difracción 2θ de $7,2 \pm 0,2^\circ$.
5. El componente de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el compuesto ID se selecciona de éteres cíclicos que tienen 3-5 átomos de carbono.
6. El componente de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el compuesto ID es tetrahidrofurano.
7. El componente de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la relación molar Mg/ID es menor que 2,9.
8. El componente de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la relación molar Mg/Ti varía de 7 a 50.
9. Proceso para la preparación del componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8 que comprende los siguientes pasos: (a) poner en contacto un tetrahaluro de titanio o un compuesto de titanio de fórmula $TiX_n(OR^1)_{4-n}$, en donde $0 \leq n \leq 3$, X es halógeno y R^1 es un grupo hidrocarburo C_1 - C_{10} con un aducto de $MgX_2(R''OH)_m$ en el que los grupos R'' son grupos hidrocarburo C_1 - C_{20} y X es halógeno, para preparar un producto intermedio, que contiene un compuesto de titanio soportado en dicloruro de Mg; (b) poner en contacto un compuesto donante interno (ID) seleccionado de éteres cíclicos que tienen 3-6 átomos de carbono con el producto intermedio que viene de (a) en condiciones como para tener en el sólido resultante una relación molar Mg/ID menor que 3 y (c) someter el componente de catalizador sólido que viene de (b) a un tratamiento térmico llevado a cabo a una temperatura de 70 a 150°C .
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en el que el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 80 a 130°C .
11. Un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto obtenido poniendo en contacto:
 - A un componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8;
 - B uno o más compuestos de alquilaluminio y, opcionalmente,
 - C un compuesto donante de electrones externo.
12. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el compuesto de alquilaluminio es un trialquilaluminio.
13. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 11 en el que el compuesto de alquilaluminio es el producto obtenido mezclando uno o más compuestos de trialquilaluminio con un haluro de alquilaluminio.
14. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque comprende, además, un compuesto halogenado (D) como un potenciador de la actividad.
15. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11-14.