

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 078**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/658 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2011 PCT/EP2011/073367**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12084920**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11807902 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2655437**

54 Título: **Precursor de catalizador y catalizador para la (co)polimerización a alta temperatura de alfa-olefinas**

30 Prioridad:

20.12.2010 IT MI20102332

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

23.02.2018

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**MASI, FRANCESCO;
MENCONI, FRANCESCO;
CONTI, GIUSEPPE;
POLESELLO, MARIO y
ZANELLATO, ALBERTO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 656 078 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

Precursor de catalizador y catalizador para la (co)polimerización a alta temperatura de alfa-olefinas

La presente invención se refiere a un precursor de catalizador para la (co)polimerización de alfa-olefinas, y particularmente etileno, en procesos de alta temperatura.

5 En particular, la presente invención se refiere a un precursor de un catalizador del tipo Ziegler-Natta que tiene una alta estabilidad térmica y, en consecuencia, es adecuado para procesos de (co)polimerización a alta temperatura de alfa-olefinas, obteniendo productividades particularmente altas.

Es bien sabido que las alfa-olefinas, y en particular el etileno, se pueden polimerizar en procesos de baja, media o alta presión con catalizadores del tipo Ziegler-Natta (ZN) para dar polímeros sustancialmente lineales o polímeros con ramificación controlada, que tienen altos pesos moleculares. Estos catalizadores generalmente consisten en un precursor sólido basado en uno o más elementos del cuarto al sexto grupo de la Tabla Periódica, combinado con un derivado alquílico o un hidruro de los elementos de los grupos 1, 2 o 13, especialmente un alquil aluminio. Los catalizadores de ZN que comprenden un sólido que contiene un metal de transición (generalmente titanio), un metal bivalente (generalmente magnesio), un halógeno (generalmente cloro), y opcionalmente un compuesto donador de electrones, son particularmente conocidos. Estos componentes sólidos, combinados con un cocatalizador adecuado con propiedades reductoras, usualmente un derivado alquílico de aluminio, forman catalizadores activos en la polimerización o copolimerización [en lo sucesivo (co)polimerización] de etileno, en procesos llevados a cabo a bajas temperaturas y presiones. La patente US 3,642,746, por ejemplo, describe un sólido catalítico obtenido por contacto de un compuesto de un metal de transición con el haluro de un metal bivalente tratado con un compuesto donador de electrones. De acuerdo con la patente GB 1,401,708, el precursor sólido se obtiene por interacción de un cloruro de magnesio con un compuesto no halogenado de un metal de transición y un haluro de aluminio. Las patentes US 3,901,863 y US 4,292,200 describen catalizadores obtenidos poniendo un compuesto de magnesio no halogenado en contacto con un compuesto no halogenado de un metal de transición y con un haluro de aluminio.

Las patentes US 4,843,049 y EP 243,327 describen un catalizador obtenido a partir de un precursor sólido que contiene grupos de titanio, magnesio, aluminio, cloro y alcoxi, altamente activos en procesos de (co)polimerización de etileno llevados a cabo a baja temperatura y presión, con la técnica de suspensión, pero también en procesos a alta presión y alta temperatura en recipientes o reactores tubulares, respectivamente. Dicho precursor sólido se preparó haciendo reaccionar un soporte activo de cloruro de magnesio semicristalino obtenido por secado por pulverización de una solución etanólica de $MgCl_2$ con tetraalcoxido de titanio o tetracloruro de titanio y posteriormente con un cloruro de alquil aluminio.

Es bien sabido que la (co)polimerización de etileno en solución a altas temperaturas (160-260°C) ofrece considerables ventajas con respecto a los procesos de polimerización en suspensión a bajas temperaturas (50-90°C):

- 35 i) la rápida separación del polímero del disolvente por evaporación rápida (súbita) de este último, aprovechando la reducción de la presión y el alto contenido térmico de la mezcla que sale del reactor;
- ii) la posibilidad de producir gránulos directamente a partir del polímero fundido extraído del reactor;
- iii) aprovechamiento del calor de reacción para mantener las condiciones de alta temperatura, en lugar de su eliminación por enfriamiento.

40 En particular, con referencia al punto iii), para procesos adiabáticos en los que el equilibrio entálpico global, que consiste en el calor de polimerización sensible y el suministrado externamente, se mantiene constante durante toda la reacción de polimerización, es particularmente ventajoso utilizar el catalizador a la máxima temperatura posible compatible con las propiedades macromoleculares de las resinas producidas. Esto garantiza un considerable ahorro de energía que se deriva de la menor cantidad de calor externo proporcionado, necesario para la fluidificación/acabado de la masa polimérica obtenida.

45 En procesos que controlan el peso molecular de las reacciones de copolimerización de etileno con alfa-olefinas superiores, sin embargo, los mecanismos de transferencia de cadena creciente hacia los comonómeros (por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno) son particularmente críticos, cada vez más en la medida que la temperatura de reacción aumenta.

50 Además, bajo las condiciones anteriores, la estabilidad térmica del catalizador es igualmente crítica, y en particular en mantener la estructura de los sitios activos durante la mayor parte del tiempo de residencia dentro del reactor.

Se sabe que los catalizadores adecuados para operar bajo condiciones de baja temperatura proporcionan rendimientos catalíticos modestos a altas temperaturas en términos de una disminución tanto de los rendimientos catalíticos como de los pesos moleculares y, por consiguiente, no es posible usarlos como tales en procesos de alta temperatura. Además, los tiempos de residencia en el reactor en estos procesos son muy cortos (del orden de pocos minutos) y no se pueden aumentar debido a la corta vida del catalizador causada por procesos de desactivación

muy rápidos en estas condiciones. Por lo tanto, los catalizadores utilizados deben alcanzar su máxima actividad en tiempos extremadamente rápidos y los tiempos de inducción no son tolerados.

Se han realizado diversos intentos para mejorar los rendimientos y las propiedades de los polímeros o copolímeros de alfa-olefinas obtenidos a partir de procesos a alta temperatura, usando catalizadores basados en mezclas de metales de transición. Los documentos EP 177,189 y EP 146,507, por ejemplo, describen ambos la preparación y el uso de catalizadores del tipo ZN que consisten en titanio y hafnio para la obtención de polietileno con una amplia distribución del peso molecular (bimodal). El proceso para la preparación de estos catalizadores consiste en la introducción de titanio y hafnio en dos etapas separadas. La patente EP 523,785 describe que la introducción de grupos carboxilato unidos directamente al magnesio y al metal de transición en el precursor del catalizador, permite obtener sólidos catalíticos, que representan una mejora con respecto a la técnica conocida en términos de actividad catalítica y calidad de los polímeros obtenidos, tanto en procesos de (co)polimerización de etileno y de otras alfa-olefinas llevados a cabo a baja presión y temperatura, y también llevados a cabo a alta presión y temperatura y en solución. La solicitud de patente internacional publicada WO00/58368 (del solicitante) describe un catalizador de carboxilato bimetálico particular del tipo ZN, soportado sobre cloruro de magnesio que permite la producción de polímeros y (co)polímeros de alfa-olefinas con pesos moleculares altos también en procesos a alta temperatura.

También en el caso de este último catalizador, sin embargo, a pesar de su actividad potenciadora con respecto a la técnica conocida, está clara la rápida degradación de los rendimientos catalíticos en términos de rendimiento y ciertas propiedades de los polímeros obtenidos, en particular los pesos moleculares promedio, bajo las condiciones de temperatura más alta ($T > 220^{\circ}\text{C}$) y tiempos de residencia más largos que se crean especialmente en procesos efectuados de forma adiabática.

En general, se cree que la caída en el rendimiento se debe tanto a la degradación del calor, [J.P. Machon, R. Hermant, J.P. Houzeaux, *J. Polym. Sci.* **52**, 107 (1975); J.A. Delgado Oyague, J.L. Hernández-Vaquero Alvarez, *Plastics and Rubber Processing and Applications* **8**, 3 (1987)], y también a la desactivación de los sitios superficiales activos de Ti(III) causados por la excesiva capacidad de alquilación y reducción de los trialkilos de aluminio que forman el cocatalizador a altas temperaturas [J.P. Machon, R. Hermant, J.P. Houzeaux, *J. Polym. Sci.* **52**, 107 (1975)], con la formación de especies de Ti(II) solo ligeramente activas.

Con el fin de resolver los problemas e inconvenientes anteriores y mejorar aún más los procesos de producción de poliolefinas, el solicitante ha encontrado ahora un nuevo grupo de catalizadores, obtenidos modificando selectivamente los sitios catalíticamente activos de los catalizadores de alto rendimiento anteriores que comprenden carboxilatos, por medio de compuestos orgánicos particulares con una polaridad intermedia, por lo que es posible obtener rendimientos catalíticos mucho más altos con respecto a la técnica conocida en términos de productividad y estabilidad con el tiempo en procesos de polimerización a alta temperatura, tanto en solución como a alta presión.

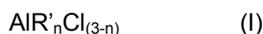
La presente invención se basa en la observación de que ciertos compuestos orgánicos polares basados en siloxano, ya conocidos por su capacidad para regular la estereotacticidad en reacciones de polimerización de alfa-olefinas con catalizadores tradicionales, sorprendentemente también muestran la capacidad de inhibir dichos mecanismos de degradación y desactivación en catalizadores de procesos a alta temperatura, particularmente en el caso de la (co)polimerización de etileno, permitiendo, con la misma temperatura, la producción de resinas que tienen un peso molecular mayor. En consecuencia, en procesos industriales adiabáticos, para producir resinas que tienen el mismo peso molecular con respecto a la catálisis existente, esto conduce a la posibilidad de aumentar la temperatura de reacción en aproximadamente $4-5^{\circ}\text{C}$, con un aumento de productividad, con la misma configuración y calidad del polímero obtenido, que se puede estimar en alrededor del 10-15%.

Un primer objeto de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un precursor de catalizador para la (co)polimerización de alfa-olefinas, que comprende titanio, magnesio, aluminio, cloro y al menos un metal M seleccionado de hafnio y zirconio, preferiblemente hafnio, caracterizado por que se obtiene por medio de un proceso que comprende las siguientes etapas:

(i) calentar una mezcla en un medio hidrocarbonado líquido que comprende un cloruro de magnesio, un compuesto de titanio, un compuesto de dicho metal M, un ácido carboxílico R-COOH, donde R es un grupo orgánico que tiene de 2 a 30, preferiblemente de 5 a 15 átomos de carbono, en cantidades tales que respeten los siguientes intervalos de proporción atómica o molar:

$M/\text{Ti} = 0,2-5,0$; $\text{Mg}/\text{Ti} = 3,0-20,0$; $\text{R-COOH}/(\text{Mg} + \text{M}) = 1-8$ a una temperatura que varía de 50 a 200°C , preferiblemente de 60 a 130°C , durante al menos un minuto, preferiblemente durante un tiempo que varía de $0,5$ a 4 horas, separando el posible residuo sólido que queda sin disolver, para obtener una solución;

(ii) añadir a la solución obtenida en la etapa (i), un cloruro de alquil aluminio que tiene la siguiente fórmula general (I):



donde: R' es un radical alquilo lineal o ramificado, que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y "n" es un número decimal que tiene valores que varían de 0,5 a 2,5, preferiblemente de 0,9 a 2,1,

en una cantidad suficiente para precipitar en forma de un compuesto sólido al menos 70%, preferiblemente al menos 80%, de los metales Mg, M y Ti presentes en dicha solución, y calentar la mezcla así obtenida hasta una temperatura que varía de 40 a 130°C, preferiblemente de 60 a 110°C, durante un tiempo que varía de 5 a 240 minutos, preferiblemente de 40 a 150 minutos, para obtener un precipitado sólido que comprende Mg, M, Al y Cl en proporciones atómicas con respecto al Ti dentro de los siguientes intervalos:

$$M/Ti = 0,2-5,0; Mg/Ti = 3,0-15,0; Al/Ti = 0,1-4,0; Cl/Ti = 15,0-60,0;$$

(iii) separar el precipitado sólido así formado de la solución líquida residual;

(iv) poner dicho precipitado sólido obtenido en la etapa (iii) en contacto con un compuesto de siloxano A, que tiene de 2 a 40 átomos de carbono y de 1 a 15 átomos de silicio, que comprende al menos un grupo siloxano seleccionado de las siguientes fórmulas:



en una cantidad tal que la proporción atómica Si/Ti entre los átomos de Si en el compuesto de siloxano A y los átomos de Ti en el precipitado sólido sea mayor o igual a 0,1, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 2,0, para obtener dicho precursor catalítico.

El término "(co)polimerización", tal como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones con referencia a alfa-olefinas, se refiere tanto a la homo-polimerización de una alfa-olefina, por ejemplo de etileno para formar polietileno cristalino de alta densidad, o propileno para formar polipropileno, y también la copolimerización de una alfa-olefina con al menos un compuesto insaturado diferente copolimerizable con él (que incluye obviamente una alfa-olefina diferente), por ejemplo, la copolimerización de etileno con propileno y etilideno-norborneno para formar un polietileno elastomérico reticulable (EPDM), o la copolimerización de etileno con 1-buteno para formar polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).

Para mayor simplicidad, en la presente descripción y reivindicaciones, los términos "mol" y "proporción molar" se usan con referencia tanto a compuestos que consisten en moléculas y también con referencia a átomos e iones, sin tener en cuenta para este último los términos átomo gramo o proporción atómica, incluso si es científicamente más correcta.

De acuerdo con un aspecto preferido de la presente invención, dicho precursor de catalizador es un sólido compuesto por al menos 85% en peso, preferiblemente de 90 a 100%, más preferiblemente de 95 a 100% en peso, de titanio, magnesio, dicho metal M, aluminio y cloro. Además de estos elementos, el precursor puede contener cantidades más pequeñas de otros constituyentes, siendo posible que haya hasta 15% en peso, preferiblemente hasta 10% en peso, más preferiblemente menos de 5% en peso, de un residuo no metálico, que consiste predominantemente en aniones carboxilato (preferiblemente en una cantidad mayor o igual al 50% en peso con respecto al residuo no metálico total) introducido con el tratamiento de solubilización con ácido carboxílico en la etapa (i) del proceso de preparación del precursor. La parte restante del residuo no metálico del precursor de acuerdo con la presente invención comprende otros contraaniones de los compuestos usados como reaccionantes en el proceso de preparación, por ejemplo, alcoholatos, bromuro, fluoruro, grupos fosfato, residuos de alquilo, sin causar ninguna desventaja particular. También es posible tener la presencia, preferiblemente no superior a 0,5% en peso, de impurezas de otros metales presentes en los reactivos usados para la preparación del precursor de catalizador sólido, sin que modifiquen significativamente las propiedades ventajosas de los mismos. Sin embargo, son preferibles los precursores que tienen la menor cantidad posible de impurezas de otros metales, particularmente no superiores a 0,1% en peso.

La cantidad de titanio contenida en el precursor de catalizador de la presente invención preferiblemente no excede el 10% en peso, y más preferiblemente varía de 1 a 5% en peso con respecto al peso total del sólido. Contenidos de titanio superiores al 10% en peso no ofrecen ninguna ventaja adicional en términos de actividad catalítica obtenida posteriormente, presumiblemente debido al hecho de que el titanio adicional está presente en el sólido en forma inactiva o no está disponible para interactuar con la olefina que va a polimerizarse.

En el proceso para preparar el precursor según la presente invención, el medio hidrocarbonado líquido utilizado en la etapa (i) puede ser cualquier hidrocarburo alifático o cicloalifático saturado, o un hidrocarburo aromático, cuyo estado físico es líquido a las temperaturas a las que dicha etapa (i) se lleva a cabo. Para este propósito, se prefieren hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, ciclohexano, decalina, tetralina, mezclas de naftenos con un punto de ebullición que varía desde 90 a 150°C. Cantidades limitadas de líquidos orgánicos polares tales como alcoholes, éteres, cetonas, sin embargo, pueden estar ocasionalmente presentes en la mezcla de reacción, derivadas de los mismos reactivos en la mezcla de la etapa (i), por ejemplo alcoholes o éteres presentes en el cloruro de magnesio, si se obtiene de acuerdo con los métodos conocidos de secado por pulverización.

En la mezcla de la etapa (i), los compuestos de titanio, magnesio, hafnio y/o zirconio son adecuadamente seleccionados por un experto en el campo de entre los solubles en el disolvente hidrocarbonado o adecuados para ser disueltos, al menos en su mayor parte, por la acción del ácido carboxílico en la propia etapa (i). La elección de

los compuestos más adecuados para este fin puede efectuarse sobre la base de los parámetros de solubilidad de cada compuesto, si se conoce, o con pruebas de solubilidad preliminar sencillas en presencia del ácido carboxílico seleccionado.

5 El cloruro de magnesio puede ser $MgCl_2$ en cualquier forma cristalina o amorfa, preferiblemente en forma de polvo o microgranular (tamaño promedio $\leq 500 \mu m$), que incluye el dicloruro de magnesio obtenido por evaporación rápida de sus soluciones en etanol concentradas, de acuerdo con las técnicas conocidas, por ejemplo por secado por pulverización. Otros cloruros de Mg adecuados para formar la mezcla de la etapa (i) son cloruros de magnesio mezclados, en los que hay al menos un átomo de cloro por cada átomo de Mg, y los contra-iones restantes pueden ser otros halógenos, por ejemplo Br o F, o un grupo alcoholato, por ejemplo, etilato u otro anión orgánico o inorgánico.

10 Ejemplos de compuestos de titanio, hafnio y zirconio, tanto solubles como insolubles, adecuados para formar la mezcla de la etapa (i), son cloruros, bromuros, alcoholatos, hidruros, β -dicetonatos, β -acilésteres, amidas, carbonatos, carboxilatos, fosfatos, compuestos mezclados con dichos contraiones y mezclas de dichos grupos de compuestos. Particularmente preferidos son haluros, especialmente cloruros, y haluros combinados con alcoholatos. El titanio se introduce preferiblemente en la mezcla como un ion tetravalente, es decir, como un compuesto de Ti(IV), más preferiblemente tetracloruro de Ti o tetraalcoholato de Ti en el que el grupo alcoholato tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

15 En una realización preferida de la presente invención, se introducen magnesio, hafnio y/o zirconio en la mezcla de la etapa (i) como cloruros en forma de sólidos granulares o polvo. Compuestos de titanio particularmente adecuados, además de tetracloruro de Ti y cloruros mixtos, son alcoholatos tales como tetraetilato o tetrabutolato de Ti.

20 Según la presente invención, al menos 50% en peso, usualmente al menos 70% en peso, con respecto al peso total de los compuestos metálicos en la mezcla de la etapa (i), es generalmente insoluble en el medio líquido hidrocarbonado preseleccionado. Estos compuestos se mezclan preferiblemente con el líquido hidrocarbonado con una concentración global de los metales (tanto solubles como insolubles) que varía de 0,05 a 3,0, más preferiblemente que varían de 0,1 a 1,0 mol/l.

25 La mezcla de la etapa (i) puede prepararse mediante la simple introducción, bajo agitación, en el líquido hidrocarbonado, de los compuestos metálicos y ácido carboxílico, el primero preferiblemente en forma granular o en polvo. El orden en el que estos compuestos se introducen en la mezcla entre sí y con el líquido hidrocarbonado no es particularmente crítico para los fines de la presente invención, pero el ácido carboxílico R-COOH se añade preferiblemente para facilitar el control de cualquier posible reacción parcial que ya está en marcha durante la mezcla. La temperatura durante la formación de la mezcla se mantiene convenientemente a un valor menor o igual a 40°C. La temperatura ambiente y la presión atmosférica son las preferidas. El ácido carboxílico puede posiblemente introducirse en la mezcla de reacción de la etapa (i) en porciones consecutivas, también durante la reacción de disolución.

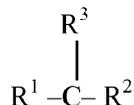
30 Cualquier otro método de formación de la mezcla de estos compuestos está en cualquier caso incluido en el alcance de la presente invención.

35 Las cantidades relativas de los diversos compuestos incluidos en la mezcla de la etapa (i) se seleccionan en relación con las relaciones atómicas deseadas entre los elementos en el precursor sólido obtenido al final del proceso. Estas relaciones atómicas no son necesariamente idénticas a las de los metales en los compuestos correspondientes en la etapa (i), ya que, de acuerdo con el proceso de preparación del precursor de la presente invención, los cambios son posibles en relación con las condiciones específicas adoptadas, especialmente como un resultado de cantidades menores de compuestos que quedan sin disolverse y separados al final de la etapa (i) o que no han precipitado en la etapa (ii) o (iii), que normalmente pueden alcanzar hasta 30% más o menos, sin comprometer significativamente las propiedades esperadas del precursor de catalizador obtenido al final del proceso de preparación. Un experto en el campo es capaz, en las operaciones de preparación preliminar habituales del proceso, de verificar la entidad de estos cambios y, en consecuencia, optimizar las relaciones de los reactivos en relación con las relaciones atómicas deseadas. entre los elementos en el producto final. Las relaciones atómicas preferidas entre los elementos en la etapa (i) del proceso de la presente invención son las siguientes:

$$M/Ti = 0,5-4,0; Mg/Ti = 3,0-16,0; R-COOH/(Mg + M) = 1,5-5$$

40 El ácido carboxílico que tiene la fórmula RCOOH usada en la etapa (i) para la disolución parcial o completa de los sólidos presentes en ella, tiene preferiblemente un número relativamente alto de átomos de carbono en la cadena, que varía de 5 a 15, para favorecer la disolución en un medio líquido del tipo hidrocarbonado. Los ácidos carboxílicos con un número de átomos de carbono superior a 31 son difíciles de encontrar en el mercado y no ofrecen ventajas particulares con respecto a los que tienen hasta 30 átomos en la cadena. El grupo R en la fórmula de ácido carboxílico puede ser cualquier radical hidrocarbonado que tenga hasta 30 átomos de carbono, incluyendo radicales hidrocarbonados sustituidos con grupos inertes, especialmente halógenos tales como flúor y cloro. Más preferiblemente, R es un radical alifático o cicloalifático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de dicho grupo R de acuerdo con la presente invención son:

- un alquilo lineal que contiene al menos 5 átomos de carbono; por ejemplo, los grupos n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-undecilo;
- un alquilo ramificado que se puede representar mediante la siguiente fórmula general:



5 donde R^1 es hidrógeno o alquilo y R^2 y R^3 son alquilo, donde la suma de los átomos de carbono es igual a al menos 4 y hasta 12; por ejemplo grupos isoamilo, 1-etilhexilo, radicales alifáticos ramificados de ácidos versáticos;

- un alquilo que porta una ramificación en el átomo de carbono secundario en β con respecto al átomo de carbono del carboxilo y que tiene de 4 a 12 átomos de carbono; por ejemplo en ácido 3-etil pentanoico y citronélico;
- un cicloalquilo, arilo, alquilcicloalquilo o alquilarilo que tiene la fórmula general:



donde R^4 representa la porción de cicloalquilo o arilo, que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, el grupo ciclohexilo, bencilo, fenilo, p-etilfenilo y "s" es un número entero que varía de 0 a 10.

15 Las mezclas de ácidos carboxílicos incluidos en dicha fórmula $R-COOH$, tales como, por ejemplo, ácidos versáticos, también se incluyen igualmente en la definición de ácido carboxílico de acuerdo con la presente invención.

20 El ácido carboxílico puede añadirse en porciones o en continuo a la mezcla heterogénea de la etapa (i), o puede introducirse totalmente en la mezcla antes de que se inicie el calentamiento de la misma. La cantidad de ácido carboxílico depende, cada vez, de la naturaleza y cantidad de compuestos insolubles presentes en la mezcla de la etapa (i), y también de la cantidad de residuo insoluble que un experto considera tolerable al final de la etapa (i). Este último es adecuadamente menor o igual a 30%, preferiblemente menor o igual a 10% en peso con respecto al peso de los compuestos metálicos de la mezcla que son insolubles como tales a temperatura ambiente en el medio líquido hidrocarbonado. La proporción molar $RCOOH/(Mg + M)$ varía preferiblemente de 1,5 a 5,0, más preferiblemente de 2,0 a 4,0.

25 Un experto en el campo puede usar ventajosamente relaciones molares $RCOOH/(Mg + M)$ que no son excesivamente altas, permitiendo también la formación de un residuo sólido dentro de los límites anteriores al final de la etapa (i), con el fin de limitar la cantidad de cloruro de alquil aluminio necesario en la siguiente etapa (ii) del presente proceso para la preparación del precursor.

30 El ácido carboxílico anterior puede añadirse a la mezcla en forma pura, o diluirse con un disolvente inerte, preferiblemente el mismo líquido hidrocarbonado que la mezcla de la etapa (i), por ejemplo para favorecer la mezcla en el caso de un ácido sólido, o para una dosificación más precisa cuando se usan pequeñas cantidades.

La etapa (i) del proceso de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura que varía de 60 a 130°C, incluso más preferiblemente de 70 a 110°C. Un posible enfriamiento de la mezcla después de la disolución parcial de los compuestos insolubles se incluye en las operaciones del proceso dentro del alcance de la etapa (i).

35 Durante la etapa (i), se forma una mezcla en la que el ácido carboxílico se combina al menos parcialmente con los compuestos metálicos presentes formando carboxilatos mixtos en solución. El sólido residual que posiblemente puede permanecer sin disolver al final, puede contener uno o más de los metales inicialmente introducidos en la etapa (i). Cuando el cloruro de magnesio en la etapa (i) es $MgCl_2$, se ha encontrado que este residuo, si está presente, consiste sustancialmente en dicloruro de magnesio.

40 La etapa (i) se lleva a cabo preferiblemente de modo que no haya flujos significativos de material hacia el exterior, por ejemplo en un recipiente cerrado o en condiciones de reflujo del disolvente. Si se genera ácido clorhídrico durante la reacción, debido a la presencia de cloruros en los metales anteriores, este se mantiene consecuentemente disuelto en la mezcla de reacción.

45 Al final de la etapa (i), el sólido residual posiblemente presente puede separarse convenientemente del líquido antes de que este último se trate con un cloruro de alquil aluminio de acuerdo con la etapa (ii) subsiguiente. La separación puede efectuarse, preferiblemente después de enfriar la mezcla a una temperatura que varía de 20 a 40°C, mediante cualquiera de las técnicas conocidas adecuadas para el propósito, tales como, por ejemplo, filtración, decantación, centrifugación. En una realización preferida, la posible separación del residuo insoluble se efectúa en recipientes cerrados adecuados, manteniendo la presión y la temperatura a valores tales que limiten la liberación de vapores tanto como sea posible.

En la etapa (ii) del proceso para preparar el catalizador según la presente invención, se hace reaccionar un cloruro de alquil aluminio que tiene la fórmula (I) con la solución obtenida de acuerdo con la etapa (i) anterior, posiblemente después de la separación del sólido no disuelto, con el fin de formar un precipitado en forma de un sólido en forma de micropartículas (polvo) o sólido. De acuerdo con la experiencia del solicitante, se forma un sólido suspendido durante la etapa (ii), que consiste predominantemente en cloruros de Mg y M (preferiblemente Hf), mientras que el titanio precipita prevalentemente durante la etapa de calentamiento posterior, principalmente en forma de $TiCl_3$. De esta forma, se obtiene un precipitado sólido.

El uso de un cloruro de alquil aluminio que tiene la fórmula (I) como reactivo precipitante permite la precipitación contemporánea de los elementos Mg y M en forma de cloruros mixtos o cloruros-carboxilatos mixtos, además de la reducción y precipitación del titanio, por lo que este está presente en el sólido predominantemente en estado de oxidación +3.

Los cloruros de alquil aluminio que tienen la fórmula (I) son conocidos y ampliamente utilizados en el campo de la polimerización de olefinas. Los cloruros de alquil aluminio preferidos son compuestos que tienen la fórmula (I) donde R' es un radical alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 8 átomos de carbono. El índice "n" en la fórmula (I) preferiblemente varía de 0,9 a 2,1, más preferiblemente de 1 a 2, extremos incluidos. Ejemplos típicos de estos compuestos son dicloruro de etil aluminio, cloruro de dietil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio, dicloruro de isobutilaluminio, cloruro de dioctil aluminio. Se pueden obtener cloruros de alquil aluminio que tienen valores decimales "n" no enteros, de acuerdo con la técnica conocida, mezclando, en proporciones adecuadas, cloruros de aluminio y trialquil aluminio y/o los respectivos cloruros de alquilo mixtos que tienen "n" igual a 1 y 2.

El cloruro de alquil aluminio alquílico que tiene la fórmula (I) se puede añadir como tal, o, preferiblemente, en forma de una solución en un hidrocarburo seleccionado de los usados para la preparación de la mezcla de la etapa (i). La adición del cloruro de alquil aluminio se efectúa preferiblemente manteniendo la mezcla de reacción bajo agitación en condiciones de temperatura adecuadas y controlando la precipitación del sólido en suspensión de acuerdo con cualquiera de las técnicas conocidas, por ejemplo, recogiendo muestras y análisis, o determinación con métodos ópticos u otros métodos adecuados para este fin, hasta alcanzar el nivel de precipitación deseado.

De acuerdo con una realización preferida, un experto en el campo puede predeterminar con pruebas de rutina normales, para cada composición específica de la solución de la etapa (i), la cantidad de cloruro de alquil aluminio que es suficiente para precipitar cuantitativamente los metales Mg, M y Ti durante la etapa (ii) del proceso de la presente invención. También se ha encontrado, sobre la base de experiencia repetida, que la cantidad de cloruro de alquil aluminio que generalmente es adecuada para obtener la precipitación, con la formación del sólido deseado, es al menos igual al doble, preferiblemente de 3 a 5 veces, de los moles de ácido carboxílico usados en la etapa (i). Más preferiblemente, la cantidad de cloruro de alquil aluminio que se añade en la etapa (ii) varía de 1,2 a 2 veces la cantidad calculada de acuerdo con la fórmula:

$$(\text{moles } AlR'_nCl_{(3-n)}) = 1/(3-n) \cdot [(4 \cdot \text{moles } Ti + 2 \cdot \text{moles } Mg + 4 \cdot \text{moles } M - \text{moles } Cl)_{\text{en etapa (i)}} + 2 (\text{moles } RCOOH)_{\text{en etapa (i)}}].$$

Cantidades más altas de cloruro de alquil aluminio no mejoran adicionalmente las propiedades del precursor y del catalizador obtenido posteriormente con el mismo, pero causan un consumo excesivo de alquil aluminio y conducen a la necesidad de lavados repetidos del precipitado. Este método de cálculo es particularmente preferido cuando los compuestos usados en la etapa (i) se seleccionan esencialmente de alcoholatos y cloruros, que generalmente son productos comerciales fácilmente disponibles en el mercado.

En la fase de adición de cloruro de alquil aluminio en la etapa (ii), es preferible operar a una temperatura que varía de 20 a 45°C durante un tiempo que, dependiendo de la temperatura preseleccionada, puede variar de 0,5 a 8 horas. En una realización preferida adicional, el cloruro de alquil aluminio se añade a la solución procedente de la etapa (i) operando de modo que la diferencia entre la temperatura mínima y máxima en la fase de adición no supere 15°C. Esto puede obtenerse controlando la velocidad de adición o el flujo del cloruro de alquil aluminio (o una solución del mismo en un disolvente hidrocarbonado), de modo que el calor desarrollado por la reacción pueda eliminarse o absorberse adecuadamente, por ejemplo con intercambiadores o camisas de enfriamiento.

De acuerdo con la etapa (ii) del proceso de preparación, después de la adición del cloruro de alquil aluminio, la suspensión obtenida se calienta y se mantiene a una temperatura que varía de 40 a 130°C, más preferiblemente de 60 a 110°C, durante un tiempo de 5 a 240 minutos, preferiblemente de 40 a 150 minutos, para consolidar el precipitado sólido obtenido. La fase de calentamiento y mantenimiento de la temperatura de la etapa (ii) se efectúan preferiblemente en un recipiente cerrado, a la presión de equilibrio alcanzada por el sistema, que normalmente varía de 100 a 500 KPa.

Un experto en el campo puede efectuar opcionalmente el presente proceso de preparación añadiendo una parte, preferiblemente hasta 30% con respecto al total, de cloruro de alquil aluminio, durante el calentamiento de la suspensión.

Al final de la etapa (ii), se obtiene un precipitado sólido, que comprende Mg, M, Al y Cl en proporciones atómicas con respecto a Ti dentro de los siguientes intervalos:

M/Ti = 0,2 - 5,0; Mg/Ti = 3,0 - 15,0; Al/Ti = 0,1-4,0; Cl/Ti = 15,0 - 60,0

El precipitado está en forma de micropartículas (polvo) u, operando bajo las condiciones preferidas anteriores en la fase de adición del cloruro de alquil aluminio que tiene la fórmula (I), está en forma granular, cuyas partículas tienen típicamente una distribución gaussiana relativamente estrecha, con un diámetro promedio que varía de 2 a 15 μm , preferiblemente de 3 a 12 μm y una distribución del tamaño de partícula que tiene un 80% de las partículas dentro de un intervalo de 1 a 30 μm , preferiblemente de 2 a 20 μm . Esto representa un aspecto ventajoso adicional del proceso de preparación del catalizador de la presente invención, ya que permite que se obtenga un sólido al final de la etapa (ii), con un tamaño promedio de los gránulos y una distribución ideal para una separación óptima del licor madre y posterior lavado, y también para efectuar las operaciones posteriores, el transporte y el almacenamiento de los sólidos obtenidos.

El precipitado sólido obtenido en la etapa (ii) se separa del líquido de reacción (que contiene residuos de alquil aluminio, carboxilato y otras impurezas), de acuerdo con la etapa (iii) del presente proceso de preparación, habitualmente con los medios de separación líquido-sólido normales, excluyendo la evaporación del disolvente, que dejaría rastros de residuos indeseados en el producto obtenido. Se pueden usar típicamente decantación, filtración o centrifugación, o una combinación de estos métodos, preferiblemente efectuando lavados intermedios con un líquido hidrocarbonado, hasta que una concentración molar mínima de aluminio, preferiblemente inferior a 1,5 mM ($1,5 \cdot 10^{-3}$ moles/litro), más preferiblemente 0,5 mM, se obtiene en el líquido separado. Un método de separación particularmente preferido consiste en una o más etapas de decantación seguidas de una o más etapas de filtración y lavado con hidrocarburos. Para este fin, el precursor sólido se deja sedimentar hasta un volumen de la suspensión inferior al 50%, preferiblemente al 30%, del volumen inicial, con una concentración del sólido de 200 g/l o superior. El líquido clarificado en la parte superior se elimina y la suspensión se lleva de nuevo a un volumen similar al valor inicial o incluso mayor, mediante la adición de la cantidad necesaria de un líquido hidrocarbonado, el mismo o diferente al de la reacción. Las etapas de sedimentación y separación descritas anteriormente se repiten posiblemente una o dos veces, procediendo luego con la filtración del sólido granular y efectuando lavados consecutivos con hidrocarburos hasta que se alcanza el umbral deseado de impurezas de aluminio en el disolvente de lavado. En este proceso, es particularmente ventajoso disponer de un precipitado sólido con un gran tamaño de partícula, de acuerdo con uno de los aspectos preferidos de la presente invención, para efectuar convenientemente las operaciones de sedimentación.

Dicho precipitado sólido puede obtenerse, al final de la etapa (iii) anterior, en forma granular seca, y posiblemente conservarse en una atmósfera inerte para usos posteriores, o, preferiblemente, se obtiene en forma de una suspensión concentrada (lechada) en un líquido de hidrocarburo, preferiblemente el mismo que el último lavado al final del proceso de separación por decantación y/o filtración, y así conservarse o alimentarse inmediatamente a la etapa (iv) del presente proceso para la preparación del precursor. El sólido en suspensión tiene convenientemente concentraciones que varían de 5 a 500 g/l, preferiblemente de 10 a 100 g/l, suspendidas en hidrocarburos alifáticos que tienen de 6 a 14, preferiblemente de 8 a 12, átomos de carbono. La morfología mejorada y la mayor densidad del precipitado obtenido bajo las condiciones preferidas de temperatura controlada de la etapa (ii), permiten que dichas suspensiones concentradas se preparen por decantación en tiempos de unas pocas horas.

En una realización preferida de la presente invención, los diversos constituyentes están presentes en el precipitado sólido en proporciones atómicas con respecto al titanio dentro de los siguientes intervalos:

M/Ti = 0,5 - 4,0; Mg/Ti = 6,0 - 13,0; Al/Ti = 0,2 - 2,0; Cl/Ti = 18,0 - 50,0,

El precipitado sólido obtenido al final de la etapa (iii) se puede usar como tal para la formación de un catalizador de polimerización de olefinas por combinación con un cocatalizador basado en compuestos de trialquil aluminio, de acuerdo con lo descrito en la técnica, por ejemplo en la solicitud de patente europea publicada EP 1171479, incluso sin alcanzar los sorprendentes resultados obtenibles con el catalizador de acuerdo con la presente invención.

En la etapa (iv) del presente proceso de preparación, dicho precipitado sólido se pone en contacto, preferiblemente en suspensión en un líquido hidrocarbonado como se indicó anteriormente, con una cantidad adecuada de dicho compuesto de siloxano A.

El compuesto de siloxano A de acuerdo con la presente invención, comprende al menos 1, preferiblemente de 1 a 10 átomos de O, más preferiblemente de 1 a 5 átomos de O. Más preferiblemente, todos los átomos de O del compuesto A están unidos a al menos un átomo de Si.

El compuesto de siloxano A se selecciona preferiblemente de los incluidos en las siguientes fórmulas (II) y (III):



Donde

- cada R'' es independientemente un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente halogenado o un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, opcionalmente halogenado, o un grupo alquilsililo que tiene la fórmula $-\text{SiR}''^3$, y es preferiblemente un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente clorado o fluorado;
- 5 - cada R''' es independientemente H, un halógeno, preferiblemente cloro o un grupo alquilo o arilo incluido en la definición del R'' anterior, y es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente clorado o fluorado;
- cada R⁵ es independientemente H, un halógeno, preferiblemente cloro, o un grupo alquilo o arilo incluido en la definición del R'' anterior, o un grupo alcoxilo o ariloxi que tiene la fórmula $-\text{OR}''$, donde R'' es como se definió previamente y es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,
- 10 - T₁ puede tener cualquiera de los significados de R⁵, y es preferiblemente un grupo alquilo o alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente clorado o fluorado;
- T₂ puede tener cualquiera de los significados de R'', y es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente clorado o fluorado;
- 15 - p es un número entero que varía de 0 a 3, preferiblemente de 1 a 3, extremos incluidos;
- q es un número entero que varía de 2 a 15, preferiblemente de 2 a 5, extremos incluidos.

Compuestos de siloxano particularmente preferidos son compuestos que tienen la fórmula (II), en la que R'' y R''' son ambos un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y p varía de 1 a 2.

20 Ejemplos de compuestos de siloxano A que pueden ser utilizados en la etapa (iv) del proceso de preparación según la presente invención son: tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, diclorodietoxisilano, dimetildimetoxisilano, isobutilisopropildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, ciclopentil-isobutildimetoxisilano, dicitclohexildimetoxisilano, feniltrietoxisilano, difenildimetoxisilano, dibutoxisilano ($\text{SiH}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$), hexametildisiloxano $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$.

25 Los compuestos de siloxano que pueden usarse con la presente invención forman un grupo bien conocido de compuestos y pueden obtenerse fácilmente por medio de métodos de síntesis de química orgánica conocidos. Muchos de estos compuestos están disponibles comercialmente.

En la etapa (iv), la mezcla obtenida poniendo en contacto el precipitado sólido con el compuesto A se mantiene preferiblemente en suspensión en un líquido hidrocarbonado, a una temperatura que varía de -10 a 120°C, más preferiblemente de 10 a 80°C, aún más preferiblemente de 20 a 50°C. La concentración de sólido preferiblemente varía de 1 a 50% en peso con respecto al peso de la suspensión.

30 El tiempo de contacto entre el compuesto de siloxano A y el precipitado sólido no es particularmente crítico. La mezcla se deja convenientemente en agitación durante un tiempo de al menos 1 minuto, preferiblemente de 1 a 120 minutos, más preferiblemente de 10 a 60 minutos.

35 La cantidad de compuesto de siloxano A puesta en contacto con el precipitado sólido en la etapa (iv) es más preferiblemente tal que la proporción Si/Ti varía de 0,2 a 1,0. Las relaciones iguales o inferiores a 0,7 son preferibles cuando la proporción atómica O/Si en el compuesto A es 2 o mayor.

40 Durante la etapa (iv) del proceso de preparación del precursor, el precipitado sólido interactúa con el compuesto de siloxano A de acuerdo con una estequiometría no definible, presumiblemente modificando la estructura electrónica y de coordinación de al menos una parte de los metales contenidos en el sólido, en particular Ti, con el resultado de mejorar considerablemente la resistencia a la desactivación del catalizador en procesos de polimerización a alta temperatura. En particular, se observa un aumento significativo en el peso molecular medio de las poliolefinas producidas, especialmente de copolímeros de etileno, con respecto a los catalizadores basados en el sólido obtenido al final de la etapa (iii). Este comportamiento se atribuye a la formación de sitios de polimerización activos que son térmicamente más estables y menos sensibles a la reacción de transferencia de cadena.

45 De acuerdo con una variante del proceso de preparación del precursor de catalizador, la etapa (iv) se puede llevar a cabo en dos o más fases consecutivas, en cada una de las cuales interacciona una porción del compuesto de siloxano A con el sólido en suspensión, con o sin eliminación del líquido presente en la fase anterior. Estas fases de reacción parcial no necesariamente se llevan a cabo en las mismas condiciones, siempre que estén incluidas en las especificadas anteriormente.

50 El precursor así producido puede obtenerse posteriormente en forma sólida, separando el líquido de la suspensión, que contiene el posible exceso de compuesto de siloxano, usando uno de los métodos descritos en la etapa anterior (iii), preferiblemente por medio de decantación y/o filtración, posiblemente seguida de etapas de lavado con un disolvente. Al final, el precursor del catalizador puede obtenerse en forma de un producto sólido seco, por evaporación del líquido residual, o puede obtenerse en forma de una suspensión concentrada en un líquido hidrocarbonado, análogamente a lo especificado anteriormente para el precipitado sólido de la etapa (iii).

De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, el solicitante ha descubierto, sin embargo, que no es necesario separar el compuesto de siloxano que posiblemente no ha reaccionado en la etapa (iv) del proceso de preparación, de la suspensión del precursor, para obtener los excelentes rendimientos catalíticos deseados. En consecuencia, de acuerdo con un aspecto preferido de la presente invención, el precursor de catalizador se obtiene en forma de una suspensión en el líquido de contacto en la etapa (iv), que comprende el líquido hidrocarbonado y el posible compuesto de siloxano A residual que queda en solución. Dicha suspensión se puede alimentar directamente al proceso de formación del catalizador y/o al proceso de polimerización, junto con el cocatalizador.

En una variante adicional, también incluida en el alcance de la presente invención, una suspensión del residuo sólido obtenido en la etapa (iii) y la cantidad deseada de compuesto de siloxano A se alimentan directamente al proceso de polimerización (reactor), junto con el cocatalizador.

Todas las operaciones de proceso descritas previamente, especialmente las relacionadas con las etapas (ii) a (iv), se llevan a cabo convenientemente en una atmósfera controlada e inerte, por ejemplo de nitrógeno o argón, considerando la sensibilidad del precursor y del sólido catalítico al aire y la humedad. El precursor de catalizador de la presente invención se usa convenientemente en el plazo de unos pocos días, preferiblemente unas pocas horas después de su preparación.

Se ha encontrado que la reacción con el compuesto de siloxano (A) en la etapa (iv) para obtener el precursor de catalizador sólido, no modifica significativamente la morfología y la distribución de partículas del precipitado sólido obtenido al final de la etapa (iii).

En el precursor, preferiblemente al menos 60%, más preferiblemente al menos 80% del titanio está en el estado de oxidación +3.

El precursor de catalizador obtenido según la presente invención comprende por lo tanto al menos dos metales del grupo 4 de la Tabla Periódica, y por esta razón se indica convencionalmente con el término "bimetálico". Puede ponerse en contacto con un cocatalizador seleccionado de hidruros o compuestos organometálicos de metales de los grupos 1, 2 o 13 de la Tabla Periódica, en particular compuestos de trialkil aluminio, de acuerdo con las técnicas de catálisis conocidas del tipo Ziegler-Natta, para obtener un catalizador para la (co)polimerización de alfa-olefinas, y particularmente etileno, que tiene una alta actividad y selectividad, además de una duración operativa prolongada especialmente en procesos a alta temperatura. El solicitante ha descubierto que estos nuevos catalizadores permiten obtener rendimientos mucho mayores desde el inicio de la polimerización en procesos de (co)polimerización llevados a cabo a temperaturas que varían de 160 a 260°C, además de proporcionar altas productividades gracias a su mayor duración (es decir, desactivación en tiempos más largos) en polimerizaciones a alta temperatura.

Los cocatalizadores adecuados que pueden usarse en combinación con el precursor sólido de la presente invención en procesos de (co)polimerización de alfa-olefinas, son los normalmente descritos en la técnica para la preparación de catalizadores de tipo Ziegler-Natta y previamente mencionados. Los cocatalizadores preferidos son compuestos de alquil aluminio y haluros de alquilo (particularmente cloruros) que contienen de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 6, átomos de carbono en cada radical alquilo unido a Al. Entre estos, son particularmente preferidos los compuestos de trialkil aluminio tales como trietil aluminio, tri-n-butil aluminio, trisobutil aluminio y trihexil aluminio.

En los catalizadores de la presente invención, la proporción atómica entre aluminio (en el cocatalizador) y titanio (en el precursor sólido) generalmente varía de 1:1 a 500:1 y preferiblemente de 2:1 a 100:1, más preferiblemente de 10:1 a 100:1, en relación con el tipo de cocatalizador y el proceso particular de polimerización adoptado.

Dicho catalizador de (co)polimerización se forma de acuerdo con los métodos conocidos, por contacto entre el precursor sólido y el cocatalizador, preferiblemente en un medio líquido adecuado, generalmente un hidrocarburo, que también puede consistir en, o contener, una o más de las olefinas a polimerizar. Dependiendo de las características del proceso de polimerización en el que se va a utilizar el catalizador obtenido según la presente invención, este se puede preparar por separado y se puede introducir subsiguientemente en el reactor de polimerización, o se puede preparar *in situ*, alimentando los constituyentes por separado en el reactor de polimerización. La temperatura a la que dichos constituyentes se ponen en contacto para la formación del catalizador no es particularmente crítica y puede variar dentro de un amplio intervalo, preferiblemente de 0°C a la temperatura de uso en el proceso de polimerización. La formación del catalizador normalmente es casi inmediata ya a temperatura ambiente, aunque, en ciertos casos, el contacto entre los componentes puede mantenerse de 10 segundos a 30 minutos, dependiendo de la temperatura, antes de iniciar la polimerización.

Se pueden añadir posiblemente uno o más aditivos o componentes adicionales al catalizador anterior de acuerdo con la presente invención, para obtener un sistema catalítico adecuado para satisfacer requisitos específicos en la práctica, análogamente a lo que se conoce en la técnica. Los sistemas catalíticos así obtenidos deberían considerarse incluidos en el alcance de la presente invención. Aditivos o componentes que pueden incluirse en la preparación y/o formulación del catalizador de la presente invención son líquidos inertes, tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, adecuados para mantener el catalizador en suspensión, además de pequeñas cantidades de aditivos débilmente coordinados (bases de Lewis) seleccionados, por ejemplo, de olefinas,

éteres, aminas terciarias y alcoholes no polimerizables, otros agentes halogenantes tales como hidrocarburos halogenados, preferiblemente clorinatos, y de nuevo todos los demás componentes posibles normalmente utilizados en la técnica para la preparación de catalizadores tradicionales para la (co)polimerización de etileno y otras alfa-olefinas.

5 Incluso si es particularmente efectivo en procesos de polimerización a alta temperatura, con respecto a los catalizadores conocidos en la técnica, el catalizador descrito y reivindicado aquí se puede usar ventajosamente en todos los procesos conocidos de (co)polimerización de alfa-olefinas, tanto en forma continua como discontinua, en una o más etapas, como, por ejemplo, procesos de baja presión (0,1-1,0 MPa), media presión (1,0-10 MPa) o alta presión (10-150 MPa), a temperaturas que varían de 20 a 300°C, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte. El hidrógeno se puede usar convenientemente como regulador de peso molecular.

10 Estos procesos pueden llevarse a cabo en solución o suspensión en un diluyente líquido que consiste normalmente en hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos saturados que tienen de 3 a 12, preferiblemente de 6 a 10, átomos de carbono, pero que también pueden consistir en un monómero, como por ejemplo, en el proceso de copolimerización conocido de etileno y propileno en propileno líquido. La cantidad de catalizador introducida en la mezcla de polimerización se selecciona preferiblemente de modo que la concentración de titanio esté dentro del intervalo de 10^4 a 10^8 moles/litro.

15 Las alfa-olefinas que se pueden usar en los procesos anteriores son preferiblemente aquellas que contienen de 2 a 20, más preferiblemente de 2 a 8, átomos de carbono, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticas, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 4-metilpent-1-eno, 1-hexeno y 1-octeno, etilideno-norborneno, estireno. El etileno es particularmente preferido, con referencia tanto a los procesos de homopolimerización como a los de copolimerización, en los que el etileno es, en cualquier caso, el monómero predominante ya que representa más del 50% en peso del polímero obtenido.

20 En particular, el catalizador de la presente invención se puede usar en la preparación de polímeros y copolímeros de etileno. Se puede usar con excelentes resultados en la polimerización de etileno para dar polietileno lineal y en la copolimerización de etileno con propileno o alfa-olefinas superiores, que preferiblemente tienen de 4 a 10 átomos de carbono, para dar copolímeros que tienen diferentes características en relación con condiciones específicas de polimerización y cantidad y estructura de la misma alfa-olefina. Por ejemplo, pueden obtenerse polietilenos lineales con densidades que varían de 0,880 a 0,950 g/cm³, y con pesos moleculares medios que varían de 100.000 a 2.000.000. Las alfa-olefinas usadas preferiblemente como comonómeros de etileno en la producción de polietileno lineal de baja o media densidad (conocido con las abreviaturas ULDPE, VLDPE y LLDPE, dependiendo de la densidad), son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En estos procedimientos de copolimerización, especialmente los llevados a cabo a alta temperatura, el catalizador de la presente invención exhibe una capacidad ventajosamente alta de incorporar alfa-olefinas, permitiendo que dichos polietilenos lineales se obtengan en presencia de cantidades menores de comonómero con respecto a los procesos conocidos.

25 El catalizador de la presente invención también se puede usar convenientemente en procesos de copolimerización de etileno y propileno para proporcionar copolímeros elastoméricos vulcanizables saturados con el uso de peróxidos, extremadamente resistentes al envejecimiento y la degradación, o en la terpolimerización de etileno, propileno y un dieno no conjugado que tiene de 5 a 20 átomos de carbono, para obtener cauchos vulcanizables del tipo EPDM.

30 Los ejemplos de dienos no conjugados típicamente usados para preparar estos copolímeros son 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno.

35 El catalizador sólido de la presente invención puede tener un uso particularmente ventajoso en procesos de (co)polimerización de alfa-olefinas, y especialmente etileno, en solución a alta temperatura. Estos procesos se llevan a cabo normalmente a temperaturas que varían de 130 a 300°C, preferiblemente de 160 a 260°C, y a presiones que varían de 1 a 25 MPa, preferiblemente de 5 a 20 MPa, en presencia de un líquido inerte capaz de mantener el polímero que se forma, en solución, a la temperatura del proceso. De este modo, se forma una mezcla de reacción homogénea (a excepción del catalizador), junto con un proceso que es fácilmente controlable y flexible, lo que permite tiempos de residencia cortos y altas productividades. Los líquidos preferidos, por sus características de solvatación de poliolefinas, y también por la toxicidad relativamente baja, son hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, tales como, heptano, decano, ciclohexano y decalina. El polímero se separa a continuación por precipitación o por desvolatilización del disolvente. Para información general sobre procesos conocidos de este tipo, se puede hacer referencia, entre las numerosas publicaciones disponibles, a "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2ª edición (1986), volumen 6, páginas 471-472, John Wiley & Sons Ed..

40 Como las poliolefinas, especialmente si son semicristalinas, tienen una baja solubilidad en disolventes, el uso de temperaturas relativamente altas, preferiblemente de 160 a 260°C, es crítico para efectuar estos procesos. Los procesos se llevan a cabo en reactores adiabáticos o isotermos, según la tecnología adoptada. Sin embargo, se sabe que en procesos de polimerización a las citadas altas temperaturas, el peso molecular medio del polímero obtenido se reduce significativamente, lo que conduce a niveles de Índices de Fluides (MFI) que son tan altos que son inaceptables para procesos de transformación normales. Los catalizadores generalmente utilizados en procesos

5 en solución se basan en vanadio. Sin embargo, no son capaces de producir poliolefinas con pesos moleculares satisfactorios para una amplia gama de aplicaciones, limitando de este modo la difusión del proceso en sí, a pesar de las ventajas anteriores. Además, existen márgenes para una mejora adicional también en relación con la actividad de estos catalizadores. Los catalizadores conocidos del tipo Ziegler-Natta basados en titanio, normalmente usados en procesos de suspensión, por otro lado, también son menos adecuados que los catalizadores anteriores cuando se usan a alta temperatura, produciendo polietilenos con pesos moleculares particularmente bajos e inadecuados para la mayoría de las aplicaciones normales.

10 El catalizador de acuerdo con la presente invención permite inesperadamente pesos moleculares promedio altos de los polímeros y copolímeros de etileno, que se van a obtener, operando también a las altas temperaturas anteriores, obteniendo valores de MFI mucho más bajos con respecto a los catalizadores tradicionales usados en las mismas condiciones de proceso. A este respecto, se ha encontrado que los procesos de polimerización con una alta productividad efectuados con este catalizador a temperaturas superiores a 180°C, han permitido obtener polímeros con un Índice de Fluidez, a 2,16 kg, inferior a 0,5 dg/min, mientras que los polietilenos que tienen una composición similar obtenida con un proceso en las mismas condiciones mostraron valores de MFI mayores que 0,7 dg/min.

15 La presente invención, en sus numerosos aspectos, se ilustra más específicamente mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Reactivos y materiales

20 Los reactivos y materiales utilizados en los siguientes ejemplos de la invención, y su posible pretratamiento, se indican en la siguiente lista; el proveedor está indicado entre paréntesis

- Tetracloruro de titanio (Aldrich, 99,9%): destilado
- Síntesis de n-hexano (Synthsol LP6 pureza 95%) anhidricado en columnas de lecho mixto con tamices moleculares 4A/13X
- 25 – Síntesis de n-decano (Synthsol LP10, 95%): anhidricado en columnas de lecho mixto con tamices moleculares 4A/13X
- Triisobutilaluminio (TIBAL) (Chemtura puro): utilizado como tal
- Trietilaluminio (TEA) (Chemtura, puro): utilizado como tal
- Cloruro de dietilaluminio (DEAC) (Chemtura, puro): utilizado como tal
- Cloruro de diisobutilaluminio (DIBAC): 97%, Chemtura
- 30 – Dicloruro de isobutilaluminio (IBADIC): 99%, Chemtura
- 1-hexeno: 97%, Aldrich, destilado en hidruro de calcio
- 1-octeno: 98%, Aldrich, destilado en hidruro de calcio
- Etileno: Air Liquide grado 4,5, Pureza \geq 99,9%
- Cloruro de magnesio anhidro (Cezus-Areva): $>$ 99%, grado T.202, utilizado como tal
- 35 – Tetrabutylato de titanio (ACROS): pureza $>$ 99%, utilizado como tal
- Tetracloruro de hafnio (ACROS): $>$ 95%, grado 101, utilizado como tal
- Ácido 2-etilhexanoico: (BASF): anhidricado en tamices moleculares 4A
- Diisopropildimetoxisilano (Eurenor® 5021, Chemtura), utilizado como tal.

Análisis elemental

40 a) Determinación de Mg, Al, Hf y Ti.

Para la determinación de la cantidad en peso de los metales Mg, Al, Hf y Ti, en los precipitados y precursores sólidos de la presente invención, se pesó exactamente una alícuota, operando en una caja seca bajo un flujo de nitrógeno de aproximadamente 30-50 mg de muestra, se colocó en un crisol de platino de aproximadamente 30 ml, junto con una mezcla de 0,25 ml de H₂SO₄ al 96% y 1 ml de HNO₃ al 70%. El crisol se calentó en una placa

5 aumentando la temperatura hasta la aparición de humos sulfúricos blancos (alrededor de 200°C). La mezcla así obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente, se añadió 1 ml de HNO₃ al 70% y la mezcla se llevó de nuevo hasta la aparición de humos. Después de repetir la secuencia dos veces más, se obtuvo una solución límpida, casi incolora. Se añadió a continuación 1 ml de HNO₃ y aproximadamente 15 ml de agua sin calor, calentando hasta 80°C durante aproximadamente 30 minutos. La muestra así preparada se diluyó con agua que tenía una pureza MilliQ hasta un peso de aproximadamente 50 g, se pesó exactamente, para obtener una solución en la que se realizó una determinación analítica instrumental usando un espectrómetro Perkin Elmer OPTIMA3200RL ICP-OES (plasma de detección óptica), para comparación con soluciones a una concentración conocida. Para este propósito, para cada analito, se preparó una línea de calibración dentro en el intervalo de 0-10 ppm, midiendo soluciones con un título conocido obtenido por dilución en peso de soluciones certificadas.

10 La solución de la muestra preparada como se describió anteriormente se diluyó de nuevo en peso para obtener concentraciones próximas a las utilizadas como referencia, antes de realizar el análisis espectrofotométrico. Todas las muestras se prepararon por duplicado. Los resultados se consideraron aceptables si los datos únicos de las pruebas por duplicado no difirieron en más del 2% relativo con respecto a su valor promedio.

15 b) Determinación del cloro

Se pesaron exactamente aproximadamente 30-50 mg de muestra en vasos de 100 ml en una caja seca bajo una corriente de nitrógeno. Se añadieron 2 g de Na₂CO₃ y se añadieron 50 ml de agua MilliQ, fuera de la caja seca. La mezcla se llevó a punto de ebullición en una placa bajo agitación magnética durante aproximadamente 30 minutos. Se dejó enfriar, se añadió H₂SO₄ 1/5 diluido hasta que la reacción se volvió ácida y la mezcla se valoró con AgNO₃ 0,1N con un valorador potenciométrico.

20 Análisis granulométrico

La determinación del tamaño de partículas promedio y la distribución de los sólidos catalíticos se realizó con el método óptico usando un instrumento MALVERN MASTERSIZER2000.

Caracterización de los polímeros y copolímeros

25 El Índice de Fluidez, MFI de los polímeros se midió de acuerdo con la norma ASTM D-1238E, con un peso de 2,16 kg. La llamada sensibilidad al corte (SS) también se determinó con el mismo equipo, como una relación entre el MFI con un peso de 21,6 kg y el MFI con un peso de 2,16 kg.

La densidad de los productos poliméricos obtenidos se midió por medio de una columna de gradiente, de acuerdo con el método ASTM D1505-68.

30 Los pesos moleculares medios de los polímeros olefínicos Mn y Mw y la distribución relativa MWD, se determinaron mediante cromatografía de exclusión de tamaños (GPC, del inglés Gel-Permeation Chromatography), usando un cromatógrafo WATERS 150-CV con un refractómetro diferencial Waters como detector, eluyendo con 1,2,4-triclorobenceno (estabilizado con Santonox) a 135°C. Se usó un conjunto de columnas μ -Styragel HT (Waters) tres de las cuales con una dimensión de poro de 10³, 10⁴, 10⁵ Å, respectivamente, y dos con una dimensión de poro de 10⁶ Å, estableciendo un caudal del eluyente de 1 ml/min. Los datos se obtuvieron y procesaron por medio del software Maxima 820 versión 3.30 (Millipore); el cálculo de los pesos moleculares promedio en número (Mn) y los pesos moleculares promedio en peso (Mw) se realizó mediante calibración universal, seleccionando patrones de poliestireno con un peso molecular dentro del intervalo de 6.500.000 - 2.000, para la calibración.

EJEMPLO 1

40 Los siguientes productos se cargan en un reactor de vidrio Buchi de 1000 ml que contiene 200 ml de n-decano: 3,20 g (33,6 mmol) de MgCl₂, 0,96 g (2,82 mmol) de Ti(n-OBu)₄ y 1,18 g (3,68 mmol) de HfCl₄.

Se añaden posteriormente 16,12 g (111,8 mmol, 17,8 ml) de ácido 2-etilhexanoico (EEA), igual a una proporción molar EEA/(Mg + Hf) = 3,, a temperatura ambiente, lentamente y bajo agitación.

45 La suspensión así obtenida se calienta hasta 90°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos en un recipiente cerrado. Se obtiene una solución de color amarillo verdoso claro ligeramente opalescente, que luego se filtra bajo calor en un tabique filtrante, dejando un residuo de 0,67 g (7,03 mmol) de MgCl₂ igual al 20,9,% del MgCl₂ inicial. Se añade gota a gota a la solución límpida así obtenida una solución de 28,8 g (185,8 mmol) de dicloruro de isobutilaluminio (IBADIC) en 92 ml de n-decano, enfríada a temperatura ambiente. Durante la adición de IBADIC, la temperatura de la mezcla de reacción no supera los 40°C. La proporción entre los átomos de cloro en el IBADIC y los grupos alcóxido y carboxílico inicialmente introducidos es igual a 3. La mezcla de reacción así formada se calienta hasta 80°C y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas.

50 El precipitado sólido de color marrón rosado obtenido se separa del licor madre mediante decantación, posteriormente se lava con tres alícuotas, cada una de 200 ml, de n-hexano, y se seca a vacío a temperatura ambiente.

Se obtienen 4,35 gramos de precipitado sólido (PREP 1), que tiene la siguiente composición (% en peso con respecto al peso total del sólido):

titanio: 2,95% en peso

magnesio: 12,09% en peso

5 hafnio: 13,70% en peso

aluminio: 2,85% en peso

cloro: 62,82% en peso

circonio: 0,2,% en peso

10 fracción orgánica: 5,39% en peso (que contiene aproximadamente 80% en peso de residuos de ácido 2-etilhexanoico).

El rendimiento de preparación de Ti con respecto al Ti inicialmente introducido es del 95% en peso. Los otros metales en el precipitado sólido así obtenido están presentes en las siguientes proporciones molares con respecto al Ti:



15 La pequeña cantidad de Zr que se encuentra analíticamente deriva de las impurezas contenidas en el compuesto HfCl_4 usado como reaccionante.

Se suspenden 1,015 gramos del precipitado sólido en 50 ml de n-decano anhidro en un tubo de ensayo de extremo cónico graduado, bajo un flujo de nitrógeno. Se añade 1 ml de una solución a 0,31 M de diisopropildimetoxisilano en n-decano (55 mg de compuesto de siloxano, igual a 0,31 mmol) a la suspensión así formada, con una proporción atómica de Si/Ti igual a 0,5. La mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. El título en titanio se determina en una alícuota de 5 ml de la suspensión secada, usando el método de análisis elemental descrito anteriormente. La suspensión del precursor de catalizador así obtenido (según la presente invención), que tiene una concentración de Ti igual a 0,59 g/l, se usa como tal en las pruebas de polimerización posteriores.

25 EJEMPLO 2

Se cargan 50 ml de n-decano anhidro y 1,565 gramos del precipitado sólido obtenido como se describe en el Ejemplo 1 anterior en un tubo de ensayo de extremo cónico, bajo un flujo de nitrógeno. Se añaden 0,77 ml de una solución a 0,31 M de diisopropildimetoxisilano en n-decano (igual a 42,3 mg, 0,24 mmol de compuesto de siloxano) a la suspensión así formada, con una proporción atómica Si/Ti igual a 0,25. La mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. La suspensión del precursor del catalizador así obtenido (según la invención), que tiene una concentración de Ti igual a 0,91 g/l, se usa como tal en los ensayos de polimerización posteriores.

30 EJEMPLO 3

Los siguientes productos se cargan en un reactor de vidrio de 10 l de borosilicato que contiene 2 l de n-decano: 32 g (336 mmol) de MgCl_2 , 9,6 g (9,7 ml, 28,2 mmol) de $\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$ y 12,91 g (40,3 mmol) de HfCl_4 .

Se añaden posteriormente, a temperatura ambiente, 162,79 g (1129 mmol, 179,7 ml) de ácido 2-etilhexanoico (EEA), igual a una proporción molar $\text{EEA}/(\text{Mg} + \text{Hf}) = 3$, lentamente y bajo agitación.

La suspensión así obtenida se calienta hasta 90°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos en un recipiente cerrado. Se obtiene una solución de color amarillo verdoso claro ligeramente opalescente, que luego se filtra bajo calor en un tabique filtrante, dejando un residuo de 6,9 g (72,5 mmol) de MgCl_2 igual a 21,6% del MgCl_2 inicial. Se añade gota a gota una solución de 288,7 g (1,862 mmol) de dicloruro de isobutilaluminio en 950 ml de n-decano y bajo agitación vigorosa, a la solución límpida así obtenida, se enfría hasta temperatura ambiente. La fase de adición de IBADIC dura aproximadamente 2 horas y la temperatura se mantiene en valores que varían de 30 a 40°C. La proporción entre los átomos de cloro en el dicloruro de isobutilaluminio y los grupos alcóxido y carboxílico inicialmente introducidos es igual a 3.

La mezcla de reacción así formada se calienta a 80°C y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas. El precipitado sólido en suspensión así obtenido se separa del licor madre mediante decantación. La suspensión se deja reposar durante aproximadamente 30 minutos y el licor transparente que está encima se separa. A continuación, se añade un volumen de 3 litros de n-decano fresco, agitando la mezcla hasta que se vuelve a formar una suspensión homogéneamente dispersa. Seguidamente, se efectúa una segunda decantación después de un tiempo de descanso de aproximadamente 60 minutos. El precipitado se filtra a continuación, se lava con tres

EJEMPLO 6: Copolimerización de etileno y 1-hexeno a LLDPE en un reactor adiabático discontinuo

Se aplica un barrido con nitrógeno a vacío durante al menos tres veces y durante una duración total de aproximadamente 2 horas en un autoclave de acero de 5 litros, del tipo Brignole, equipado con una bureta presurizada para la adición del catalizador, un agitador propulsor y una termostato de calefacción conectada a un termostato para el control de la temperatura. Los siguientes productos se introducen en orden en el autoclave: 2 l de n-decano anhidro, 60 ml (40 g, 0,476 mol) de 1-hexeno, 1,0 ml de una solución a 1M de TIBAL (1,0 mmol) en n-decano como cocatalizador. La temperatura dentro del reactor se lleva hasta 209,4°C y el reactor se presuriza con etileno hasta que se alcanza una presión estable de 14,5 MPa en el equilibrio. En estas condiciones, se cargan en el autoclave un total de 46,3 g de etileno, subdividido en fase gaseosa y etileno disuelto en n-decano, como puede calcularse sobre la base de los parámetros fisicoquímicos conocidos del sistema.

Se recogen 2,55 ml de la suspensión del precursor de catalizador sólido obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 anterior, que corresponde a 1,5 mg (0,0313 mmol) de titanio (proporción atómica $Al_{TIBAL}/Ti = 32$), y se introducen en la bureta presurizada junto con aproximadamente 5 ml de decano. La suspensión del precursor se carga en el autoclave, aplicando una ligera sobrepresión de etileno.

El calentamiento de la termostato se interrumpe y se observa un aumento de temperatura debido al carácter exotérmico de la reacción de polimerización en condiciones pseudoadiabáticas, es decir, sin eliminar el calor producido por la polimerización con medios de enfriamiento. La entidad de la variación de temperatura (ΔT) puede correlacionarse directamente con la cantidad de etileno polimerizado y es proporcional a la actividad catalítica obtenida. La polimerización se continúa durante 5 minutos, sin alimentar más etileno, y la reacción se interrumpe luego mediante la introducción de aproximadamente 20 ml de etanol en el autoclave. Se observa que la temperatura alcanza un pico de 217,8°C, con un ΔT igual a 8,4°C, luego cae a 217,6°C cuando se interrumpe la reacción, con una presión reducida hasta 4,8 MPa. Sobre la base de estos datos, puede calcularse una producción de 45 g de copolímero de etileno (polietileno LLDPE), igual a una conversión del 97% del etileno inicialmente introducido. En las condiciones del proceso adiabático mencionadas anteriormente, se obtiene una actividad de 30 kg de polietileno por gramo de Ti.

La mezcla se deja enfriar y los contenidos del reactor se descargan luego en aproximadamente 3 litros de etanol. El polímero se separa por filtración, se lava con acetona y se seca en un horno al vacío (aproximadamente 100 Pa) a 90°C durante aproximadamente 12 horas. El polímero seco se analiza para determinar los pesos moleculares, el Índice de Fluidez y la densidad, de acuerdo con los métodos previamente indicados.

El polietileno así obtenido tiene las siguientes propiedades:

Índice de Fluidez (2,16 kg) = 0,34 dg/min; sensibilidad al corte (SS) = 32,5; densidad = 0,919 g/ml; $M_n = 43.000$ D; $M_w = 186.100$ D; $M_w/M_n = 4,33$

Los resultados se resumen esquemáticamente en la Tabla 1 a continuación.

EJEMPLOS 7 A 10 y EJEMPLO COMPARATIVO 11

Algunos ensayos de copolimerización se llevaron a cabo en condiciones similares a las previamente especificadas en el Ejemplo 5, pero usando cada vez los catalizadores preparados de acuerdo con los ejemplos anteriores 1 a 4 y variando la cantidad de 1-hexeno. También se efectuó una prueba de polimerización con fines comparativos con respecto al Ejemplo 6, usando, como componente de catalizador sólido, el precipitado sólido PREP-1, obtenido como intermedio en la preparación del precursor de catalizador de acuerdo con el Ejemplo 1.

Las condiciones de reacción y los resultados de cada prueba se indican en la Tabla 1. Las caracterizaciones de los copolímeros obtenidos se indican en la Tabla 2.

EJEMPLOS 12 y 13 y EJEMPLOS COMPARATIVOS 14 y 15

Se llevaron a cabo dos ensayos de copolimerización con procedimientos análogos a los especificados en los ejemplos previos 6 y 7 y el ejemplo comparativo 11, pero usando 1-octeno como comonomero en lugar de 1-hexeno. Las condiciones de reacción y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1. Las caracterizaciones de los copolímeros se indican en la Tabla 2.

EJEMPLOS 16 y 17 y EJEMPLO COMPARATIVO 18

Algunos ensayos de copolimerización se llevaron a cabo con 1-hexeno con procedimientos análogos a los especificados en los ejemplos previos, pero usando los precursores del catalizador obtenidos a escala industrial de acuerdo con los ejemplos previos 3 y 5. Las condiciones de reacción y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1. Las caracterizaciones de los copolímeros se indican en la Tabla 2.

Leyendas de las tablas

La Tabla 1 indica, para cada ejemplo, cuyo número se especifica en la primera columna a la izquierda, en orden: el ejemplo de preparación del precursor de catalizador sólido; la cantidad de Ti contenida en el precursor sólido introducido en el reactor, en la columna "Ti"; la cantidad en gramos de 1-hexeno o 1-octeno introducida en el reactor, en la columna "alfa-olefina"; la cantidad de etileno cargado en el reactor, en la columna "etileno"; la temperatura de reacción inicial en la columna "T_{in}"; el aumento de temperatura observado durante la polimerización, en la columna ΔT; la cantidad de polímero obtenido, en la columna "Rendimiento"; el porcentaje de conversión, expresado como una proporción entre los gramos de polietileno producidos con respecto al total de gramos de etileno presente en el reactor de polimerización, en la columna "Conversión"; la actividad del catalizador expresada en kilogramos de polímero por gramo de Ti en la columna "Actividad".

La Tabla 2 indica, para cada ejemplo, cuyo número se especifica en la primera columna a la izquierda, en orden: el Índice de Fluidez M.F.I. con un peso de 2,16 kg en la columna "MFI"; la sensibilidad al corte SS, la densidad del polímero obtenido, los pesos moleculares promedio en número M_n y pesos moleculares promedio en peso M_w y el índice de dispersión M_w/M_n. Finalmente, se repite la columna de las actividades obtenidas en cada ejemplo, ya indicada en la Tabla 1.

A partir de una comparación de los resultados en las Tablas 1 y 2, es evidente el aumento en el peso molecular promedio M_w junto con el Índice de Fluidez mejorado (menor), , mientras que la actividad global del catalizador es sustancialmente la misma que la del precipitado sólido no tratado con el compuesto de siloxano. Estos resultados son una indicación evidente de una mayor estabilidad térmica de los sitios de polimerización activos en el catalizador de acuerdo con la presente invención.

TABLA 1: Copolimerización de etileno/1-hexeno y etileno/1-octeno; Cocatalizador TIBAL; P_{etileno} aproximadamente 1,5 MPa, tiempo = 5 minutos; Al_{TIBAL}/ Ti = 32

Ej. Polímero.	Precursor		alfa-olefina		Etileno calc. (gramo)	T _{in} (°C)	ΔT (°C)	Rendimiento PE (g)	Actividad (kgPE/gTi)
	Ej. N.º	Ti (mg)	Tipo	Cantidad (g)					
6	1	1,5	1-hexeno	40	46,3	209,4	8,4	45,0	30,00
7	1	1,5	1-hexeno	100	46,3	209,4	7,7	45,4	30,26
8	2	1,5	1-hexeno	40	49,1	209,7	10,4	48,5	32,33
9	2	1,5	1-hexeno	100	50,3	209,5	8,8	49,1	32,73
10	4	1,5	1-hexeno	40	48,1	209,9	9,0	47,4	31,58
11(Comp)	PREP-1	1,5	1-hexeno	40	50,4	208,7	8,9	49,9	33,3
12	1	1,5	1-octeno	40	49,8	211,0	10,4	49,0	32,66
13	1	1,5	1-octeno	100	50,1	210,1	11,4	49,9	33,3
14(Comp)	PREP-1	1,5	1-octeno	40	52,4	210,4	11,5	52,2	34,78
15(Comp)	PREP-1	1,5	1-octeno	100	57,1	210,2	10,5	56,3	37,53
16	3	1,75	1-hexeno	50	44,7	205,2	8,2	42,99	24,57
17	5	1,75	1-hexeno	50	47,8	207,5	8,6	45,99	26,28
18(Comp)	PREP-2	1,75	1-hexeno	40	46,9	200,1	9,3	46,0	26,3

Tabla 2: Características de los copolímeros

ES 2 656 078 T3

Ejemplo	Actividad (kg _{PE} /g _π)	MFI	SS	Densidad	M _n	M _w	M _w /M _n
6	30,00	0,34	32,53	0,919	43000	186100	4,33
7	30,26	0,54	31,08	0,906	39900	157800	3,95
8	32,33	0,37	33,51	0,919	44100	171000	3,88
9	32,73	0,78	31,67	0,903	41300	146400	3,54
10	31,58	0,22	30,43	0,920	39800	183700	4,62
11 (Comp)	33,3	0,84	32,17	0,914	39700	136100	3,43
12	32,66	0,39	31,6	0,913	42600	180000	4,23
13	33,3	0,84	35,8	0,900	40300	138600	3,44
14 (Comp)	34,78	0,59	32,05	0,919	36700	155000	4,22
15 (Comp)	37,53	0,95	33,76	0,905	37900	133000	3,51
16	24,57	0,65	33,5	0,924	33089	144600	4,37
17	26,28	0,70	30,9	0,925	35037	143300	4,09
18 (Comp)	26,3	0,73	32,2	0,926	31570	130700	4,14

REIVINDICACIONES

1. Un precursor de catalizador para la (co)polimerización de alfa-olefinas, que comprende titanio, magnesio, aluminio, cloro y al menos un metal M seleccionado de hafnio y zirconio, preferiblemente hafnio, caracterizado por que se obtiene por medio de un proceso que comprende las siguientes etapas:

5 (i) calentar una mezcla en un medio hidrocarbonado líquido que comprende un cloruro de magnesio, un compuesto de titanio, un compuesto de dicho metal M, un ácido carboxílico R-COOH, en donde R es un grupo orgánico que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, en cantidades tales que respeten los siguientes intervalos de proporciones atómicas o molares:

10 $M/Ti = 0,2-5,0$; $Mg/Ti = 3,0-20,0$; $R-COOH/(Mg + M) = 1-8$ a una temperatura que varía de 50 a 200°C, preferiblemente de 60 a 130°C, durante al menos un minuto, preferiblemente durante un tiempo que varía de 0,5 a 4 horas, separando el posible residuo sólido que queda sin disolver, para obtener una solución;

(ii) añadir a la solución obtenida en la etapa (i), un cloruro de alquil aluminio que tiene la siguiente fórmula general (I):



15 donde: R' es un radical alquilo lineal o ramificado, que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y "n" es un número decimal que tiene valores que varían de 0,5 a 2,5, preferiblemente de 0,9 a 2,1,

20 en una cantidad suficiente para precipitar en forma de un compuesto sólido al menos 70%, preferiblemente al menos 80%, de los metales Mg, M y Ti presentes en dicha solución, y calentar la mezcla así obtenida hasta una temperatura que varía de 40 a 130°C, preferiblemente de 60 a 110°C, durante un tiempo que varía de 5 a 240 minutos, preferiblemente de 40 a 150 minutos, para obtener un precipitado sólido que comprende Mg, M, Al y Cl en proporciones atómicas con respecto al Ti dentro de los siguientes intervalos:

$M/Ti = 0,2-5,0$; $Mg/Ti = 3,0-15,0$; $Al/Ti = 0,1-4,0$; $Cl/Ti = 15,0 - 60,0$;

(iii) separar el precipitado sólido así formado de la solución líquida residual;

25 (iv) poner dicho precipitado sólido obtenido en la etapa (iii) en contacto con un compuesto de siloxano A, que tiene de 2 a 40 átomos de carbono y de 1 a 15 átomos de silicio, que comprende al menos un grupo siloxano seleccionado de las siguientes fórmulas: O-Si-C y Si-O-Si,

en una cantidad tal que la proporción atómica Si/Ti entre los átomos de Si en el compuesto de siloxano A y los átomos de Ti en el precipitado sólido sea mayor o igual a 0,1, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 2,0, para obtener dicho precursor catalítico.

30 2. El precursor de catalizador según la reivindicación 1, caracterizado por que está en forma de una suspensión en un líquido hidrocarbonado, que posiblemente contiene dicho compuesto de siloxano A.

3. El precursor de catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 o 2, donde titanio, magnesio, dicho metal M, aluminio y cloro forman al menos 80% en peso, preferiblemente de 85 a 100% en peso, del catalizador.

35 4. El precursor de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un tamaño de partícula con una distribución Gaussiana que tiene un máximo que varía de 2 a 15 μm , y tamaño de gránulos que son tales que el 80% en peso del mismo varía de 1 a 30 μm , preferiblemente de 2 a 20 μm .

5. El precursor de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el titanio está en una cantidad de hasta 10% en peso, preferiblemente de 1 a 5% en peso, con respecto al peso total del sólido.

40 6. El precursor de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la etapa (i) del proceso de preparación, la proporción molar RCOOH/(Mg + M) varía de 1,5 a 5,0, preferiblemente de 2,0 a 4,0.

45 7. El precursor de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la etapa (i) del proceso de preparación, el residuo sólido que queda sin disolver es igual o menor que 30%, preferiblemente menor o igual a 10% en peso con respecto al peso total de los compuestos metálicos de la mezcla que son insolubles como tales en el medio líquido hidrocarbonado a temperatura ambiente.

8. El precursor de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la etapa (i) del proceso de preparación, el calentamiento de la mezcla se efectúa de modo que no haya flujos significativos de material hacia el exterior.

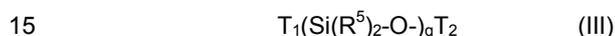
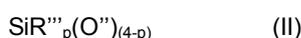
9. El precursor de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en dicha etapa de preparación (ii), la adición del cloruro de alquil aluminio que tiene la fórmula (I) a la solución obtenida en la etapa (i) se efectúa de modo que la temperatura de la reacción la mezcla no es superior a 45°C y preferiblemente varía de 20 a 45°C.

5 10. El precursor de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde al final de la etapa (iii) de preparación, el precipitado sólido se somete a lavados con un disolvente hidrocarbonado hasta que se alcanza una concentración molar de aluminio en el licor madre inferior a 1,5 mM.

11. El precursor de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha etapa (iv) se lleva a cabo a una temperatura que varía de -10 a 120°C, preferiblemente de 10 a 80°C.

10 12. El precursor de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho compuesto de siloxano A, en la etapa de preparación (iv), comprende al menos 1, preferiblemente de 1 a 5 átomos de oxígeno.

13. El precursor de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho compuesto de siloxano A, en la etapa de preparación (iv), se selecciona entre los incluidos en las siguientes fórmulas (II) y (III):



donde

20 - cada R^m es independientemente un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, posiblemente halogenado, o un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, posiblemente halogenado, o un grupo alquilsililo que tiene la fórmula -SiR^m₃, y es preferiblemente un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, posiblemente clorado o fluorado;

- cada R^m es independientemente H, un halógeno, preferiblemente cloro o un grupo alquilo o arilo incluido en la definición del R^r anterior, y es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, posiblemente clorado o fluorado;

25 - cada R⁵ es independientemente H, un halógeno, preferiblemente cloro, o un grupo alquilo o arilo incluido en la definición del R^r anterior, o un grupo alcoxilo o ariloxi que tiene la fórmula -OR^r, donde R^r es como se definió previamente y es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

- T₁ puede tener cualquiera de los significados de R⁵, y es preferiblemente un grupo alquilo o alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, posiblemente clorado o fluorado;

30 - T₂ puede tener cualquiera de los significados de R^r, y es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, posiblemente clorado o fluorado;

- p es un número entero que varía de 0 a 3, preferiblemente de 1 a 3, extremos incluidos;

- q es un número entero que varía de 2 a 15, preferiblemente de 2 a 5, extremos incluidos.

35 14. Un catalizador para la (co)polimerización de alfa-olefinas, que comprende, en contacto entre sí, un cocatalizador que consiste en un hidruro u compuesto organometálico de un metal de los grupos 1, 2 o 13 de la Tabla Periódica, y un precursor de catalizador de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 al 13.

15. El catalizador según la reivindicación 14, donde dicho cocatalizador se selecciona de compuestos de trialquil aluminio que contienen de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 6, átomos de carbono en cada radical alquilo.

16. El catalizador según la reivindicación anterior 15, donde la proporción atómica entre el aluminio (en el cocatalizador) y el titanio (en el precursor) está en el intervalo de 1:1 a 500:1, preferiblemente de 10:1 a 100:1.

40 17. Un proceso para la (co)polimerización de alfa-olefinas, que comprende polimerizar al menos una alfa-olefina, ya sea en continuo o por lotes, en una o más etapas a baja (0,1-1,0 MPa), media (1,0-10 MPa) o alta presión (10-150 MPa), a temperaturas que varían de 20 a 300°C, posiblemente en presencia de un diluyente inerte, en presencia de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores de 14 a 16.

18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, donde al menos una alfa-olefina es etileno.

45 19. El proceso de (co)polimerización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 17 o 18, caracterizado por que se lleva a cabo en una solución de disolvente inerte, a temperaturas que varían de 130 a 300°C y a presiones que varían de 1 a 25 MPa.

20. El procedimiento de (co)polimerización de acuerdo con la reivindicación anterior 19, donde la temperatura de polimerización varía de 160 a 260°C.