

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 324**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2015 PCT/EP2015/080316**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097193**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2015 E 15810738 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3233935**

54 Título: **Catalizador de Ziegler-Natta y preparación del mismo**

30 Prioridad:

18.12.2014 EP 14198874

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

08.05.2020

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**SUMERIN, VICTOR y
THORMAN, JOSEPH**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 759 324 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

Catalizador de Ziegler-Natta y preparación del mismo

5 La presente invención se refiere a un componente de catalizador de Ziegler-Natta sólido para la producción de polímeros de olefinas y la preparación de dicho componente de catalizador. Además, la invención se refiere a un catalizador de Ziegler-Natta que comprende dicho componente de catalizador sólido, un componente de metal del Grupo 13 como cocatalizador y opcionalmente aditivos externos. La invención se refiere además al uso de dicho
10 componente de catalizador en la producción de polímeros de olefinas, en especial polímeros de etileno con propiedades deseadas.

Antecedentes de la invención

15 Los catalizadores de poliolefinas de tipo Ziegler-Natta (ZN) se conocen bien en el campo de la producción de polímeros de olefinas, tales como los (co)polímeros de etileno. En general, los catalizadores comprenden al menos un componente catalítico formado a partir de un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1989), un compuesto metal del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC), y, opcionalmente, un compuesto del grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC), y, opcionalmente,
20 un compuesto orgánico interno, tal como un donador de electrones interno. Un catalizador de ZN también puede comprender componentes de catalizador adicionales, tales como un cocatalizador y opcionalmente aditivos externos.

Se ha desarrollado una gran diversidad de catalizadores Ziegler-Natta para satisfacer las diferentes demandas en las características de reacción y la producción de resinas de poli(alfa-olefina) con el rendimiento físico y mecánico deseado. Los catalizadores habituales de Ziegler-Natta contienen un compuesto de magnesio, un compuesto de
25 aluminio y un compuesto de titanio soportado sobre un soporte particulado. Los soportes particulados usados habitualmente son soportes de tipo óxido inorgánico, tales como sílice, alúmina, dióxido de titanio, sílice-alúmina y sílice-dióxido de titanio, por lo general sílice.

El catalizador se puede preparar poniendo en contacto secuencialmente el soporte con los compuestos mencionados anteriormente, por ejemplo, como se describe en los documentos de Patente EP 688794 y WO
30 99/51646. Como alternativa, se puede preparar preparando en primer lugar una solución a partir de los componentes y a continuación poniendo en contacto la solución con un soporte, como se describe en el documento de Patente WO 01/55230.

35 Otro grupo de catalizadores Ziegler-Natta habituales se basan en dihaluro de magnesio, por lo general $MgCl_2$, que contiene un compuesto de titanio y opcionalmente un compuesto del Grupo 13, por ejemplo, un compuesto de aluminio. Dichos catalizadores se desvelan, por ejemplo, en los documentos de Patente EP376936, WO 2005/118655 y EP 810235. Se reivindica que los catalizadores de ZN descritos anteriormente son útiles en la polimerización de olefinas, por ejemplo, la producción de(copolímeros) de etileno.
40

Sin embargo, a pesar de que muchos catalizadores de la técnica anterior muestran propiedades satisfactorias para muchas aplicaciones, ha sido necesario modificar y mejorar las propiedades y el rendimiento de los catalizadores para lograr las propiedades deseadas del polímero y tener catalizadores con el rendimiento deseado en los procesos de polimerización deseados.
45

Las respuestas de hidrógeno y comonomero y de ese modo la flexibilidad del catalizador en lo que respecta a las posibilidades de controlar el peso molecular (Mw), la distribución del peso molecular del polímero (MWD) y el contenido de comonomero son indicadores generales del rendimiento del catalizador. De ese modo, los problemas relacionados con estas propiedades indican propiedades de rendimiento de los catalizadores. Además, se sabe que si se desea un polímero de alto peso molecular, y la cantidad de hidrógeno ya no se puede reducir, entonces se pueden usar aditivos externos en la polimerización. Sin embargo, en ese caso, los polímeros a menudo se producen a expensas de la productividad del catalizador. Ha habido diversos intentos de encontrar soluciones por modificación del catalizador. Una forma de modificar el catalizador es usar compuestos orgánicos internos. Sin embargo, incluso si se mejora, por ejemplo, el peso molecular del polímero, a menudo se produce a costa de algunas otras
50 propiedades, habitualmente la productividad del catalizador y la respuesta del comonomero. Los compuestos orgánicos internos pueden ser donadores de electrones internos u otros compuestos que afectan al rendimiento del catalizador, y los aditivos externos comprenden, por ejemplo, donadores de electrones externos y/o haluros de alquilo.
55

60 El documento de Patente US 5.055.535 desvela un método para el control de la distribución de peso molecular (MWD) de homopolímeros y copolímeros de polietileno usando un catalizador de ZN que comprende un donador de electrones seleccionado entre monoéteres (por ejemplo, tetrahidrofurano). El monoéter se añade al componente catalítico en presencia del cocatalizador y se caracteriza además por que, bajo ninguna circunstancia, los monoéteres no se deben poner en contacto con el componente catalítico sin la presencia del cocatalizador en el medio.
65

El documento de Patente WO 2007051607 A1 sugiere la posibilidad de ajustar las propiedades de un polímero de etileno multimodal mediante el uso de un donador de electrones interno de tipo alquil éter, preferentemente tetrahidrofurano, para modificar el componente de catalizador de ZN para influir en la distribución de peso molecular (MWD) de un componente de mayor peso molecular (HMW).

5 El documento de Patente WO2004055065 desvela un componente de catalizador sólido que comprende Ti, Mg, halógeno y donador de electrones en proporciones molares específicas para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefinas, donde dichas α -olefinas se distribuyen de forma homogénea a lo largo de las cadenas de polímero. El donador de electrones (ED) es preferentemente éter, tal como tetrahidrofurano. Dicho componente catalítico se usa en la polimerización junto con un compuesto de alquilaluminio y opcionalmente con un donador de electrones externo. Se dice que el donador de electrones externo opcional es igual o diferente al ED usado en el componente de catalizador.

15 El documento de Patente EP0376936 desvela un catalizador de ZN soportado sobre $MgCl_2$, donde el material portador de $MgCl_2$ /alcohol secado por pulverización se trata con un compuesto del grupo IA a IIIA (Grupos 1, 2 y 13 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1989)) y a continuación se trata con un compuesto de titanio, opcionalmente en presencia de donador interno de electrones. El compuesto donador interno opcional (THF o ftalato de diisobutilo se dan en los ejemplos en los que se usó electrón interno) se añade junto con $TiCl_4$ o después de añadir $TiCl_4$.

20 Sin embargo, la actividad de los catalizadores modificados con donador del documento de Patente EP0376936 fue mucho menor que el catalizador original sin el donador. Además, durante la etapa de tratamiento con el donador, se usó una solución al 10 % en peso de trietilaluminio y diversos lavados de hidrocarburos, lo que dio como resultado una gran cantidad de residuos de solventes orgánicos.

25 El documento de Patente WO 2014004396 A1 describe un componente de catalizador, en el que se usan compuestos diheterocíclicos como donadores internos o externos. El catalizador se usa para la polimerización de propileno.

30 El documento de Patente EP 2746306 desvela un componente de catalizador de Ziegler-Natta soportado que comprende un donador de electrones interno seleccionado de éteres bicíclicos. El catalizador del documento de Patente EP 2746306 se prepara depositando un compuesto de alcoxi soluble de metal del Grupo 1 a 3, un compuesto de metal del Grupo 13, un donador de electrones interno y un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 sobre un soporte particulado o, como alternativa, formando el material de soporte precipitado poniendo en contacto un compuesto de alcóxido de magnesio soluble, una solución de donador de electrones y una solución de compuesto de cloruro de alquilaluminio. Después de la precipitación y las etapas de lavado adecuadas, el material de soporte sólido obtenido se trató con un compuesto de titanio para obtener el componente catalítico. En este caso, el peso molecular del polímero mejora a costa de la productividad del catalizador. Además, el rendimiento del catalizador y la morfología de los catalizadores basados en $MgCl_2$ precipitados son por lo general sensibles incluso a pequeñas variaciones en las condiciones de preparación, en especial en la producción a gran escala.

45 Aunque se ha realizado mucho trabajo de desarrollo en la preparación de catalizadores de Ziegler-Natta, todavía hay margen de mejora. Como se ha indicado anteriormente, algunos de los métodos son particularmente sensibles a las condiciones de preparación y/o se forman grandes cantidades de material de desecho, que son desventajas en la preparación del catalizador a gran escala. Las modificaciones del procedimiento sintético del catalizador pueden afectar negativamente a la productividad del catalizador posterior de modo que no sea satisfactorio para la producción a escala comercial. Además, la morfología del catalizador puede ser difícil de controlar, en especial en la producción a gran escala. Además de las necesidades de rendimiento y propiedades del catalizador, la preparación del catalizador a escala comercial debe ser lo más sencilla y robusta posible. Además, los productos químicos utilizados en la preparación deberían ser seguros desde el punto de vista de la salud, la seguridad y el medio ambiente.

50 Por lo tanto, sería deseable encontrar un método más robusto para preparar el catalizador que permita la producción a gran escala de un catalizador que sea menos sensible a los cambios de morfología con cambios en las condiciones de preparación del catalizador y los productos químicos. Además, se desea evitar grandes cantidades de material de desecho durante la síntesis.

60 Además, desde el punto de vista comercial, el catalizador debe mostrar una composición y rendimiento reproducibles.

También existe la necesidad de encontrar un catalizador que sea capaz de producir copolímeros con una mayor velocidad de flujo en estado fundido (MFR) y ventanas de densidad, de un modo tal que exista la posibilidad de producir copolímeros de alto peso molecular con una MWD (distribución de peso molecular) reducida y un alto contenido de comonomero combinado con una baja temperatura de fusión.

65 Y, por último, el catalizador debería tener una productividad a un nivel que lo convierta en útil en procesos

comerciales de polimerización al tiempo que produce una amplia gama de polímeros de peso molecular.

Basándose en las enseñanzas de la técnica anterior, parece que la modificación del donador podría dar como resultado la mejora de algunas propiedades. Sin embargo, muy a menudo estas mejoras se producen a costa de la productividad del catalizador y la respuesta del comonomero. Los catalizadores basados en $MgCl_2$ preparados mediante métodos de precipitación son por lo general sensibles a los cambios en las condiciones de preparación.

Sumario de la invención

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que los problemas de la técnica anterior se pueden resolver cuando se usa un componente de catalizador basado en $MgCl_2$ sólido modificado con un compuesto orgánico interno específico y preparado mediante un método definido como se describe a continuación.

De ese modo, el objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo método para la preparación de un componente de catalizador basado en $MgCl_2$ sólido. La presente invención se refiere también a un componente de catalizador basado en $MgCl_2$ sólido y a un componente catalizador basado en $MgCl_2$ sólido preparado mediante el método de la invención. Además, la invención se refiere a un catalizador que comprende dicho componente de catalizador basado en $MgCl_2$ sólido, un cocatalizador y opcionalmente un aditivo externo. Un objeto adicional de la presente invención es el uso del componente de catalizador basado en $MgCl_2$ sólido preparado mediante el método de la invención en un proceso de polimerización de olefinas.

En la presente divulgación, la expresión compuesto orgánico interno incluye donadores de electrones internos, expresión que se usa ampliamente en la bibliografía de patentes. Dicho compuesto orgánico interno indica un compuesto que forma parte del componente de catalizador sólido, es decir, se añade durante la síntesis del componente de catalizador sólido. Los aditivos externos incluyen cualquier aditivo, incluyendo, pero sin limitación, donadores de electrones externos, y se refieren a un componente que no es parte del componente de catalizador sólido, sino que se alimenta como componente separado al proceso de polimerización.

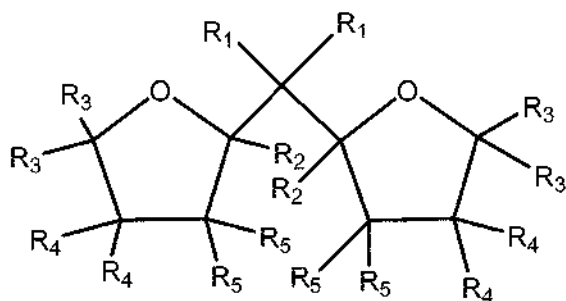
Las expresiones portador y soporte tienen el mismo significado en la presente divulgación.

Descripción detallada de la invención

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un método para la producción de un componente de catalizador soportado sobre $MgCl_2$ sólido que comprende las etapas

- a) proporcionar partículas de portador sólido de aducto $MgCl_2 \cdot mROH$
- b) pretratar las partículas de portador sólido de la etapa a) con un compuesto de metal del Grupo 13
- c) tratar las partículas de portador sólido pretratadas de la etapa b) con un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6
- d) recuperar el componente de catalizador sólido

en el que las partículas de portador sólido se ponen en contacto con un compuesto orgánico interno de fórmula (I) o isómeros o mezclas del mismo antes de tratar las partículas de portador sólido en la etapa c)



(I)

y en el que en la fórmula (I)

R_1 a R_5 son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_8 lineal o ramificado, o un grupo

alquileo C₃-C₈, o dos o más de R₁ a R₅ pueden formar un anillo,

los dos anillos que contienen oxígeno están individualmente saturados o parcialmente insaturados o insaturados,
y

5

R en el aducto MgCl₂*mROH es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, y m es de 1 a 6.

Por lo tanto, el compuesto orgánico interno de fórmula (I) se pone en contacto con las partículas de portador sólido antes del tratamiento de las partículas de portador sólido con el compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6. De ese modo, dicho compuesto orgánico interno se puede poner en contacto con las partículas de portador sólido antes de la etapa b), es decir, antes de pretratar las partículas de portador sólido con el compuesto de metal del Grupo 13, o simultáneamente con dicha etapa de pretratamiento, o después de la etapa b), pero antes de tratar las partículas de portador sólido con el compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6.

10

15 La presente invención se refiere también al componente de catalizador sólido preparado mediante el método que se ha descrito anteriormente. Además, la presente invención proporciona un catalizador de Ziegler-Natta que comprende un componente de catalizador sólido preparado como se ha definido anteriormente, un cocatalizador y opcionalmente un aditivo externo.

20 Además, un objeto de la invención es usar el catalizador de acuerdo con la presente invención en el proceso para la producción de polímeros de etileno. El catalizador de la presente invención o producido mediante el método de la invención es especialmente adecuado para la producción de copolímeros de etileno en un proceso de etapas múltiples.

25 La invención se describirá en lo sucesivo con mayor detalle, haciendo referencia a las realizaciones preferentes particulares. Las realizaciones preferentes se describen en las reivindicaciones dependientes, así como en la siguiente descripción.

30 Como se usa en el presente documento, la expresión componente de catalizador de Ziegler Natta (ZN) se pretende que incluya un componente de catalizador que comprende un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6, un compuesto de metal del Grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1989) y un compuesto orgánico interno soportado en un portador basado en MgCl₂.

35 Se usa dihaluro de magnesio como material de partida para la producción de un portador. El portador sólido usado en la presente invención es un portador en el que el alcohol está coordinado con dihaluro de Mg, preferentemente MgCl₂. El MgCl₂ está mezclado con un alcohol (ROH) y el portador sólido MgCl₂*mROH se forma de acuerdo con métodos bien conocidos. A modo de ejemplo, se pueden usar métodos de secado por pulverización o cristalización por pulverización para preparar el haluro de magnesio. Los materiales de portador de MgCl₂*mROH esféricos y granulares son adecuados para usarse en la presente invención. El alcohol en la producción de material de portador de MgCl₂*mROH es un alcohol ROH, en el que R es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, tal como de 1 a 4 átomos de carbono. Por lo general se usa etanol. En MgCl₂*mROH, m es de 1 a 6, más preferentemente de 1 a 4, especialmente de 2,7 a 3,3.

40

45 MgCl₂*mROH está disponible en fuentes comerciales o se puede preparar mediante métodos descritos en la técnica anterior. Se describen métodos de preparación del portador de MgCl₂*mROH en diversos documentos de Patente, por ejemplo en los documentos de Patente EP-A-0376936, EP-A-0424049, EP-A-655073, US 4.071.674 y EP-A-0614467. Las partículas de portador sólido de la invención pueden consistir en MgCl₂*mROH.

50 El compuesto de metal del Grupo 13, que se usa en la etapa b) es preferentemente un compuesto de aluminio. De forma particularmente preferente, el compuesto de aluminio es un compuesto de aluminio de fórmula Al(alquil)_xX_{3-x} (II), en la que cada alquilo es independientemente un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, X es un halógeno, preferentemente cloro, y 1 < x ≤ 3. El grupo alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico, o una mezcla de tales grupos.

55 Los compuestos de aluminio preferentes son cloruros de dialquilaluminio o compuestos de trialkuilaluminio, por ejemplo cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-isobutilaluminio y trietilaluminio o las mezclas de los mismos. Lo más preferentemente, el compuesto de aluminio es un compuesto de trialkuilaluminio, en especial un compuesto de trietilaluminio.

60 El compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 es preferentemente un compuesto de metal de transición del Grupo 4 o un compuesto de vanadio y es más preferentemente un compuesto de titanio. De forma particularmente preferente, el compuesto de titanio es un compuesto de titanio que contiene halógeno de fórmula X_yTi(OR⁸)_{4-y}, en la que R⁸ es un alquilo C₁₋₂₀, preferentemente un grupo alquilo C₂₋₁₀ y más preferentemente un grupo alquilo C₂₋₈, X es halógeno, preferentemente cloro, e y es 1, 2, 3 o 4, preferentemente 3 o 4 y más preferentemente 4.

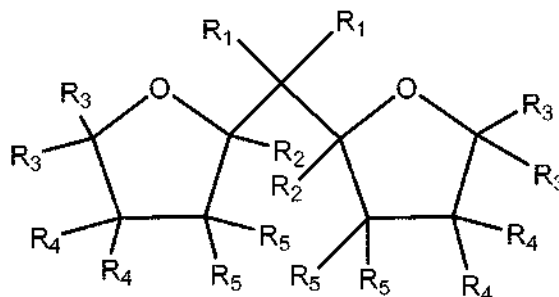
65

Los compuestos de titanio adecuados incluyen monocloruros de trialkcoxítitanio, dicloruro de dialcoxítitanio, tricloruro

de alcoxitanio y tetracloruro de titanio. Se usa preferentemente tetracloruro de titanio.

El compuesto orgánico interno se selecciona entre compuestos de éter bicíclicos de fórmula (I) o isómeros o mezclas de los mismos:

5



en el que en la fórmula (I)

10 R₁ a R₅ son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₈ lineal o ramificado, o un grupo alquileo C₃-C₈, o dos o más de R₁ a R₅ pueden formar un anillo, y mediante lo cual los dos anillos que contienen oxígeno están individualmente saturados o parcialmente insaturados o insaturados.

15 Algunos ejemplos de grupos alquilo C₁ a C₈ lineales o ramificados preferentes son grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo y hexilo.

Algunos ejemplos de grupos alquileo C₃-C₈ preferentes son grupos pentileno y butileno.

20 Los dos R₁ preferentemente son iguales y son grupos alquilo C₁ a C₄ lineales, más preferentemente metilo o etilo; o los dos R₁ forman un anillo con el átomo de carbono que están unidos a un anillo con 3 a 7 átomos de carbono, preferentemente ciclopentilo o ciclohexilo.

Lo más preferentemente los dos R₁ son metilo.

25

R₂ a R₅ son iguales o diferentes y son preferentemente H o un grupo alquilo C₁ a C₂, o dos o más de los restos R₂ a R₅ pueden formar un anillo. Si los restos R₂ a R₅ forman uno o más anillos, estos están formados más preferentemente por R₃ y R₄ y/o R₄ y R₅.

30 Preferentemente, los restos R₂ a R₅ no forman anillos y más preferentemente como máximo dos de los restos R₂ a R₅ son metilo, y los otros son H. Lo más preferentemente R₂ a R₅ son todos H. Además, los dos anillos que contienen oxígeno están preferentemente saturados o parcialmente insaturados o insaturados.

Cada anillo que contiene oxígeno parcialmente insaturado o insaturado puede tener uno o dos dobles enlaces.

35

Más preferentemente los dos anillos que contienen oxígeno están saturados.

Algunos ejemplos de compuestos orgánicos internos preferentes son 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano, 2,2-di(2-furan)-propano, e isómeros o mezclas de los mismos.

40

En la realización más preferente, se usa 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP) con los isómeros del mismo. Por lo general, DTHFP es una mezcla diastereomérica 1:1 mol/mol de D,L-(rac)-DTHFP y meso-DTHFP.

45 De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que usando un compuesto orgánico interno que está enriquecido en isómeros de DTHFP, las propiedades morfológicas del catalizador no se ven influidas. Se descubrió que al usar rac-DTHFP enriquecido, en el que la proporción D,L-(rac)-DTHFP/meso-DTHFP es al menos 2/1 mol/mol, fue posible producir una morfología del catalizador tan buena como con la mezcla equimolar de (rac) y (meso).

RMN ¹H de DTHFP: una mezcla 1:1 mol/mol de diastereómeros rac y meso se describe en la Figura 1.

RMN ¹H de DTHFP: una mezcla 2:1 mol/mol de rac-DTHFP (D,L-(rac)-DTHFP/meso-DTHFP se describe en la

50

Figura 2. El enriquecimiento tuvo un éxito sorprendente por complejación con MgCl₂. Esta etapa de enriquecimiento forma una etapa inventiva adicional en la presente invención.

De acuerdo con el método de la presente invención, es una característica esencial que el compuesto orgánico interno, como se ha definido anteriormente, se añada a la mezcla del catalizador antes, durante o después del pretratamiento del $MgCl_2 \cdot mROH$ con el compuesto de metal del Grupo 13, pero antes del tratamiento con el compuesto de un metal de transición del grupo 4 a 6.

5 La relación molar de compuesto orgánico interno de fórmula (I)/aducto $MgCl_2 \cdot mROH$ añadida a la mezcla del catalizador está en el intervalo de 0,02 a 0,20 mol/mol, preferentemente de 0,05 a 0,15 mol/mol.

10 De ese modo, de acuerdo con la primera realización de la invención, el componente de catalizador sólido se prepara mediante

i) la provisión de un portador de $MgCl_2 \cdot mROH$ sólido, en el que m es de 1 a 4 y R es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de C

15 ii) el pretratamiento de las partículas de portador sólido de la etapa i) con un compuesto de Al

iii) la adición del compuesto orgánico interno de fórmula (I) al portador sólido pretratado de la etapa ii) o

20 iii') simultáneamente con el paso ii) la adición del compuesto orgánico interno de fórmula (I) al portador sólido

iv) el tratamiento de las partículas de portador sólido pretratado de la etapa iii) o iii') con $TiCl_4$ y

v) la recuperación del componente de catalizador sólido.

25 De ese modo, de acuerdo con la segunda realización de la invención, el componente de catalizador sólido se prepara mediante

i) la provisión de un portador de $MgCl_2 \cdot mROH$ sólido, en el que m es de 1 a 4 y R es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de C

30 ii-1) la adición del compuesto orgánico interno de fórmula (I) al portador sólido de la etapa i)

iii-1) el pretratamiento de las partículas de portador sólido de la etapa ii-1) con un compuesto de Al

35 iv-1) el tratamiento de las partículas de portador sólido pretratado de la etapa iii-1) con $TiCl_4$ y

v-1) la recuperación del componente de catalizador sólido.

40 De acuerdo con las realizaciones anteriores, el compuesto Al se puede añadir al vehículo sólido antes o después de añadir el compuesto orgánico interno o simultáneamente con el compuesto orgánico interno al vehículo.

45 Lo más preferentemente en la primera y la segunda realizaciones, m es de 2,7 a 3,3, ROH es etanol, el compuesto de aluminio es un compuesto de trialkilaluminio, tal como trietilaluminio, y como donador interno se usa 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano, o 2,2-di-(2-furan)-propano, en especial 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano o isómeros o mezclas del mismo.

50 De acuerdo con el método de preparación del catalizador de la presente invención, el pretratamiento con el compuesto de metal del Grupo 13, preferentemente un compuesto de aluminio, se puede realizar por adición de una solución de dicho compuesto de aluminio en un disolvente orgánico inerte, preferentemente en un disolvente de hidrocarburo alifático inerte, por ejemplo en heptano. El método de la invención permite el uso de una solución concentrada de compuesto de aluminio. En el caso de que se use trietilaluminio (TEA), se puede usar una solución de TEA del 15 al 100 % en peso en un hidrocarburo inerte, preferentemente una solución de TEA del 25 al 100 % en peso en un solvente de hidrocarburo alifático inerte, tal como en heptano, o TEA puro. Se descubrió que mediante el uso de estas soluciones más concentradas, la morfología sigue siendo ventajosa y se consigue una reducción en los

55 productos de desecho.
El componente de catalizador sólido final tendrá una proporción de Mg/Ti mol/mol de 1 a 10, preferentemente de 2 a 8, en especial de 3 a 7, una proporción de Al/Ti mol/mol de 0,01 a 1, preferentemente de 0,1 a 0,5 y una relación de Cl/Ti mol/mol de 5 a 20, preferentemente de 10 a 17.

60 El componente de Mg del catalizador final se origina preferentemente solo a partir del portador de $MgCl_2 \cdot mROH$ sólido, es decir, no se usan compuestos de Mg adicionales en la preparación del catalizador.

65 Las partículas del componente de catalizador sólido de la invención son uniformes en tamaño de partícula sin finos o aglomerados.

Es un beneficio adicional de la invención que la distribución de peso molecular (MWD) del polímero se pueda reducir mediante el uso del catalizador de la invención o preparado mediante el método de la invención.

5 Además, el aumento en el peso molecular no se realiza a expensas de la productividad del catalizador. La productividad permanece a un nivel aceptablemente alto o incluso aumenta en comparación con el uso de un componente catalítico de tipo similar pero usando un compuesto orgánico interno diferente y/o preparado por adición del compuesto orgánico interno durante o después de la etapa de tratamiento con $TiCl_4$, o usando dicho compuesto orgánico como aditivo externo, o usando dicho compuesto orgánico en catalizadores basados en $MgCl_2$ precipitados. De ese modo, el rendimiento del catalizador preparado mediante el método de la presente invención hace posible ampliar la ventana de preparación del polietileno de un modo tal que sea posible la polimerización con cantidades de hidrógeno mayores y menores mientras se mantiene una buena productividad.

10 En especial, una combinación óptima de variabilidad de masa molar, MWD, respuesta de comonomero, distribución de composición de comonomero (CCD) y actividad y productividad hace que el presente catalizador sea muy atractivo para la producción de polietileno.

15 El catalizador de la invención comprende, además del componente de catalizador sólido que se ha definido anteriormente, un cocatalizador, que también se conoce como activador. Los cocatalizadores son compuestos organometálicos de metales del Grupo 13, por lo general compuestos de aluminio. Estos compuestos incluyen haluros de alquilaluminio, preferentemente cloruros de alquilaluminio, tales como dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y similares. También incluyen compuestos de trialquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio y tri-n-octilaluminio. También se pueden usar otros compuestos de alquilaluminio, tales como isoprenilaluminio. Los cocatalizadores especialmente preferentes son trialquilaluminios, de los que se usan en particular trietilaluminio, trimetilaluminio y triisobutilaluminio.

20 El catalizador de la invención también puede comprender un aditivo externo, tal como un donador externo. Los aditivos externos que se pueden usar incluyen compuestos de éter, por lo general de tipo tetrahidrofurano, siloxano o silano de donantes externos y/o haluros de alquilo como se conoce de la técnica anterior.

25 El catalizador de la presente invención se puede usar para la polimerización de etileno opcionalmente con uno o más comonomeros. Los comonomeros usados habitualmente son comonomeros de alfa-olefina seleccionados preferentemente entre alfa-olefinas C_3 - C_{20} , más preferentemente se seleccionan entre alfa-olefinas C_4 - C_{10} , tales como 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, así como dienos, tales como butadieno, 1,7-octadieno y 1,4-hexadieno, u olefinas cíclicas, tales como norborneno, y cualquier mezcla de los mismos. Lo más preferentemente, el comonomero es 1-buteno y/o 1-hexeno.

30 El catalizador de la presente invención permite la producción de una amplia gama de polímeros de polietileno. De ese modo, es posible la producción de polímeros de etileno de densidad alta, densidad media y densidad baja.

35 El catalizador de la presente invención se puede usar en cualquier proceso uni y multimodal usado habitualmente para la producción de polietileno. Por lo general, los polímeros de polietileno se producen en una configuración de proceso multimodal. El copolímero de etileno multimodal se puede producir en cualquier proceso de polimerización adecuado conocido en la técnica que comprenda al menos dos etapas de polimerización. Es preferente operar las etapas de polimerización en modo cascada. Las polimerizaciones se pueden operar en suspensión, solución o condiciones de fase gaseosa o sus combinaciones. Se desvelan procesos adecuados que comprenden etapas de polimerización en fase gaseosa y suspensión en cascada, entre otros, en los documentos de Patente WO-A-92/12182 y WO-A-96/18662.

40 En una configuración de polimerización multimodal, las etapas de polimerización comprenden reactores de polimerización seleccionados entre reactores de suspensión y de fase gaseosa. En una realización preferente, la configuración de polimerización multimodal comprende al menos un reactor de suspensión, en alguna realización dos reactores de suspensión seguidos de al menos un reactor de fase gaseosa, preferentemente un reactor de fase gaseosa.

45 El catalizador se puede transferir al proceso de polimerización mediante cualquier medio conocido en la técnica. De ese modo, es posible suspender el catalizador en un diluyente y mantenerlo en forma de una suspensión homogénea. Es especialmente preferente usar un aceite que tenga una viscosidad de 20 a 1500 mPa·s como diluyente, como se describe en el documento de Patente WO-A-2006/063771. También es posible mezclar el catalizador con una mezcla viscosa de grasa y aceite y alimentar la pasta resultante a la zona de polimerización. Además, es posible dejar que el catalizador sedimente e introducir porciones de lodo catalítico obtenido de ese modo en la zona de polimerización de la manera que se desvela, por ejemplo, en el documento de Patente EP-A-428054.

50 La polimerización en suspensión generalmente tiene lugar en un diluyente inerte, por lo general un diluyente de hidrocarburo tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, etc., o

sus mezclas. Preferentemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos. Un diluyente especialmente preferente es propano, que contenga posiblemente una pequeña cantidad de metano, etano y/o butano.

5 La temperatura en la polimerización en suspensión es por lo general de 40 a 115 °C, preferentemente de 60 a 110 °C y en particular de 70 a 100 °C. La presión es de 1 a 150 bar, preferentemente de 10 a 100 bar.

La polimerización en suspensión se puede llevar a cabo en cualquier reactor conocido utilizado para la polimerización en suspensión. Tales reactores incluyen un reactor de tanque agitado continuo y un reactor de bucle.
10 Es especialmente preferente llevar a cabo la polimerización en un reactor de bucle. Opcionalmente, se alimenta hidrógeno al reactor para controlar el peso molecular del polímero tal como se conoce en la técnica. Además, se pueden añadir uno o más comonómeros de alfa-olefina al reactor para controlar la densidad y la morfología del producto de polímero. La cantidad real de tales alimentaciones de hidrógeno y comonómero depende del índice de fusión (o peso molecular) deseado y la densidad (o contenido de comonómero) del polímero resultante.

15 La polimerización en fase gaseosa se puede llevar a cabo en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho fluidizado rápido o en un reactor de lecho sedimentado o en cualquier combinación de estos.

20 Por lo general, el reactor de polimerización de lecho fluidizado o lecho sedimentado se opera a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente de 65 a 90 °C. La presión es adecuadamente de 10 a 40 bar, preferentemente de 15 a 30 bar.

También se pueden introducir agentes antiestáticos en la suspensión y/o en el reactor de fase gaseosa, si fuera necesario. El proceso puede comprender además reactores previos y posteriores.

25 Las etapas de polimerización pueden estar precedidas por una etapa de prepolimerización. La etapa de prepolimerización se puede llevar a cabo en suspensión o en fase gaseosa. Preferentemente, la prepolimerización se lleva a cabo en suspensión, y en especial en un reactor de bucle. La temperatura en la etapa de prepolimerización es por lo general de 0 a 90 °C, preferentemente de 20 a 80 °C y más preferentemente de 30 a 30 70 °C.

La presión no es crítica y por lo general es de 1 a 150 bar, preferentemente de 10 a 100 bar.

35 La polimerización se puede llevar a cabo de manera continua o discontinua, preferentemente la polimerización se lleva a cabo de forma continua.

40 Un proceso de etapas múltiples preferente para la producción de (co)polímeros de etileno de acuerdo con la invención comprende una etapa de polimerización en fase de suspensión y una etapa de polimerización en fase gaseosa. Cada etapa puede comprender uno o más reactores de polimerización. Una configuración de reactor adecuada comprende uno o dos reactores de suspensión, preferentemente reactores de bucle y un reactor de fase gaseosa. Dicha configuración de polimerización se describe, por ejemplo, en la bibliografía de patente, tal como en los documentos de Patente WO-A-92/12182 y WO-A-96/18662 de Borealis y se conoce como tecnología Borstar.

Figuras

45 Figura 1: RMN ¹H de DTHFP: una mezcla 1:1 de diastereómeros D,L-(rac)-DTHFP y meso-DTHFP.

Figura 2: RMN ¹H de DTHFP: una mezcla 2:1 mol/mol de D,L-(rac)-DTHFP y meso-DTHFP.

50 Figura 3: Imagen de SEM del catalizador del ejemplo comparativo 1.

Figura 4: Imagen de SEM del catalizador del ejemplo comparativo 2.

55 Figura 5: Imagen de SEM del catalizador del ejemplo comparativo 4.

Figura 6: Imagen de SEM del catalizador del ejemplo de la invención 1.

Figura 7: Imagen de SEM del catalizador del ejemplo de la invención 2.

60 Figura 8: Imagen de SEM del catalizador del ejemplo de la invención 3.

Figura 9: Imagen de SEM del catalizador del ejemplo de la invención 4.

PARTE EXPERIMENTAL

65 MÉTODOS

Caudal en estado fundido

MFR₂: 190 °C, 2,16 kg de carga

5 MFR₅: 190 °C, 5 kg de carga

El un caudal en estado fundido se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por lo tanto de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor es el caudal en estado fundido, menor es la viscosidad del polímero.

10 Promedios de peso molecular, distribución de peso molecular (Mn, Mw, Mz, MWD)

Los promedios de peso molecular (Mz, Mw y Mn), la distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrita mediante el índice de polidispersidad, PDI = Mw/Mn (en el que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con las normas ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-12 usando las siguientes fórmulas:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (3)$$

20 Para un intervalo de volumen de elución constante ΔV_i donde A_i , y M_i son el área de la parte del pico cromatográfico y el peso molecular (MW) de la poliolefina, respectivamente, asociado al volumen de elución, V_i , donde N es igual al número de puntos de datos obtenido a partir del cromatograma entre los límites de integración.

25 Se uso un instrumento GPC de alta temperatura, equipado con un detector de infrarrojos (IR) (IR4 o IR5 de PolymerChar (Valencia, España) o un refractómetro diferencial (RI) de Agilent Technologies, equipado con 3 x columnas Agilent-PLgel Olexis y 1 x columna Agilent-PLgel Olexis Guard. Como disolvente y fase móvil se usó 1,2,4-triclorobenceno (TCB) estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol). El sistema cromatográfico se operó a 160 °C y un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de solución de muestra por análisis. La recogida de datos se llevó a cabo utilizando el software Agilent Cirrus versión 3.3 o el software de control PolymerChar GPC-IR.

30 El conjunto de columnas se calibró mediante calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2: 2003) con 19 estándares de poliestireno (PS) de MWD reducida en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol. Los estándares de PS se disolvieron a temperatura ambiente durante varias horas. La conversión del peso molecular del pico de poliestireno en pesos moleculares de poliolefinas se consigue mediante el uso de la ecuación de Mark Houwink y las siguientes constantes de Mark Houwink:

$$K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ ml/g}, \eta_{PS} = 0,655$$

40 $K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ ml/g}, \eta_{PE} = 0,725$

$$K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ ml/g}, \eta_{PP} = 0,725$$

Se usó un ajuste polinómico de tercer orden para ajustar los datos de calibración.

45 Todas las muestras se prepararon en el intervalo de concentración de 0,5-1 mg/ml y se disolvieron a 160 °C durante 2,5 horas para PP o 3 horas para PE con agitación suave continua.

Temperatura de fusión

50 La temperatura de fusión se mide mediante calorímetro diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357 usando el calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de $3 \pm 0,5$ mg.

Análisis de ICP (Al, Mg, Ti)

ES 2 759 324 T3

5 El análisis elemental de un catalizador se llevó a cabo tomando una muestra sólida de masa, M, enfriando sobre hielo seco. Las muestras se diluyeron hasta un volumen conocido, V, por disolución en ácido nítrico (HNO₃, 65 %, 5 % de V) y agua recién desionizada (DI) (5 % de V). La solución se diluyó adicionalmente con agua DI hasta el volumen final, V, y se dejó estabilizar durante dos horas.

10 El análisis se procesó a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) iCAP 6300 de Thermo Elemental que se calibró usando un blanco (una solución de HNO₃ al 5 %) y estándares de 0,5 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 300 ppm de Al, Mg y Ti en soluciones de HNO₃ al 5 %.

15 Inmediatamente antes del análisis, la calibración se "reorienta" usando el blanco y el estándar de 100 ppm, y se procesa una muestra de control de calidad (20 ppm de Al, Mg y Ti en una solución de HNO₃ al 5 % en agua DI) para confirmar la reorientación. La muestra de QC también se procesa después de cada quinta muestra y al final de un conjunto de análisis programado.

20 El contenido de Mg se monitorizó usando la línea de 285,213 nm y el contenido de Ti usando la línea de 336,121 nm. El contenido de aluminio se controló a través de la línea de 167,079 nm, cuando la concentración de Al en la muestra de ICP se encontraba entre 0-10 ppm (calibrado solo a 100 ppm) y a través de la línea de 396,152 nm para concentraciones de Al superiores a 10 ppm.

Los valores informados son un promedio de tres alícuotas sucesivas tomadas de la misma muestra y se relacionan con el catalizador original por introducción de la masa original de la muestra y el volumen de dilución en el software.

25 Contenido de comonomero de PE (FTIR)

30 El contenido de comonomero se determinó de forma conocida basándose en la determinación de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando el espectrómetro IR Nicolet Magna 550 junto con el software Nicolet Omnic FTIR.

35 Se moldearon por compresión películas que tenían un grosor de aproximadamente 220 a 250 µm a partir de las muestras. Se hicieron películas similares a partir de muestras de calibración que tienen un contenido conocido de comonomero. Los grosores se midieron en al menos cinco puntos de la película. A continuación las películas se frotaron con papel de lija para eliminar los reflejos. Las películas no se tocaron con la mano para evitar la contaminación. Para cada muestra y muestra de calibración se prepararon al menos dos películas. Las películas se pensaron a partir de gránulos usando una prensa para películas Graceby Specac a 150 °C usando un tiempo de precalentamiento de 3 + 2 minutos, un tiempo de compresión de 1 minuto y un tiempo de enfriamiento de 4 a 5 minutos. Para muestras de peso molecular muy alto, se puede prolongar el tiempo de precalentamiento o se puede aumentar la temperatura.

40 El contenido de comonomero se determinó a partir de la absorbancia para un número de onda de aproximadamente 1378 cm⁻¹. El comonomero utilizado en las muestras de calibración fue el mismo que el comonomero presente en las muestras. El análisis se llevó a cabo mediante el uso de una resolución de 2 cm⁻¹, un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ y un número de barridos de 128. Se procesaron al menos dos espectros a partir de cada película.

50 El contenido de comonomero se determinó a partir del espectro del intervalo de número de onda de 1430 a 1100 cm⁻¹. La absorbancia se mide como la altura del pico por selección de la denominada línea base corta o larga o ambas. La línea base corta se dibuja a aproximadamente 1410 - 1320 cm⁻¹ a través de los puntos mínimos y la línea base larga aproximadamente entre 1410 y 1220 cm⁻¹. Es necesario realizar calibraciones específicas para cada tipo de línea base. Además, el contenido de comonomero de la muestra desconocida debe estar dentro del intervalo de contenido de comonomero de las muestras de calibración.

55 A partir de las muestras de calibración se obtiene una línea recta como sigue a continuación:

$$C_i = k \cdot \frac{A_{1378,i}}{s_i} + b$$

donde C_i es el contenido de comonomero de la muestra de calibración i

60 A_{1378,i} es la absorbancia a aproximadamente 1378 cm⁻¹ de la muestra i

S_i es el grosor de la película hecha de la muestra de calibración i

k es la pendiente de la línea de calibración (obtenida por análisis de regresión), y

b es la ordenada en el origen de la línea de calibración (obtenida por análisis de regresión).

- 5 Mediante el uso de los parámetros k y b obtenidos de este modo, el contenido de comonomero de las muestras se obtuvo a partir de

$$C_x = k \cdot \frac{A_{1378,x}}{s_x} + b$$

- 10 donde C_x es el contenido de comonomero de la muestra desconocida

$A_{1378,x}$ es la absorbancia a aproximadamente 1378 cm^{-1} de la muestra desconocida

- 15 s_x es el grosor de la película hecha de la muestra desconocida

k es la pendiente de la línea de calibración obtenida a partir de las muestras de calibración como anteriormente

b es la ordenada en el origen de la línea de calibración obtenida a partir de las muestras de calibración.

- 20 El método proporciona el contenido de comonomero en % en peso o en % en moles, dependiendo de lo utilizado en la calibración. Si se calibra de forma adecuada, también se puede usar el mismo enfoque para determinar el número de grupos metilo, es decir, CH_3 por 1000 átomos de carbono.

Ejemplos

- 25 Materias primas

Las soluciones de estándar de TEA (triethylaluminio) al 10 y 25 % en peso en heptano se prepararon por dilución de TEA-S al 100 % de Chemtura.

- 30 Se recibieron portadores de $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ de GRACE (Tabla 1).

2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP) fue suministrado por TCI EUROPE N.V. en forma de una mezcla (1:1) de diastereómeros (D,L-(rac)-DTHFP y meso-DTHFP.

- 35 El TiCl_4 fue suministrado por Aldrich (impurezas metálicas < 1000 ppm, análisis de metales > 99,9 %).

Tabla 1. Portadores de $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$.

Portador	Granular 20 μm	Esférico 45 μm
Mg (% en peso)	9,86	9,87
Etanol (% en peso)	59,7	59,0
EtOH/Mg (mol/mol)	3,20	3,16
D10 (μm)	12,1	32,1
D50 (μm)	21,1	45,3
D90 (μm)	31,8	63,8

- 40 En los siguientes ejemplos se desvela la preparación de los catalizadores comparativos y de la invención, así como el uso de los catalizadores en las polimerizaciones. Los catalizadores y las propiedades del polímero se desvelan en la Tabla 2. Las imágenes de SEM de los catalizadores se desvelan en las Figuras 3 - 9.

Ejemplo Comparativo 1 (CE1)

- 45 El catalizador se preparó siguiendo el procedimiento de preparación que se describe en el documento de Patente EP0376936.

A. Preparación del material de soporte pretratado:

- 50 En una caja de guantes de atmósfera inerte (< 1 ppm O_2 , H_2O): Un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 250 ml

seco equipado con dos septos de caucho, un termómetro, y un agitador mecánico se cargó con 30 ml de heptano y 5 g (20 mmol de Mg) de portador de $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ de 45 μm esférico. El matraz se retiró de la caja de guantes, y se fijaron un puerto de entrada y un puerto de salida de nitrógeno. El matraz se puso en un baño de refrigeración y se agitó durante aproximadamente 10 min a 250 rpm. Una solución enfriada previamente al 10 % de trietilaluminio (81,8 g, 72 mmol de Al; Al/EtOH = 1,1 mol/mol) en heptano se añadió gota a gota durante un tiempo de 1 h, manteniendo la temperatura por debajo de 0 °C, debido a la liberación de C_2H_6 . La suspensión obtenida se calentó a 80 °C en 20 min y se mantuvo a esta temperatura durante 30 min a 250 rpm. Se dejó que la suspensión sedimentara durante 5 min a 80 °C, y el sobrenadante se retiró con una cánula. El material de soporte pretratado obtenido se lavó con agitación una vez con 50 ml de tolueno a 80 °C y dos veces con 50 ml de tolueno a 50 °C (adición de tolueno, agitación a 250 rpm durante 15 min, sedimentación durante 5 min, retirada de líquido a través de una cánula).

B. Preparación del catalizador:

A temperatura ambiente, se añadieron 100 ml de tolueno al material de soporte pretratado de la etapa A. La mezcla se agitó durante aproximadamente 30 min a 250 rpm. Se añadió gota a gota $TiCl_4$ puro (3,984 g, 21,0 mmol; Ti/Mg = 1,0 mol/mol), y la temperatura se mantuvo entre 25-35 °C. La suspensión obtenida se calentó a 90 °C en 20 min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 min a 250 rpm. La suspensión se dejó sedimentar durante 5 min a 90 °C, y el líquido se retiró a través de una cánula. El catalizador obtenido se lavó con 50 ml de tolueno a 90 °C, con 50 ml de tolueno a 50 °C y con 50 ml de pentano a temperatura ambiente (adición de tolueno o pentano calentado previamente, agitación a 250 rpm durante 15 min, sedimentación durante 5 min, retirada del líquido del sobrenadante a través de una cánula). El catalizador se secó con un flujo de nitrógeno a 60 °C durante 1,5 h. El rendimiento fue de 2 g (70 % basado en Mg).

C. Copolimerización a escala de prueba con 1-buteno

El catalizador (8,5 mg) se sometió a ensayo en copolimerización con 1-buteno. Se usó trietilaluminio (TEA) como cocatalizador con una proporción molar de Al/Ti de 15. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor a escala de prueba de 3 l de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Un reactor a escala de prueba de 3 l vacío se cargó con 55 ml de 1-buteno a 20 °C y se agitó a 200 rpm. A continuación, se añadieron 1250 ml de propano al reactor como medio de polimerización, seguido de la adición de hidrógeno gaseoso (0,75 bar). El reactor se calentó a 85 °C, y se añadió de forma discontinua etileno (3,7 bar). La presión del reactor se mantuvo a 0,2 bar de sobrepresión y la velocidad de agitación se aumentó a 550 rpm. El catalizador y el cocatalizador se añadieron juntos (algunos segundos de contacto previo entre el catalizador y el TEA) al reactor con una cantidad adicional de 100 ml de propano. La presión total del reactor se mantuvo a 38,3 bar por alimentación continua de etileno. La polimerización se detuvo después de 60 min mediante retirada por purgado de los monómeros y el H_2 . El polímero obtenido se dejó secar en una campana extractora durante una noche antes de pesarse.

D. Resultados de la polimerización

Los resultados de la reacción de polimerización se muestran en la Tabla 2. La actividad del catalizador se calculó basándose en la cantidad de polímero producido. El peso molecular y la distribución de peso molecular se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El contenido de buteno-comonómero se midió mediante IR. La temperatura de fusión del copolímero se midió mediante DSC.

Ejemplo Comparativo 2 (CE2)

El catalizador se preparó con TEA al 25 % en peso y con un volumen inferior del disolvente usado.

A. Preparación del material de soporte pretratado:

En una caja de guantes de atmósfera inerte (< 1 ppm O_2 , H_2O): Un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 100 ml seco equipado con dos septos de caucho, un termómetro, y un agitador mecánico se cargó con 30 ml de heptano y 5,1 g (21 mmol de Mg) de portador de $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ de 45 μm esférico. El matraz se retiró de la caja de guantes, y se fijaron un puerto de entrada y un puerto de salida de nitrógeno. El matraz se puso en un baño de refrigeración y se agitó durante aproximadamente 10 min a 250 rpm. Se añadió gota a gota una solución al 25 % en peso enfriada previamente de trietilaluminio (30,4 g, 67 mmol de Al; Al/EtOH = 1,0 mol/mol) en heptano durante un tiempo de 1 h, manteniendo la temperatura por debajo de 0 °C debido a la liberación de C_2H_6 . La suspensión obtenida se calentó a 80 °C en 20 min y se mantuvo a esta temperatura durante 30 min a 250 rpm. La suspensión se dejó sedimentar durante 5 min a 80 °C, y el sobrenadante se retiró a través de una cánula. El material de soporte pretratado obtenido se lavó dos veces con 50 ml de tolueno a temperatura ambiente (adición de tolueno, agitación a 250 rpm durante 15 min, sedimentación durante 5 min, retirada de disolvente a través de una cánula).

B. Preparación del catalizador:

A temperatura ambiente, se añadieron 50 ml de tolueno al material de soporte pretratado de la etapa A. La mezcla

se agitó durante aproximadamente 30 min a 250 rpm. Se añadió gota a gota TiCl_4 puro (3,8 g, 20 mmol; $\text{Ti/Mg} = 1,0$ mol/mol), y la temperatura se mantuvo entre 25-35 °C. La suspensión obtenida se calentó a 90 °C en 20 min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 min a 250 rpm. La suspensión se dejó sedimentar durante 5 min a 90 °C, y el líquido se retiró a través de una cánula. El catalizador obtenido se lavó dos veces con 50 ml de tolueno a 90 °C, y una vez con 50 ml de pentano a temperatura ambiente (adición de tolueno o pentano calentado previamente, agitación a 250 rpm durante 15 min, sedimentación durante 5 min, retirada del líquido a través de una cánula). El catalizador se secó con un flujo de nitrógeno a 50 °C durante 1,5 h. El rendimiento fue de 2,7 g o un 76 % basado en Mg.

10 C. Copolimerización a escala de prueba con 1-buteno

El catalizador (6,2 mg) se sometió a ensayo en copolimerización con 1-buteno. Se usó trietilaluminio (TEA) como cocatalizador con una proporción molar de Al/Ti de 15. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor a escala de prueba de 3 l de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo Comparativo 1C.

15 D. Resultados de la polimerización

Los resultados de la reacción de polimerización se muestran en la Tabla 1. La actividad del catalizador se calculó basándose en la cantidad de polímero producido. El peso molecular y la distribución de peso molecular se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El contenido de buteno-comonómero se midió mediante IR. La temperatura de fusión del copolímero se midió mediante DSC.

Ejemplo Comparativo 3 (CE3)

25 C. El catalizador del Ejemplo Comparativo 2 (6,2 mg) se sometió a ensayo en copolimerización con 1-buteno con DTHFP como aditivo externo ($\text{DTHFP/Mg} = 0,14$ mol/mol, $\text{DTHFP/Ti} = 0,47$ mol/mol). Se usó trietilaluminio (TEA) como cocatalizador con una proporción molar de Al/Ti de 15. DTHFP se mezcló previamente con la solución de TEA en una caja de guantes 1 h antes de la polimerización. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor a escala de prueba de 3 l de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo Comparativo 1C.

30 D. Resultados de la polimerización

Los resultados de la reacción de polimerización se muestran en la Tabla 2. La actividad del catalizador se calculó basándose en la cantidad de polímero producido. El peso molecular y la distribución de peso molecular se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El contenido de buteno-comonómero se midió mediante IR. La temperatura de fusión del copolímero se midió mediante DSC.

Ejemplo Comparativo 4 (CE4)

40 C. El catalizador del Ejemplo Comparativo 2 (7,2 mg) se sometió a ensayo en copolimerización con 1-buteno. Se usó trietilaluminio (TEA) como cocatalizador con una proporción molar de Al/Ti de 15. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor a escala de prueba de 3 l de acuerdo con el siguiente procedimiento:

45 Un reactor a escala de prueba de 3 l vacío se cargó con 70 ml de 1-buteno a 20 °C y se agitó a 200 rpm. A continuación, se añadió propano (1250 ml) al reactor como medio de polimerización, seguido de la adición de hidrógeno gaseoso (0,40 bar). El reactor se calentó a 85 °C, y se añadió un lote de etileno (3,7 bar). La presión del reactor se mantuvo a 0,2 bar de sobrepresión y la velocidad de agitación se aumentó a 550 rpm. El catalizador y el cocatalizador se añadieron juntos (algunos segundos de contacto previo entre el catalizador y el TEA) al reactor con una cantidad adicional de 100 ml de propano. La presión total del reactor se mantuvo a 37,5 bar por alimentación continua de etileno. La polimerización se detuvo después de 60 min mediante retirada por purgado de los monómeros y el H_2 . El polímero obtenido se dejó secar en una campana extractora durante una noche antes de pesarse.

55 D. Resultados de la polimerización

Los resultados de la reacción de polimerización se muestran en la Tabla 2. La actividad del catalizador se calculó basándose en la cantidad de polímero producido. El peso molecular y la distribución de peso molecular se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El contenido de buteno-comonómero se midió mediante IR. La temperatura de fusión del copolímero se midió mediante DSC.

60 Ejemplo de la invención 1 (IE1)

Se añadió DTHFP como compuesto orgánico interno justo antes de la adición de TiCl_4 .

65 A. Preparación del material de soporte pretratado:

En una caja de guantes de atmósfera inerte (< 1 ppm O₂, H₂O): Un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 100 ml seco equipado con dos septos de caucho, un termómetro, y un agitador mecánico se cargó con 30 ml de heptano y 5 g (20 mmol de Mg) de portador de MgCl₂*3EtOH de 45 µm esférico. El matraz se retiró de la caja de guantes, y se fijaron un puerto de entrada y un puerto de salida de nitrógeno. El matraz se puso en un baño de refrigeración y se agitó durante aproximadamente 10 min a 250 rpm. Se añadió gota a gota una solución al 25 % en peso enfriada previamente de trietilaluminio (30,4 g, 67 mmol de Al; Al/EtOH = 1,1 mol/mol) en heptano durante un tiempo de 1 h, manteniendo la temperatura por debajo de 0 °C. La suspensión obtenida se calentó a 80 °C en 20 min y se mantuvo a esta temperatura durante 30 min a 250 rpm. La suspensión se dejó sedimentar durante 5 min a 80 °C, y el líquido se retiró a través de una cánula. El material de soporte pretratado obtenido se lavó dos veces con 50 ml de tolueno a temperatura ambiente (adición de tolueno, agitación a 250 rpm durante 15 min, sedimentación durante 5 min, retirada del líquido a través de una cánula).

B. Preparación del catalizador:

A temperatura ambiente, se añadió DTHFP (0,38 g, DTHFP/Mg = 0,1 mol/mol) disuelto en 50 ml de tolueno al material de soporte pretratado. La mezcla se agitó durante aproximadamente 30 min a 250 rpm. Se añadió gota a gota TiCl₄ puro (3,8 g, 20 mmol; Ti/Mg = 1,0 mol/mol), y la temperatura se mantuvo entre 25-35 °C. La suspensión obtenida se calentó a 90 °C en 20 min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 min a 250 rpm. La suspensión se dejó sedimentar durante 5 min a 90 °C, y el líquido se retiró a través de una cánula. El catalizador obtenido se lavó dos veces con 50 ml de tolueno a 90 °C, y una vez con 50 ml de pentano a temperatura ambiente (adición de tolueno o pentano calentado previamente, agitación a 250 rpm durante 15 min, sedimentación durante 5 min, retirada del líquido a través de una cánula). El catalizador se secó con un flujo de nitrógeno a 50 °C durante 1,5 h. El rendimiento fue de 3,3 g o un 89 % basado en Mg.

25 C. Copolimerización a escala de prueba con 1-buteno

El catalizador (6,0 mg) se sometió a ensayo en copolimerización con 1-buteno. Se usó trietilaluminio (TEA) como cocatalizador con una proporción molar de Al/Ti de 15. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor a escala de prueba de 3 l de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo Comparativo 4C.

30

D. Resultados de la polimerización

Los resultados de la reacción de polimerización se muestran en la Tabla 2. La actividad del catalizador se calculó basándose en la cantidad de polímero producido. El peso molecular y la distribución de peso molecular se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El contenido de buteno-comonómero se midió mediante IR. La temperatura de fusión del copolímero se midió mediante DSC.

35

Ejemplo de la invención 2 (IE2)

40 Se añadió DTHFP como compuesto orgánico interno justo antes de la adición de TEA. El catalizador se basa en portador de MgCl₂*3EtOH de 45 µm.

A. Preparación del material de soporte pretratado:

45 En una caja de guantes de atmósfera inerte (< 1 ppm O₂, H₂O): Un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 100 ml seco equipado con dos septos de caucho, un termómetro, y un agitador mecánico se cargó con 0,38 g de DTHFP (DTHFP/Mg = 0,1 mol/mol) disuelto en 30 ml de heptano y 5,1 g (21 mmol de Mg) de portador de MgCl₂*3EtOH 45 µm esférico. El matraz se retiró de la caja de guantes, y se fijaron un puerto de entrada y un puerto de salida de nitrógeno. El matraz se puso en un baño de refrigeración y se agitó durante aproximadamente 10 min a 250 rpm. Se añadió gota a gota una solución al 25 % en peso enfriada previamente de trietilaluminio (30,4 g, 67 mmol de Al; Al/EtOH = 1,0 mol/mol) en heptano durante un tiempo de 1 h, manteniendo la temperatura por debajo de 0 °C. La suspensión obtenida se calentó a 80 °C en 20 min y se mantuvo a esta temperatura durante 30 min a 250 rpm. La suspensión se dejó sedimentar durante 5 min a 80 °C, y el líquido se retiró a través de una cánula. El material de soporte pretratado obtenido se lavó dos veces con 50 ml de tolueno a temperatura ambiente (adición de tolueno, agitación a 250 rpm durante 15-120 min, sedimentación durante 5 min, retirada del líquido a través de una cánula).

50

55

B. Preparación del catalizador:

A temperatura ambiente, se añadieron 50 ml de tolueno al material de soporte pretratado. La mezcla se agitó durante aproximadamente 30 min a 250 rpm. Se añadió gota a gota TiCl₄ puro (3,8 g, 20 mmol; Ti/Mg = 1,0 mol/mol), y la temperatura se mantuvo entre 25-35 °C. La suspensión obtenida se calentó a 90 °C en 20 min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 min a 250 rpm. La suspensión se dejó sedimentar durante 5 min a 90 °C, y el líquido se retiró a través de una cánula. El catalizador obtenido se lavó dos veces con 50 ml de tolueno a 90 °C, y una vez con 50 ml de pentano a temperatura ambiente (adición de tolueno o pentano calentado previamente, agitación a 250 rpm durante 15 min, sedimentación durante 5 min, retirada de líquido a través de una cánula). El catalizador se secó con un flujo de nitrógeno a 50 °C durante 1,5 h. El rendimiento fue de 3,6 g (100 % basado en Mg).

60

65

C. Copolimerización a escala de prueba con 1-buteno

- 5 El catalizador (5,7 mg) se sometió a ensayo en copolimerización con 1-buteno. Se usó trietilaluminio (TEA) como cocatalizador con una proporción molar de Al/Ti de 15. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor a escala de prueba de 3 l de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo Comparativo 4C.

D. Resultados de la polimerización

- 10 Los resultados de la reacción de polimerización se muestran en la Tabla 2. La actividad del catalizador se calculó basándose en la cantidad de polímero producido. El peso molecular y la distribución de peso molecular se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El contenido de buteno-comonómero se midió mediante IR. La temperatura de fusión del copolímero se midió mediante DSC.

15 Ejemplo de la invención 3 (IE3)

Se añadió DTHFP como compuesto orgánico interno justo antes de la adición de TEA. El catalizador se basa en portador de $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ de 20 μm .

20 A. Preparación del material de soporte pretratado:

- 25 En una caja de guantes de atmósfera inerte (< 1 ppm O_2 , H_2O): Un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 100 ml seco equipado con dos septos de caucho, un termómetro, y un agitador mecánico se cargó con 0,38 g de DTHFP (DTHFP/Mg = 0,1 mol/mol) disuelto en 30 ml de heptano y 5 g (20 mmol de Mg) de portador de $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ de 20 μm granular. El matraz se retiró de la caja de guantes, y se fijaron un puerto de entrada y un puerto de salida de nitrógeno. El matraz se puso en un baño de refrigeración y se agitó durante aproximadamente 10 min a 250 rpm. Se añadió gota a gota una solución al 25 % en peso enfriada previamente de trietilaluminio (30,4 g, 67 mmol de Al; Al/EtOH = 1,0 mol/mol) en heptano durante un tiempo de 1 h, manteniendo la temperatura por debajo de 0 °C. La suspensión obtenida se calentó a 80 °C en 20 min y se mantuvo a esta temperatura durante 30 min a 250 rpm. La suspensión se dejó sedimentar durante 5 min a 80 °C, y el líquido se retiró a través de una cánula. El material de soporte pretratado obtenido se lavó dos veces con 50 ml de tolueno a temperatura ambiente (adición de tolueno, agitación a 250 rpm durante 15-120 min, sedimentación durante 5 min, retirada de líquido a través de una cánula).

35 B. Preparación del catalizador:

- 40 A temperatura ambiente, se añadieron 50 ml de tolueno al material de soporte pretratado. La mezcla se agitó durante aproximadamente 30 min a 250 rpm. Se añadió gota a gota $TiCl_4$ puro (3,8 g, 20 mmol; Ti/Mg = 1,0 mol/mol), y la temperatura se mantuvo entre 25-35 °C. La suspensión obtenida se calentó a 90 °C en 20 min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 min a 250 rpm. La suspensión se dejó sedimentar durante 5 min a 90 °C, y el líquido se retiró a través de una cánula. El catalizador obtenido se lavó dos veces con 50 ml de tolueno a 90 °C, y una vez con 50 ml de pentano a temperatura ambiente (adición de tolueno o pentano calentado previamente, agitación a 250 rpm durante 15 min, sedimentación durante 5 min, retirada de líquido a través de una cánula). El catalizador se secó con un flujo de nitrógeno a 50 °C durante 1,5 h. El rendimiento fue de 3,4 g (94 % basado en Mg).

45 C. Copolimerización a escala de prueba con 1-buteno

- 50 El catalizador (7,0 mg) se sometió a ensayo en copolimerización con 1-buteno. Se usó trietilaluminio (TEA) como cocatalizador con una proporción molar de Al/Ti de 15. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor a escala de prueba de 3 l de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo Comparativo 4C.

D. Resultados de la polimerización

- 55 Los resultados de la reacción de polimerización se muestran en la Tabla 2. La actividad del catalizador se calculó basándose en la cantidad de polímero producido. El peso molecular y la distribución de peso molecular se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El contenido de buteno-comonómero se midió mediante IR. La temperatura de fusión del copolímero se midió mediante DSC.

Ejemplo de la invención 4 (IE4)

- 60 Se añadió rac-DTHFP enriquecido (D,L-(rac)-DTHFP/meso-DTHFP = 2/1 mol/mol) como compuesto orgánico interno justo antes de la adición de TEA. El catalizador se basa en portador de $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ de 45 μm .

- 65 Se mezcló $MgCl_2$ anhidro (0,95 g, 10 mmol) con 3,68 g de DTHFP (20 mmol; D,L-(rac)-DTHFP/meso-DTHFP = 1/1 mol/mol) a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se calentó a 130 °C y se agitó durante 3 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El filtrado obtenido contenía una mezcla de D,L-(rac)-DTHFP y meso-DTHFP (2/1 mol/mol; 93 % de rendimiento) y se usó como tal para la síntesis del catalizador.

A. Preparación del material de soporte pretratado:

5 En una caja de guantes de atmósfera inerte (< 1 ppm O₂, H₂O): Un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 100 ml seco equipado con dos septos de caucho, un termómetro, y un agitador mecánico se cargó con 0,38 g de rac-DTHFP enriquecido (DTHFP/Mg = 0,1 mol/mol) disuelto en 30 ml de heptano y 5,1 g (21 mmol de Mg) de portador de MgCl₂*3EtOH de 45 µm esférico. El matraz se retiró de la caja de guantes, y se fijaron un puerto de entrada y un puerto de salida de nitrógeno. El matraz se puso en un baño de refrigeración y se agitó durante aproximadamente 10 min a 250 rpm. Se añadió gota a gota una solución al 25 % en peso enfriada previamente de trietilaluminio (30,4 g, 67 mmol de Al; Al/EtOH = 1,0 mol/mol) en heptano durante un tiempo de 1 h, manteniendo la temperatura por debajo de 0 °C. La suspensión obtenida se calentó a 80 °C en 20 min y se mantuvo a esta temperatura durante 30 min a 250 rpm. La suspensión se dejó sedimentar durante 5 min a 80 °C, y el líquido se retiró a través de una cánula. El material de soporte pretratado obtenido se lavó dos veces con 50 ml de tolueno a temperatura ambiente (adición de tolueno, agitación a 250 rpm durante 15-120 min, sedimentación durante 5 min, retirada del líquido a través de una cánula).

B. Preparación del catalizador:

20 A temperatura ambiente, se añadieron 50 ml de tolueno al material de soporte pretratado. La mezcla se agitó durante aproximadamente 30 min a 250 rpm. Se añadió gota a gota TiCl₄ puro (3,8 g, 20 mmol; Ti/Mg = 1,0 mol/mol), y la temperatura se mantuvo entre 25-35 °C. La suspensión obtenida se calentó a 90 °C en 20 min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 min a 250 rpm. La suspensión se dejó sedimentar durante 5 min a 90 °C, y el líquido se retiró a través de una cánula. El catalizador obtenido se lavó dos veces con 50 ml de tolueno a 90 °C, y una vez con 50 ml de pentano a temperatura ambiente (adición de tolueno o pentano calentado previamente, agitación a 250 rpm durante 15 min, sedimentación durante 5 min, retirada de líquido a través de una cánula). El catalizador se secó con un flujo de nitrógeno a 50 °C durante 1,5 h. El rendimiento fue de 3,8 g (100 % basado en Mg).

C. Copolimerización a escala de prueba con 1-buteno

30 El catalizador (7,2 mg) se sometió a ensayo en copolimerización con 1-buteno. Se usó trietilaluminio (TEA) como cocatalizador con una proporción molar de Al/Ti de 15. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor a escala de prueba de 3 l de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo Comparativo 4C.

D. Resultados de la polimerización

35 Los resultados de la reacción de polimerización se muestran en la Tabla 2. La actividad del catalizador se calculó basándose en la cantidad de polímero producido. El peso molecular y la distribución de peso molecular se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El contenido de buteno-comonómero se midió mediante IR. La temperatura de fusión del copolímero se midió mediante DSC.

40

Tabla 2. Catalizador y resultados de la polimerización

Ejemplo	CE1	CE2	CE3	CE4	IE1	IE2	IE3	IE4
Catalizador								
Mg (% en peso)	17,4	13,9	13,9	13,9	13,3	13,7	13,6	13,0
Al (% en peso)	0,5	0,5	0,5	0,50	0,72	0,84	0,70	0,99
Ti (% en peso)	4,02	8,24	8,24	8,24	5,11	4,36	4,19	6,19
Cl (% en peso)	-	57,1	57,1	57,1	49,5	49,8	48,8	48,2
Mg/Ti (mol/mol)	8,5	3,3	3,3	3,3	5,1	6,2	6,4	4,1
Al/Ti (mol/mol)	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3
Cl/Ti (mol/mol)	nd	9,4	9,4	9,4	13,1	15,4	15,7	10,5
Morfología	Ninguna partícula rota	Partículas rotas	nd	Partículas rotas	Ninguna partícula rota	Ninguna partícula rota	Ninguna partícula rota	Ninguna partícula rota
Polimerización	*	*	*	**	**	**	**	**
Actividad	28,7	24,5	9,2	28,0	17,2	22,3	33,1	22,9
Polímero								
Catalizador								

(continuación)

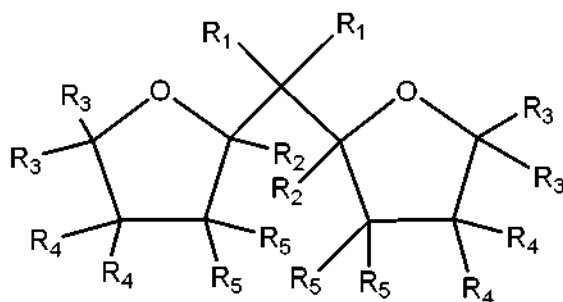
Ejemplo	CE1	CE2	CE3	CE4	IE1	IE2	IE3	IE4
Mw	123000	123000	121500	172000	261000	225000	213000	172000
MWD	7,2	7,3	10,2	7,9	3,8	3,6	3,7	4,2
Contenido de C ₄	7,1	6,8	10,3	6,5	4,8	5,8	5,0	5,6
Pf (°C)	123,9	123,6	123,3	121,7	121,6	121,2	121,0	121,5
* En las condiciones de copolimerización de ensayo: T = 85 °C, C ₂ = 5 % en moles, H ₂ /C ₂ = 40 mol/kmol, C ₄ /C ₂ = 770 mol/kmol, t = 1 h, Al/Ti = 15 mol/mol.								
**En las condiciones de copolimerización de ensayo: T = 85 °C, C ₂ = 5 % en moles, H ₂ /C ₂ = 20 mol/kmol, C ₄ /C ₂ = 970 mol/kmol, t = 1 h, Al/Ti = 15 mol/mol								
nd - no definido								

- 5 Como se puede observar a partir de los resultados, el peso molecular de los polímeros producidos mediante el método de la invención es mayor o al menos está en el mismo nivel que en los ejemplos comparativos y aún la actividad se mantiene en un buen nivel. Al mismo tiempo, la MWD es más estrecha, el contenido de comonómero es menor y la temperatura de fusión es menor que en los ejemplos comparativos. La morfología de los catalizadores de los ejemplos de la invención también es uniforme. En el ejemplo CE4, la actividad y Mw están en un buen nivel aunque, sin embargo, otras propiedades (MWD, contenido de C₄ y Pf) son desventajosamente mayores que en los ejemplos de la invención. Además, la morfología del catalizador no es en absoluto satisfactoria, lo que indica
- 10 posibles dificultades en la producción a gran escala.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de un componente de catalizador soportado sobre $MgCl_2$ sólido que comprende las etapas

- 5 a) proporcionar partículas de portador sólido de aducto $MgCl_2 \cdot mROH$;
 b) pretratar las partículas de portador sólido de la etapa a) con un compuesto de metal del Grupo 13;
 c) tratar las partículas de portador sólido pretratadas de la etapa b) con un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6;
 10 d) recuperar el componente de catalizador sólido;
 en el que las partículas de portador sólido se ponen en contacto con un compuesto orgánico interno de fórmula (I) o isómeros o mezclas del mismo antes de tratar las partículas de portador sólido en la etapa c)



(I)

15 y
 en el que en la fórmula (I)

20 R_1 a R_5 son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_8 lineal o ramificado, o un grupo alqueno C_3 - C_8 , o dos o más de R_1 a R_5 pueden formar un anillo, los dos anillos que contienen oxígeno están individualmente saturados o parcialmente insaturados o insaturados, y R en el aducto $MgCl_2 \cdot mROH$ es un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, y m es de 1 a 6.

25 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas de portador sólido se ponen en contacto con el compuesto orgánico interno de fórmula (I) o isómeros o mezclas del mismo antes de la etapa b) de pretratamiento.

30 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas de portador sólido se ponen en contacto con el compuesto orgánico interno de fórmula (I) o isómeros o mezclas del mismo simultáneamente con la etapa b) de pretratamiento o después de la etapa b) de pretratamiento pero antes de la etapa c) de tratamiento.

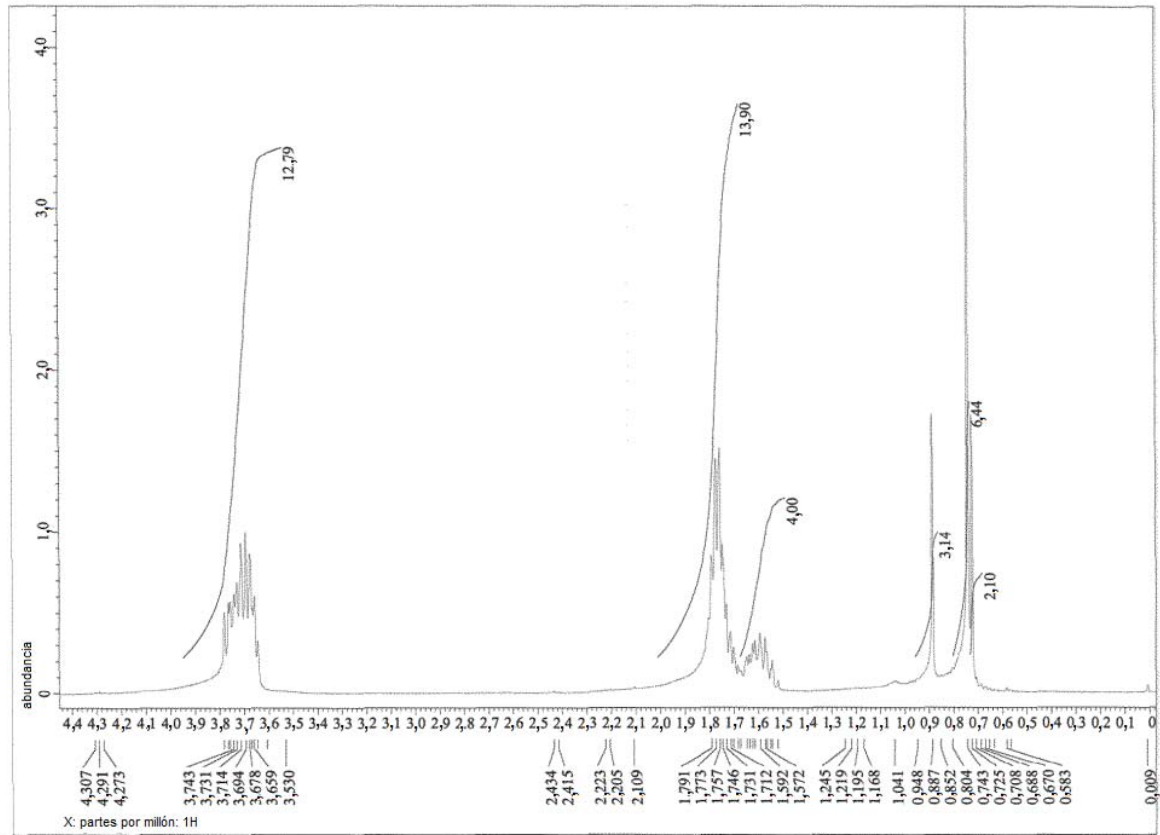
35 4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que en la fórmula (I) del compuesto orgánico interno los dos grupos R_1 son iguales y son grupos alquilo C_1 a C_4 lineales, o los dos grupos R_1 forman con el átomo de carbono al que están unidos un anillo con 3 a 7 átomos de C, preferentemente un anillo de ciclopentilo o ciclohexilo, R_2 a R_5 son iguales o diferentes y son preferentemente H o grupos alquilo C_1 a C_2 , o dos o más de los restos R_2 a R_5 pueden formar un anillo, formado preferentemente por los restos R_3 y R_4 y/o R_4 y R_5 .

40 5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que en la fórmula (I) del compuesto orgánico interno ambos R_1 son iguales y son grupos metilo o etilo, preferentemente grupos metilo y los restos R_2 a R_5 son iguales o diferentes y son H o grupos alquilo C_1 a C_2 y preferentemente como máximo dos de los restos R_2 a R_5 son metilo, los otros son H y más preferentemente R_2 a R_5 son todos H.

45 6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el compuesto orgánico interno es 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano, o 2,2-di-(2-furan)-propano, preferentemente es 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano.

50 7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el R en el aducto $MgCl_2 \cdot mROH$ es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de C, preferentemente de 1 a 4 átomos de C, y m es de 1 a 4, preferentemente m es de 2,7 a 3,3.

8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el compuesto de metal del Grupo 13 es un compuesto de aluminio de fórmula $\text{Al}(\text{alquilo})_x\text{X}_{3-x}$ (II), en la que cada alquilo es independientemente un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 8 átomos de C, más preferentemente de 1 a 6 átomos de C, X es halógeno, preferentemente cloro, y $1 < x \leq 3$.
- 5 9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el compuesto de metal del Grupo 13 se selecciona entre un grupo que comprende cloruros de dialquilaluminio y trialquilaluminio, preferentemente entre un grupo que comprende cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, y trietilaluminio o las mezclas de los mismos, lo más preferentemente el compuesto de aluminio es un compuesto de trialquilaluminio, en especial un compuesto de trietilaluminio.
- 10 10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que no se usa ningún compuesto de Mg en la preparación del catalizador distinto del aducto $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{ROH}$.
- 15 11. Un componente de catalizador soportado sobre MgCl_2 sólido preparado mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Un componente de catalizador soportado sobre MgCl_2 sólido de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el componente de catalizador sólido final tiene una proporción de Mg/Ti mol/mol de 1 a 10, preferentemente de 2 a 8, una proporción de Al/Ti mol/mol de 0,01 a 1, preferentemente de 0,1 a 0,5 y una proporción de Cl/Ti mol/mol de 5 a 20, preferentemente de 10 a 17.
- 20 13. Un catalizador que comprende el componente de catalizador soportado sobre MgCl_2 sólido de acuerdo con la reivindicación 11 o 12 y un cocatalizador de compuesto de metal del Grupo 13 y opcionalmente un aditivo externo.
- 25 14. Uso del componente de catalizador soportado sobre MgCl_2 sólido de la reivindicación 11 o 12 en la polimerización de etileno opcionalmente con comonómeros en un proceso de polimerización.
- 30 15. Un proceso para la producción de polímero de etileno en un proceso de polimerización que comprende la polimerización de etileno, opcionalmente con comonómeros seleccionados entre alfaolefinas $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, más preferentemente seleccionados entre alfaolefinas $\text{C}_4\text{-C}_{10}$, en presencia del catalizador de Ziegler-Natta de la reivindicación 13 en unas condiciones de polimerización en las que al menos una etapa de polimerización se lleva a cabo en un reactor de solución, suspensión o fase gaseosa o las combinaciones de los mismos.



16.

Figura 1

ES 2 759 324 T3

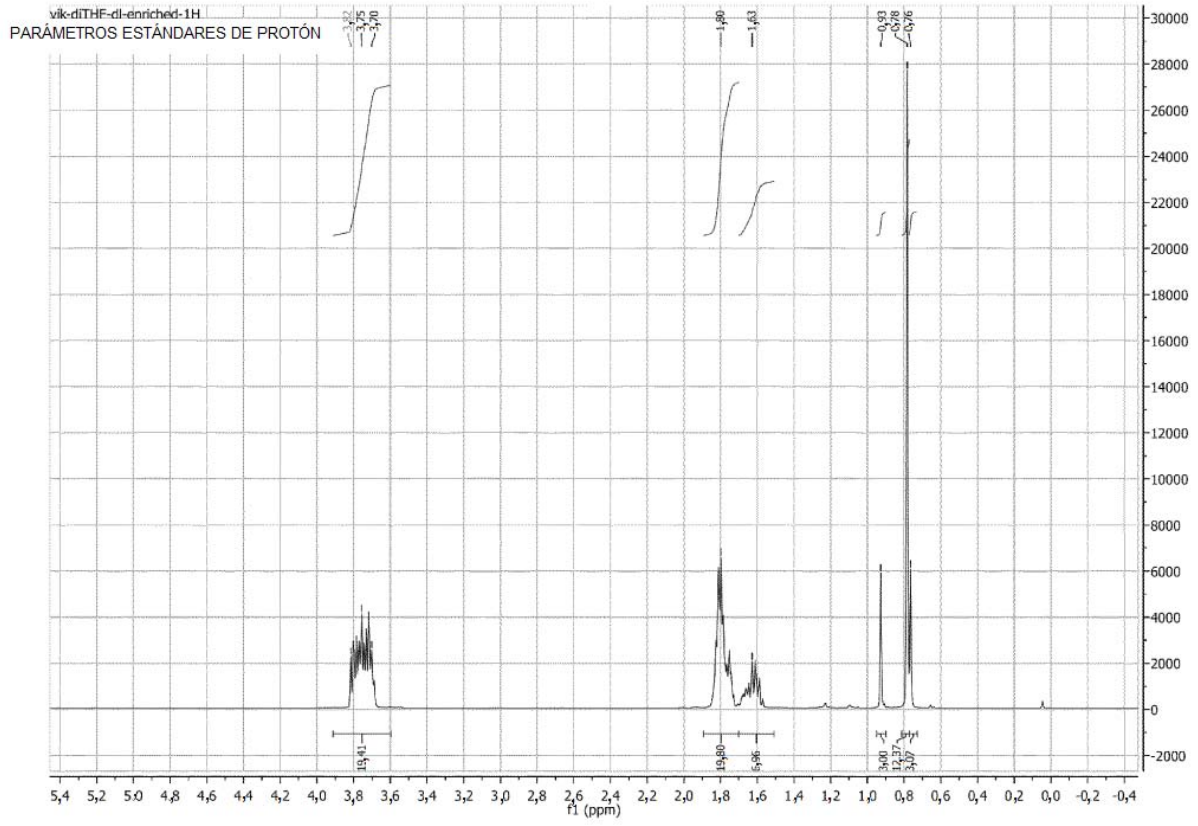


Figura 2

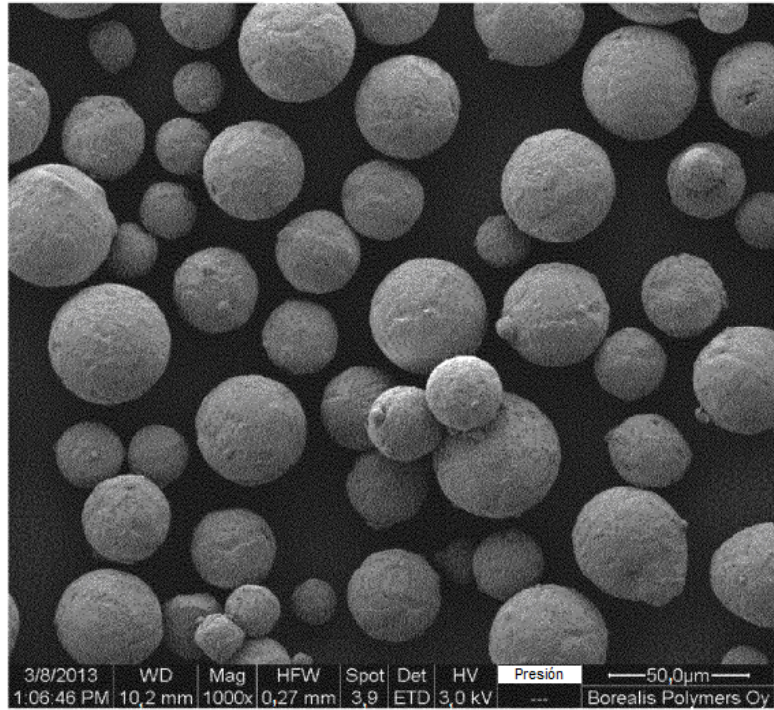


Figura 3

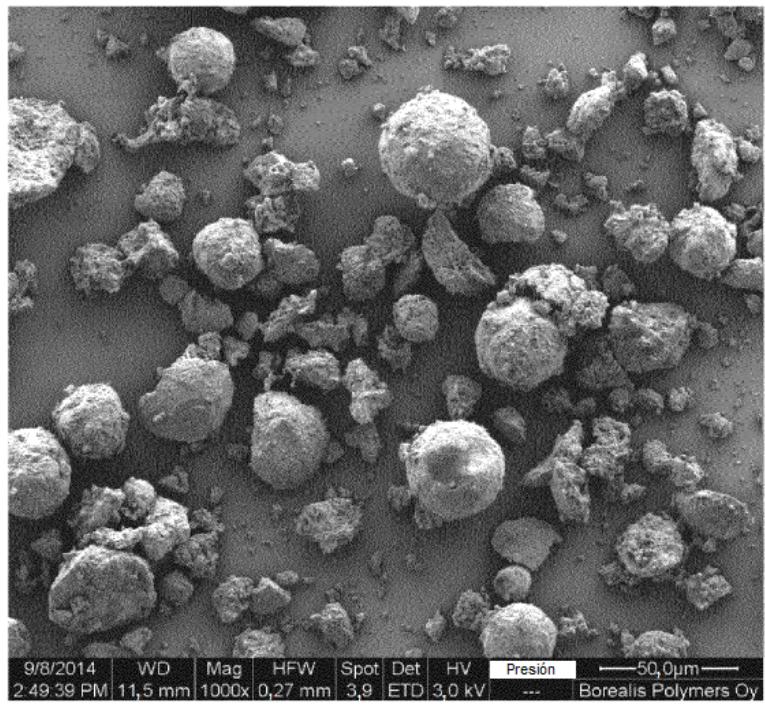


Figura 4

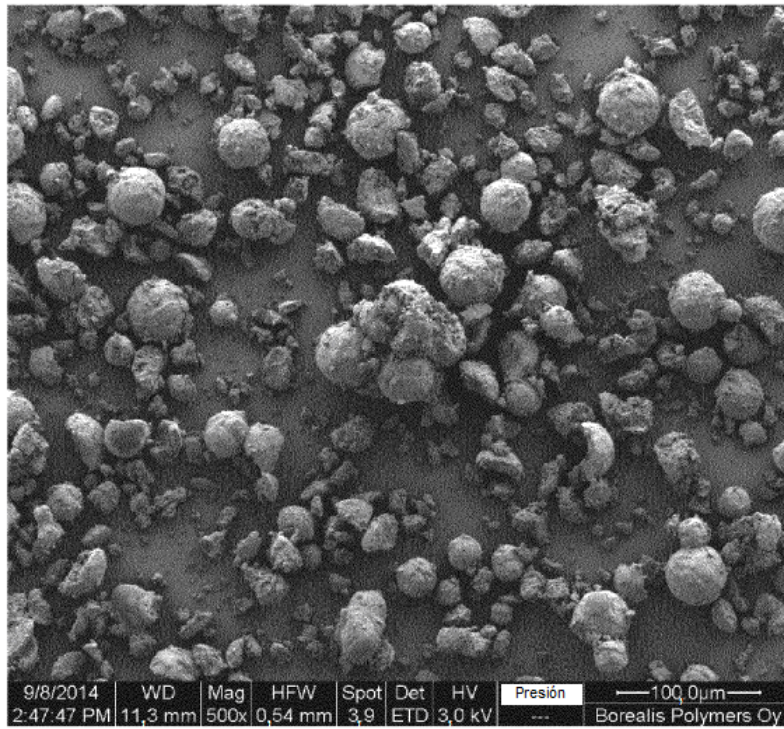


Figura 5

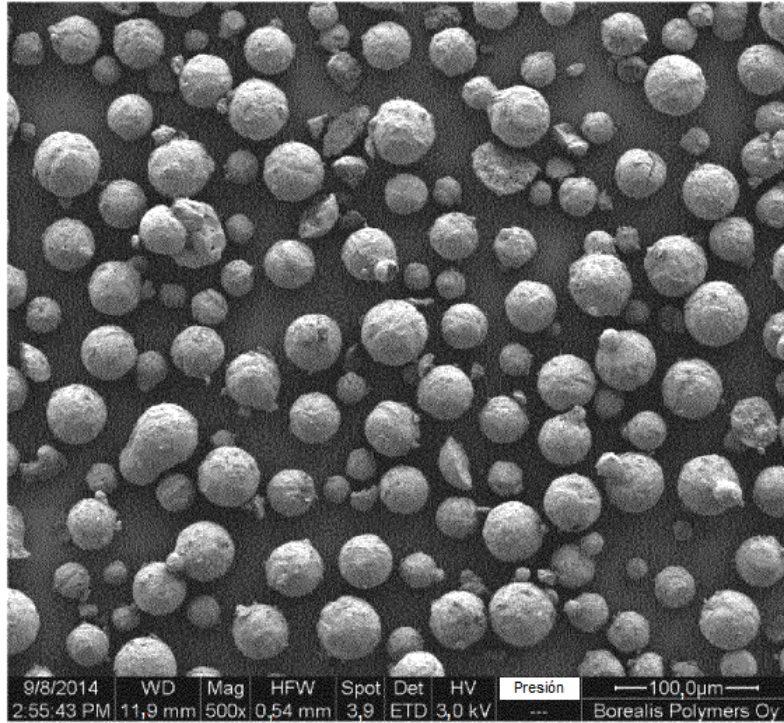


Figura 6

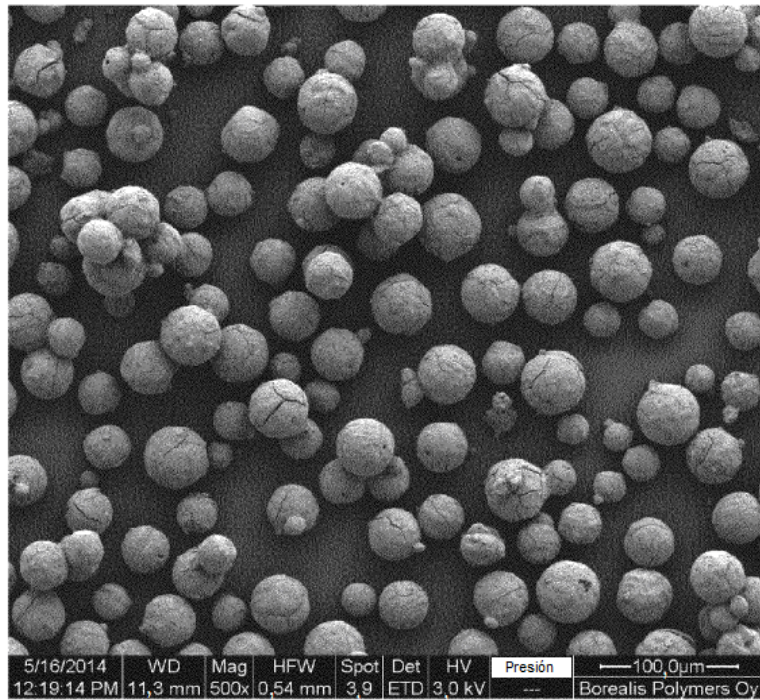


Figura 7

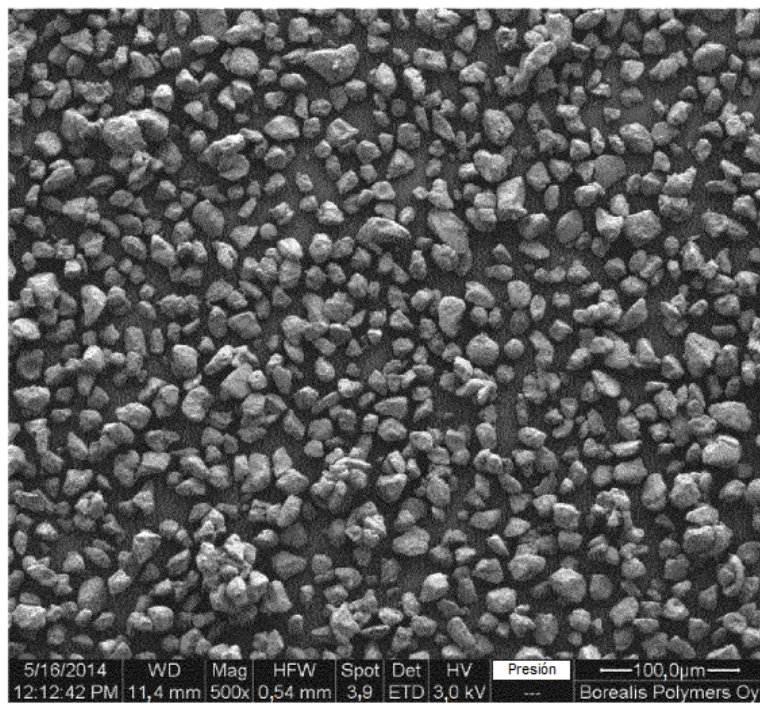


Figura 8

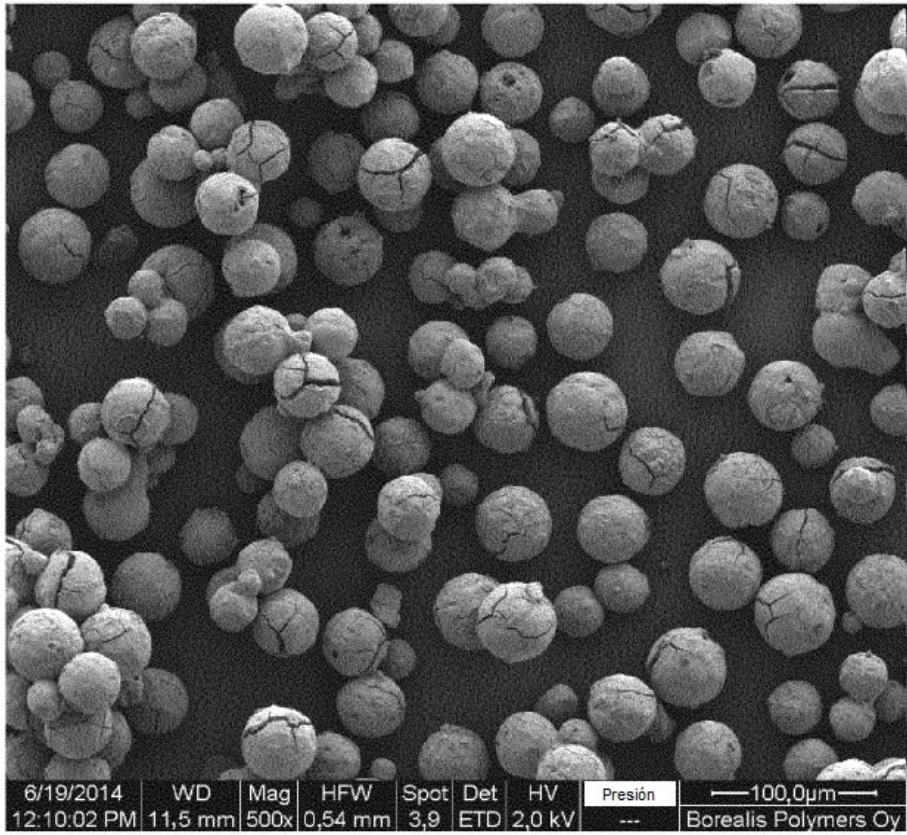


Figura 9