



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 145**

51 Int. Cl.:
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/656 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02793482 .7**
86 Fecha de presentación : **17.12.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1458773**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Método de polimerización y copolimerización de etileno.**

30 Prioridad: **26.12.2001 KR 10-2001-0085072**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **Samsung General Chemicals Co., Ltd.**
San 222-2, Dokgod-ri, Daesan-up, Seosan-shi
Chungcheongnam Province 356-870, KR

72 Inventor/es: **Yang, Chun-Byung;**
Lee, Yong-Bok;
Kim, Sang-Yull y
Kim, Won-Young

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Método de polimerización y copolimerización de etileno.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de polimerización y copolimerización de etileno mediante el uso de un catalizador de complejo sólido de titanio pre-activado, soportado sobre un soporte que contiene magnesio.

10 **Antecedentes de la invención**

Los catalizadores para la polimerización o copolimerización de etileno, que contienen magnesio, son conocidos por presentar una actividad catalítica muy elevada y proporcionar polímeros de alta densidad aparente, y son adecuados para la polimerización en fase líquida o en fase gaseosa. La polimerización en fase líquida de etileno es un procedimiento de polimerización realizado en un medio tal como etileno en bruto, isopentano o hexano. Las características importantes de los catalizadores respecto a la capacidad de procesado en este procedimiento son la actividad catalítica, la densidad aparente de los polímeros resultantes, la cantidad del material de bajo peso molecular fundido en el medio. La distribución de peso molecular de los polímeros depende de la característica del propio catalizador y del procedimiento de polimerización, y los polímeros que son producidos mediante el uso de catalizadores del tipo Ziegler-Natta en un solo reactor, en fase de suspensión espesa o en fase gaseosa, tienen una distribución de peso molecular generalmente estrecha. Debido a esta estructura molecular, la capacidad de procesado de los polímeros desciende y la resistencia a la tracción y la rigidez en estado fundido son limitadas, dando ello como resultado la distorsión, contracción de la forma y desvío del parísón durante el procesado. Además, es difícil la aplicación de estos polímeros en la producción de tubos o conductos a gran escala o de productos de moldeo por soplado grandes que requieren alta resistencia mecánica en estado fundido. Cuando se aumenta el peso molecular del polímero que se está produciendo, ello presenta la ventaja de aumentar la resistencia a la tracción al tiempo que disminuye la capacidad de procesado, de manera que durante el procesado surgen problemas tales como la formación de fisuras. Con el fin de solucionar los problemas, un método ideal consiste en aumentar el peso molecular al mismo tiempo que se amplía la distribución de peso molecular, puesto que así se puede obtener una excelente capacidad de procesado, al tiempo que se mantiene la resistencia a la tracción en valores elevados en términos de diseño de la estructura molecular.

Se han indicado muchos catalizadores a base de titanio que contienen magnesio para la polimerización de olefinas, así como métodos de producción de los mismos. Especialmente, se conocen muchos procedimientos que hacen uso de soluciones de magnesio para obtener catalizadores que pueden generar polímeros olefínicos de alta densidad aparente. Existe un medio de obtención de una solución de magnesio por reacción de compuestos de magnesio con donadores de electrones tales como alcoholes, aminas, éteres cíclicos o ácidos carboxílicos orgánicos, en presencia de un hidrocarburo disolvente. En relación con los casos del uso de alcoholes, los mismos se describen en las Patentes US Nos. 3.642.746, 4.336.360, 4.330.649 y 5.106.807. Por otro lado, son bien conocidos los métodos de producción de catalizadores que contienen magnesio por reacción de dicha solución de magnesio en fase líquida con un compuesto halogenado tal como tetracloruro de titanio. Además, se han realizado intentos para controlar la actividad en la polimerización o la distribución de peso molecular de los polímeros por la adición de compuestos de ésteres. Dichos catalizadores proporcionan una alta densidad aparente en los polímeros resultantes, pero todavía existe mucho que mejorar con respecto a sus actividades catalíticas o distribución de peso molecular de los polímeros. Además, se ha utilizado tetrahidrofurano, un éter cíclico, como disolvente para el compuesto de magnesio, como se describe en las Patentes US Nos. 4.477.639 y 4.518.706.

Igualmente, las Patentes US Nos. 4.847.227, 4.816.433, 4.829.037, 4.970.186 y 5.130.284 han informado sobre el uso de donadores de electrones tales como ftalato de dialquilo, cloruro de ftaloilo, etc, en la reacción con el compuesto de cloruro de titanio para la producción de catalizadores para la polimerización de olefinas con una superior actividad en la polimerización, los cuales son capaces de mejorar la densidad aparente de los polímeros resultantes.

La Patente US No. 5.459.116 describe un método de producción de un catalizador sólido de titanio mediante reacción-contacto de una solución de magnesio, que contiene un éster que tiene al menos un grupo hidroxilo como un donador de electrones, con un compuesto de titanio. Mediante este método, es posible obtener un catalizador de alta actividad en la polimerización, lo cual aporta una alta densidad aparente en los polímeros resultantes, pero existe todavía un margen para lograr más mejoras.

La Patente US No. 3.899.477 describe un catalizador preparado a partir de haluro de titanio, haluro de vanadio y compuestos de organoaluminio. Este catalizador se puede emplear para producir polímeros que tienen una amplia distribución de peso molecular mediante tratamiento del catalizador con sesquióxido de alquilaluminio y trialkilaluminio antes de la polimerización. Sin embargo, el estado de la técnica aquí expuesto presenta inconvenientes dado que el procedimiento de producción del catalizador es complicado y resulta difícil controlar las condiciones del proceso de polimerización debido a las diferencias existentes entre el titanio y el vanadio en cuanto a la reactividad con el hidrógeno, monómeros y comonómeros.

Como se ha expuesto anteriormente, es muy difícil producir polímeros con una amplia distribución de peso molecular mediante el uso de los catalizadores comunes del tipo Ziegler-Natta, manteniendo al mismo tiempo una alta actividad catalítica y una alta densidad aparente de los polímeros resultantes. Además, las técnicas convencionales pre-

sentan complicaciones en el procedimiento de preparación del catalizador y un control nada sencillo del procedimiento de polimerización. Por tanto, es necesario un método de control de la distribución de peso molecular del polímero con el fin de ampliar el uso del polímero de etileno y mejorar su capacidad de procesado y propiedades físicas.

5 Resumen de la invención

El objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método de producción de polímeros y copolímeros de etileno por medio de un catalizador de superior actividad catalítica, en donde dichos polímeros presentan una alta densidad aparente y una amplia distribución de peso molecular.

10

Descripción detallada de las modalidades preferidas

De acuerdo con el método de la presente invención, la polimerización y copolimerización de etileno se efectúa en presencia de un catalizador sólido de titanio preactivado y un compuesto organometálico del Grupo II o III de la Tabla Periódica. El catalizador sólido de titanio preactivado usado en la presente invención se prepara mediante el procedimiento que comprende las etapas de: (i) preparar una solución de magnesio mediante reacción-contacto de un compuesto de magnesio halogenado con alcohol; (ii) reaccionar la solución de magnesio preparada en la etapa (i) con un compuesto éster que tiene al menos un grupo hidroxilo y un compuesto de silicio que tiene al menos un grupo alcoxi; (iii) producir el catalizador sólido de titanio haciendo reaccionar la solución de magnesio preparada en la etapa (ii) con una mezcla de un compuesto de titanio y un compuesto de haloalcano; y (iv) preactivar el catalizador sólido de titanio con cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, isoprenilaluminio o mezclas de los mismos.

En la producción del catalizador sólido de titanio preactivado usado para la polimerización y copolimerización de etileno, el catalizador sólido de titanio obtenido en la etapa (iii) se puede hacer reaccionar con un compuesto de titanio una o más veces antes de ser preactivado en la etapa (iv).

Los tipos de compuestos de magnesio halogenados usados en la presente invención incluyen magnesios di-halogenados tales como cloruro de magnesio, yoduro de magnesio, fluoruro de magnesio y bromuro de magnesio; haluros de alquilmagnesio tales como haluro de metilmagnesio, haluro de etilmagnesio, haluro de propilmagnesio, haluro de butilmagnesio, haluro de isobutilmagnesio, haluro de hexilmagnesio y haluro de amilmagnesio; haluros de alcoxi-magnesio tales como haluro de metoximagnesio, haluro de etoximagnesio, haluro de isopropoximagnesio, haluro de butoximagnesio y haluro de octoximagnesio; y haluros de ariloximagnesio tales como haluro de fenoximagnesio y haluro de metilfenoximagnesio. Los compuestos de magnesio se pueden emplear de forma individual o en mezcla de dos o más de tales compuestos. Además, los compuestos de magnesio anteriores se pueden emplear eficazmente en forma de un compuesto de complejo con otras mitades.

Algunos de los compuestos indicados anteriormente pueden ser representados por una sola fórmula, pero otros pueden no ser representados así en función de los métodos de producción de los compuestos de magnesio. En estos últimos casos, los mismos pueden ser considerados generalmente como una mezcla de algunos de los compuestos indicados. Por ejemplo, se pueden emplear los siguientes compuestos en la presente invención: aquellos compuestos obtenidos por reacción de compuestos de magnesio con compuestos de polisiloxano, compuestos de silano que contienen halógeno, éster o alcohol; y aquellos compuestos obtenidos por reacción de magnesios metálicos con alcohol, fenol o éter en presencia de halosilano, pentacloruro de fósforo o cloruro de tionilo. Los compuestos de magnesio preferidos son los haluros de magnesio, en especial cloruro de magnesio o cloruro de alquilmagnesio que tiene un grupo alquilo preferentemente de 1-10 átomos de carbono, cloruros de alcoximagnesio que tienen un grupo alcoxi preferentemente de 1-10 átomos de carbono y cloruros de ariloximagnesio que tienen un grupo ariloxi de preferentemente 6-20 átomos de carbono, aproximadamente.

La solución de magnesio empleada en la presente invención se puede preparar como una solución mediante el uso de los referidos compuestos de magnesio y alcohol disolvente en presencia o ausencia de hidrocarburo disolvente. En cuanto a los tipos de hidrocarburos disolventes, los mismos incluyen hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, decano y queroseno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno y cimeno; e hidrocarburos halogenados tales como dicloropropano, dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloruro de carbono y clorobenceno.

Cuando el compuesto de magnesio halogenado se convierte a una solución de magnesio, preferentemente se emplea el alcohol en presencia de los referidos hidrocarburos. Los tipos de alcoholes incluyen aquellos que contienen alrededor de 1-20 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, octanol, decanol, dodecanol, alcohol octadecílico, alcohol bencílico, alcohol feniletílico, alcohol isopropilbencílico y alcohol cumílico, aunque son preferibles los alcoholes que contienen alrededor de 1-12 átomos de carbono. El tamaño medio del catalizador diana y su distribución de partículas pueden variar de acuerdo con los tipos y cantidades de alcoholes, los tipos de compuestos de magnesio y la relación de magnesio a alcohol. Para emplearse en la presente invención, la cantidad total de alcohol requerida para obtener la solución de magnesio es de al menos 0,5 moles por mol de compuesto de magnesio, con preferencia alrededor de 1-20 moles y más preferentemente alrededor de 2-10 moles por mol de compuesto de magnesio.

Durante la producción de la solución de magnesio, la reacción del compuesto de magnesio halogenado con el alcohol se efectúa preferentemente en presencia de un medio hidrocarbonado. La temperatura de reacción, aunque variable en función de los tipos y cantidades de alcohol, es de al menos -25°C aproximadamente, con preferencia de -10 a 200°C aproximadamente y más preferentemente de alrededor de 0-150°C. Es preferible efectuar la reacción durante un tiempo de 15 minutos a 5 horas aproximadamente, con preferencia durante alrededor de 30 minutos a 4 horas.

Entre los donadores de electrones usados en la preparación del catalizador de la presente invención, el compuesto éster que tiene al menos un grupo hidroxilo incluye un éster de ácido alifático insaturado que tiene al menos un grupo hidroxilo, tales como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y triacrilato de pentaeritritol; un monoéster o poliéster alifático que tiene al menos un grupo hidroxilo tales como acetato de 2-hidroxietilo, 3-hidroxibutilato de metilo, 3-hidroxibutilato de etilo, 2-hidroxiiisobutilato de metilo, 2-hidroxiiisobutilato de etilo, 3-hidroxi-2-metilpropionato de metilo, 3-hidroxipropionato de 2,2-dimetilo, 6-hidroxihexanoato de etilo, 2-hidroxiiisobutilato de t-butilo, 3-hidroxi-glutarato de dietilo, lactato de etilo, lactato de isopropilo, isobutilactato de butilo, lactato de isobutilo, mandelato de etilo, etiltartrato de dimetilo, tartrato de etilo, tartrato de dibutilo, citrato de dietilo, citrato de trietilo, 2-hidroxicaproato de etilo y bis-(hidroximetil)malonato de dietilo; un éster aromático que tiene al menos un grupo hidroxilo tales como benzoato de 2-hidroxietilo, salicilato de 2-hidroxietilo, 4-(hidroximetil)benzoato de metilo, 4-hidroxibenzoato de metilo, 3-hidroxibenzoato de etilo, salicilato de 4-metilo, salicilato de etilo, salicilato de fenilo, 4-hidroxibenzoato de propilo, 3-hidroxinaftanoato de fenilo, monobenzoato de monoetilenglicol, monobenzoato de dietilenglicol y monobenzoato de trietilenglicol; o un éster alicíclico que tiene al menos un grupo hidroxilo tal como hidroxibutilactona. La cantidad del compuesto éster que tiene al menos un grupo hidroxilo es de alrededor de 0,001-5 moles por mol de magnesio, preferentemente de alrededor de 0,01-2 moles por mol de magnesio.

Para el compuesto de silicio que tiene al menos un grupo alcoxi, que se puede emplear como otro donador de electrones en la producción de los catalizadores usados en la presente invención, es preferible el compuesto representado por la fórmula general $R_nSi(OR)_{4-n}$ (en donde "R" es un hidrocarburo que tiene alrededor de 1-12 átomos de carbono y "n" es un entero entre 1 y 3). En particular, se pueden emplear los siguientes compuestos: dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, difenildimetoxisilano, metilfenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, etiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltriethoxisilano, viniltriethoxisilano, butiltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, etiltriisopropoxisilano, viniltributoxisilano, silicato de etilo, silicato de butilo, metiltriariloxisilano. La cantidad del compuesto es con preferencia de alrededor de 0,05-3 moles por mol de magnesio, más preferentemente de alrededor de 0,1-2 moles por mol de magnesio.

Respecto a la temperatura de reacción-contacto de la solución líquida de compuesto de magnesio con un compuesto éster que tiene al menos un grupo hidroxilo y un compuesto de alcoxisilicona, es apropiada una temperatura de alrededor de 0-100°C, más preferentemente de alrededor de 10-70°C.

La solución de compuesto de magnesio así obtenida se hace reaccionar con una mezcla de compuesto de titanio líquido representado por la fórmula general $Ti(OR)_aX_{4-a}$ (en donde "R" es un grupo hidrocarburo, "X" es un átomo de halógeno, "a" es un entero entre 0 y 4) y un compuesto de haloalcano para cristalizar partículas catalíticas. El grupo hidrocarburo representado por R en la fórmula general es con preferencia un grupo alquilo que tiene alrededor de 1 a 10 átomos de carbono. Los compuestos de titanio que satisfacen la fórmula general $Ti(OR)_aX_{4-a}$ incluyen titanio 4-halogenado tal como $TiCl_4$, $TiBr_4$ y TiI_4 ; alcoxi titanio 3-halogenado tal como $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ y $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$; compuestos de alcoxitanio 2-halogenados tales como $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ y $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$; y tetraalcoxitanio tal como $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$ y $Ti(OC_4H_9)_4$. En la presente invención se puede emplear también una mezcla de los anteriores compuestos de titanio. Sin embargo, los compuestos de titanio preferidos son aquellos que contienen halógeno o, más preferentemente, tetracloruro de titanio.

El compuesto de haloalcano es un compuesto que contiene al menos un halógeno y con alrededor de 1 a 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Como ejemplos del compuesto de haloalcano se pueden citar: monoclorometano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, monocloroetano, 1,2-dicloroetano, monocloropropano, monoclorobutano, monocloro-sec-butano, monocloro-terc-butano, monoclorociclohexano, monobromometano, monobromopropano, monobromobutano o monoyodometano. El compuesto de haloalcano preferido es un compuesto de cloroalcano.

La cantidad adecuada de la mezcla de un compuesto de titanio y un compuesto de haloalqueno empleada en la recristalización de la solución de compuesto de magnesio es de alrededor de 0,1 a 200 moles por mol de compuestos de magnesio, con preferencia de alrededor de 0,1 a 100 moles, más preferentemente de alrededor de 0,2 a 80 moles por mol de compuestos de magnesio. La relación molar del compuesto de titanio al compuesto de haloalqueno en la mezcla es adecuadamente de alrededor de 0,05 a 0,95, más preferentemente de alrededor de 0,1 a 0,8. Cuando la solución del compuesto de magnesio se hace reaccionar con la mezcla de un compuesto de titanio y un compuesto de haloalqueno, la morfología y los tamaños de los constituyentes sólidos recristalizados resultantes varían en gran medida en función de las condiciones de reacción. Por tanto, la reacción de la solución de compuesto de magnesio con la mezcla de un compuesto de titanio y un compuesto de haloalcano deberá efectuarse a una temperatura suficientemente baja para dar lugar a la formación de constituyentes sólidos. Con preferencia, la reacción-contacto deberá efectuarse a una temperatura de alrededor de -70 a 70°C, más preferentemente a una temperatura de alrededor de -50 a 50°C. Después de la reacción-contacto, la temperatura de reacción se sube lentamente para que tenga lugar una reacción suficiente durante un tiempo de alrededor de 0,5 a 5 horas a una temperatura de alrededor de 50 a 150°C.

Las partículas de los catalizadores sólidos obtenidos mediante el procedimiento anterior se pueden reaccionar adicionalmente con los compuestos de titanio. Los compuestos de titanio usados en esta etapa son haluros de titanio o alcoxititanios halogenados con grupos funcionales alcoxi que tienen alrededor de 1 a 20 átomos de carbono. También se puede emplear la mezcla de estos compuestos, según sea necesario. Sin embargo, entre estos compuestos, los compuestos adecuados son haluros de titanio o compuestos de alcoxititanio halogenados que tienen un grupo funcional alcoxi con alrededor de 1 a 8 átomos de carbono y, más preferentemente, tetrahaluro de titanio.

El componente catalítico sólido de titanio obtenido por el procedimiento anterior se activa previamente mediante reacción-contacto con cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, isoprenilaluminio o mezclas de los mismos.

La cantidad de estos compuestos de aluminio orgánicos es con preferencia de alrededor de 0,05 a 50 moles por mol de titanio en el catalizador y, más preferentemente, de alrededor de 0,1 a 10 moles por mol de titanio. La reacción se efectúa preferentemente a una temperatura de alrededor de -50 a 50°C, más preferentemente de alrededor de -20 a 30°C. Después de la reacción-contacto, la temperatura de reacción se sube lentamente y la reacción se continúa durante alrededor de 0,5-7 horas a una temperatura de alrededor de 0 a 150°C.

El catalizador sólido de titanio usado en la presente invención puede ser prepolymerizado con etileno o una α -olefina antes de utilizarse en la reacción de polimerización. La prepolymerización se puede efectuar en presencia de un hidrocarburo disolvente tal como hexano a una temperatura suficientemente baja, bajo presión con etileno o α -olefina, y en presencia del catalizador anterior y de dicho compuesto orgánico de aluminio tal como trietilaluminio. La prepolymerización, al mantener la morfología de los catalizadores rodeando las partículas catalíticas con polímeros, es de utilidad en la producción de la morfología preferida en los polímeros durante el proceso de polimerización. La reacción en peso de polímeros a catalizadores después de la prepolymerización es de alrededor de 0,1:1 a 20:1.

El método de polimerización y copolymerización de etileno según la presente invención se efectúa empleando un sistema catalítico que comprende (a) el referido catalizador sólido de titanio que está preactivado; y (b) compuestos organometálicos de los Grupos II o III de la Tabla Periódica. En particular, el catalizador (a) se emplea convenientemente en la polimerización de etileno y también en la copolymerización de etileno y una α -olefina que tiene tres o más átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno o 1-hexeno.

El compuesto organometálico (b) empleado en la presente invención puede ser representado por la fórmula general MR_n en donde "M" representa un constituyente metálico del Grupo II o IIIA de la Tabla Periódica, tal como magnesio, calcio, zinc, boro, aluminio y galio, "R" representa un grupo alquilo con alrededor de 1 a 20 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, butilo, hexilo, octilo o decilo, y "n" representa la valencia atómica del constituyente metálico. Como los compuestos organometálicos más preferidos, se puede emplear un trietilaluminio que tiene un grupo alquilo con alrededor de 1 a 6 átomos de carbono, tal como trietilaluminio y triisobutilaluminio, o una mezcla de los mismos. Si es necesario, también se puede emplear un compuesto orgánico de aluminio que tiene uno o más grupos halógeno o hidruro, tales como dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio.

La reacción de polimerización se puede efectuar mediante polimerización en fase gaseosa, polimerización en masa en ausencia de un disolvente orgánico, o polimerización en suspensión en fase líquida en presencia de un disolvente orgánico. La polimerización se efectúa en ausencia de oxígeno, agua u otros compuestos que puedan actuar como veneno contra el catalizador. En el caso de la polimerización en suspensión en fase líquida, la concentración preferida del catalizador sólido de titanio (a) con respecto al sistema de reacción de polimerización es de alrededor de 0,001 a 5 mmol en términos de átomos de titanio del catalizador por litro de disolvente y, más preferentemente, de alrededor de 0,001 a 0,5 mmol. Como disolvente, se pueden emplear los siguientes compuestos o mezclas de los mismos: alcanos tales como pentano, hexano, heptano, n-octano, isooctano, ciclohexano, ciclohexano y metilciclohexano; compuestos alquilaromáticos tales como tolueno, xileno, etilbenceno, isopropilbenceno, etiltolueno, n-propilbenceno y dietilbenceno; compuestos aromáticos halogenados tales como clorobenceno, cloronaftaleno y orto-diclorobenceno. En el caso de la polimerización en fase gaseosa, la cantidad del catalizador sólido de titanio (a) es de alrededor de 0,001 a 5 mmol en términos de átomos de titanio del catalizador por litro del reactor de polimerización, con preferencia de alrededor de 0,001 a 1 mmol y más preferentemente de alrededor de 0,01 a 0,5 mmol. La concentración preferida del compuesto organometálico (b), calculada por el átomo organometálico, es de alrededor de 1 a 2.000 moles por mol de átomos de titanio del catalizador (a) y más preferentemente de alrededor de 5 a 500 moles.

Para lograr una alta velocidad de polimerización, la polimerización se efectúa a una temperatura suficientemente alta, independientemente de los tipos de proceso de polimerización. En general, es adecuada una temperatura de alrededor de 20 a 200°C, más preferentemente de alrededor de 20 a 95°C. La presión adecuada de los monómeros en el momento de la polimerización es de alrededor de 1 a 100 atmósferas, más preferentemente de alrededor de 2 a 50 atmósferas.

Los pesos moleculares de los polímeros resultantes de la presente invención vienen representados por el índice de fusión (ASTM D 1238), como es conocido en general en la técnica. El valor del índice de fusión llega a ser generalmente más grande a medida que disminuye el peso molecular. Además, la distribución de peso molecular de los polímeros se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC) empleando el método ya en general conocido en la técnica.

Los productos obtenidos mediante el uso del método de polimerización de la presente invención son polímeros sólidos de etileno o copolímeros de etileno y α -olefinas. A través del uso del método de la presente invención, se pueden obtener polímeros que tienen alta densidad aparente y alta fluidez en rendimientos suficientemente elevados y no es necesario separar los residuos de catalizador.

La presente invención será descrita con mayor detalle haciendo referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos. Los ejemplos son solo con fines ilustrativos y no han de ser considerados de modo alguno como limitativos de la invención a un ejemplo concreto.

Ejemplos y ejemplos comparativos

Ejemplo 1

Producción del catalizador

Se preparó un catalizador sólido de titanio por medio de las siguientes tres etapas:

(i) Preparación de la solución de magnesio

En un reactor de 1 litro, equipado con agitador mecánico y reemplazado con una atmósfera de nitrógeno, se colocaron 19 g de $MgCl_2$ y 400 ml de decano y se agitó a 700 rpm. Se añadieron luego 120 ml de 2-etilhexanol y la temperatura se elevó a 120°C y luego se dejó continuar la reacción durante 3 horas. La solución homogénea obtenida por la reacción se enfrió a temperatura ambiente (25°C).

(ii) Reacción-contacto de la solución de magnesio con un éster que contiene grupos hidroxilo y un compuesto de alcoxisilano

A la solución de magnesio, enfriada a temperatura ambiente, se añadieron 1,2 ml de metacrilato de 2-hidroxietilo y 12 ml de silicato de etilo y luego se dejó continuar la reacción durante 1 hora.

(iii) Tratamiento de la mezcla de compuesto de titanio y compuesto de haloalcano y reacción del compuesto de titanio

Después de establecer en 15°C la temperatura de la solución obtenida en la etapa (ii), se añadió gota a gota a la misma, durante 1 hora, una solución de una mezcla de 40 ml de tetracloruro de titanio y 40 ml de tetracloruro de metano. Terminada la adición gota a gota, se subió la temperatura del reactor a 70°C y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora. Finalizada la agitación, se separó el sobrenadante de la solución y la capa sólida restante se instiló de forma continua con 150 ml de decano y 150 ml de tetracloruro de titanio. Se subió entonces la temperatura a 90°C y se mantuvo en ese valor durante 2 horas. Después de la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente y se lavó por inyección de 400 ml de hexano hasta que se separó el resto del $TiCl_4$ sin reaccionar. El contenido en titanio del catalizador sólido así obtenido fue de 4,6%.

Preactivación

El catalizador sólido de titanio así obtenido se subdividió en 200 ml de suspensiones espesas de hexano, de manera que el contenido en titanio llegará a ser de 6 mmol/litro en términos del átomo de titanio. La temperatura de la suspensión espesa en hexano del catalizador sólido de titanio se hizo descender a 0°C y se inyectó lentamente con 3 ml de cloruro de dietilaluminio 1 M mientras se agitaba. Finalizada la inyección, la temperatura de la solución se subió a 20°C y se agitó a esa temperatura durante 5 horas para preactivar el catalizador. Después de 5 horas de agitación, la solución se mantuvo a -10°C.

Polimerización

Un reactor de alta presión y de 2 litros de capacidad se secó en un horno y se montó mientras estaba caliente. Con el fin de establecer una atmósfera de nitrógeno en el interior del reactor, se purgaron nitrógeno y vacío alternativamente tres veces en el reactor. Se inyectaron 1.000 ml de n-hexano en el reactor y se añadieron al mismo 1 mmol de triisobutilaluminio y 0,03 mmol de catalizador sólido en términos de átomos de titanio. Se inyectaron luego 1.000 ml de hidrógeno. La temperatura del reactor se subió a 80°C mientras se agitaba a 300 rpm y la presión de etileno se estableció en 80 psi y luego se dejó que la polimerización continuara durante 1 hora. Después de la polimerización, la temperatura del reactor se hizo descender hasta temperatura ambiente y se añadió una cantidad en exceso de solución etanólica a los polímeros resultantes. El polímero así producido se recogió por separación y se secó en un horno de vacío a 50°C durante al menos 6 horas, para obtener polietileno en forma de un polvo blanco.

Se calculó la actividad en la polimerización (kg de polietileno/g de catalizador) como la relación en peso de los polímeros (kg) producidos a la cantidad de catalizadores utilizados (g de catalizador). Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 1, junto con la densidad aparente (g/ml), el índice de fusión (g/10 min) y la distribución de peso molecular (M_w/M_n) de los polímeros.

ES 2 268 145 T3

Ejemplo 2

Se realizó la preactivación como en el ejemplo 1 excepto que se emplearon 3 ml de dicloruro de etilaluminio 1 M en lugar de 3 ml de cloruro de dietilaluminio 1 M en el proceso de preactivación. Las otras condiciones son las mismas que aquellas del ejemplo 1 y los resultados se ofrecen en la tabla 1.

Ejemplo 3

Se realizó la preactivación como en el ejemplo 1 excepto que se emplearon 3 ml de sesquicloruro de aluminio 1 M en lugar de 3 ml de cloruro de dietilaluminio 1 M en el proceso de preactivación. Las otras condiciones son las mismas que aquellas del ejemplo 1 y los resultados se ofrecen en la tabla 1.

Ejemplo 4

Se realizó la preactivación como en el ejemplo 1 excepto que se emplearon 3 ml de isoprenilaluminio 1 M en lugar de 3 ml de cloruro de dietilaluminio 1 M en el proceso de preactivación. Las otras condiciones son las mismas que aquellas del ejemplo 1 y los resultados se ofrecen en la tabla 1.

Ejemplo 5

Se realizó la preactivación como en el ejemplo 1 excepto que se emplearon 6 ml de sesquicloruro de etilaluminio 1 M en lugar de 3 ml de cloruro de dietilaluminio 1 M en el proceso de preactivación. Las otras condiciones son las mismas que aquellas del ejemplo 1 y los resultados se ofrecen en la tabla 1.

Ejemplo 6

Se realizó la preactivación como en el ejemplo 1 excepto que se emplearon 7,5 ml de sesquicloruro de etilaluminio 1 M en lugar de 3 ml de cloruro de dietilaluminio 1 M en el proceso de preactivación. Las otras condiciones son las mismas que aquellas del ejemplo 1 y los resultados se ofrecen en la tabla 1.

Ejemplo 7

Se realizó la preactivación como en el ejemplo 1 excepto que se emplearon 1,5 ml de dicloruro de dietilaluminio 1 M y 1,5 ml de sesquicloruro de etilaluminio 1 M en lugar de 3 ml de cloruro de dietilaluminio 1 M en el proceso de preactivación. Las otras condiciones son las mismas que aquellas del ejemplo 1 y los resultados se ofrecen en la tabla 1.

Ejemplo 8

Se realizó la preactivación como en el ejemplo 1 excepto que se emplearon 1,5 ml de isoprenilaluminio 1 M y 1,5 ml de sesquicloruro de etilaluminio 1 M en lugar de 3 ml de cloruro de dietilaluminio 1 M en el proceso de preactivación. Las otras condiciones son las mismas que aquellas del ejemplo 1 y los resultados se ofrecen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se realizó la polimerización como en el ejemplo 1 excepto que se utilizó el catalizador que no había sido preactivado. Las otras condiciones son las mismas que las del ejemplo 1 y los resultados se ofrecen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se realizó la polimerización como en el ejemplo 1 excepto que se utilizó el catalizador que no había sido preactivado y se empleó 1 mmol de trietilaluminio en lugar de 1 mmol de triisobutilaluminio en la polimerización. Las otras condiciones son las mismas que las del ejemplo 1 y los resultados se ofrecen en la tabla 1.

ES 2 268 145 T3

TABLA 1

5	Ejemplo	Actividad (kg PE/g de catalizador)	Densidad aparente (g/ml)	Indice de fusión (g/10 min)	Distribución peso molecular (Mw/Mn)
	1	5,6	0,39	2,7	8,3
	2	5,4	0,39	2,6	8,4
10	3	6,1	0,37	2,9	7,6
	4	6,2	0,38	2,4	8,9
15	5	6,1	0,38	2,6	7,9
	6	5,8	0,37	2,7	8,1
	7	6,3	0,38	2,2	8,4
20	8	6,3	0,39	2,6	8,6
	CE 1	5,8	0,23	2,4	7,2
25	CE 2	4,3	0,37	2,2	6,7

Aplicación industrial

30 Mediante el uso del método de la presente invención en la polimerización y copolimerización de etileno, es posible obtener polímeros y copolímeros de etileno que tienen una alta densidad aparente y una amplia distribución de peso molecular. Además, el catalizador presenta una alta actividad catalítica y el procedimiento de polimerización es simple.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Método de polimerización y copolimerización de etileno, realizado en presencia de un catalizador sólido de titanio preactivado y de un compuesto organometálico de un metal del Grupo II o III de la Tabla periódica, en donde el catalizador sólido de titanio preactivado se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

(i) preparar una solución de magnesio mediante reacción-contacto de un compuesto de magnesio halogenado con alcohol;

(ii) reaccionar la solución de magnesio preparada en la etapa (i) con un compuesto éster que tiene al menos un grupo hidroxilo y un compuesto de silicio que tiene al menos un grupo alcoxi;

(iii) producir el catalizador sólido de titanio haciendo reaccionar la solución de magnesio preparada en la etapa (ii) con una mezcla de un compuesto de titanio y un compuesto de haloalcano; y

(iv) preactivar el catalizador sólido de titanio con cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, isoprenilaluminio o mezclas de los mismos.

2. Método de polimerización y copolimerización de etileno según la reivindicación 1, en donde el catalizador sólido de titanio obtenido en la etapa (iii) se hace reaccionar con un compuesto de titanio una o más veces antes de ser preactivado en la etapa (iv).

3. Método de polimerización y copolimerización de etileno según la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto éster que tiene al menos un grupo hidroxilo es un éster de ácido alifático insaturado que tiene al menos un grupo hidroxilo, un monoéster o poliéster alifático que tiene al menos un grupo hidroxilo, un éster aromático que tiene al menos un grupo hidroxilo o un éster alicíclico que tiene al menos un grupo hidroxilo.

4. Método de polimerización y copolimerización de etileno según la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto de silicio que tiene al menos un grupo alcoxi viene representado por la fórmula general $R_nSi(OR)_{4-n}$ en donde "R" es un hidrocarburo que tiene alrededor de 1 a 12 átomos de carbono y "n" es un entero comprendido entre 1 y 3.

5. Método de polimerización y copolimerización de etileno según la reivindicación 4, en donde el compuesto de silicio que tiene al menos un grupo alcoxi se elige del grupo consistente en dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, difenildimetoxisilano, metilfenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, etiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltriethoxisilano, viniltriethoxisilano, butiltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, etiltriisopropoxisilano, viniltributoxisilano, silicato de etilo, silicato de butilo, metiltriarioloxisilano.

6. Método de polimerización y copolimerización de etileno según la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto de titanio viene representado por la fórmula general $Ti(OR)_aX_{4-a}$ en donde "R" representa un grupo hidrocarburo, "X" representa un átomo de halógeno y "a" representa un entero comprendido entre 0 y 4.

7. Método de polimerización y copolimerización de etileno según la reivindicación 6, en donde el compuesto de titanio es un titanio 4-halogenado tal como $TiCl_4$, $TiBr_4$ y TiI_4 ; alcoxi titanio 3-halogenado tal como $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ y $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$; compuestos de alcoxitanio 2-halogenados tales como $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ y $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$; y tetraalcoxitanio tal como $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$ y $Ti(OC_4H_9)_4$.

8. Método de polimerización y copolimerización de etileno según la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto de haloalcano es un compuesto que tiene al menos un átomo de halógeno y alrededor de 1 a 20 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos.

9. Método de polimerización y copolimerización de etileno según la reivindicación 8, en donde el compuesto de haloalcano es monoclorometano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, monocloroetano, 1,2-dicloroetano, monocloropropano, monoclorobutano, monocloro-sec-butano, monocloro-terc-butano, monoclorociclohexano, monobromometano, monobromopropano, monobromobutano o monoyodometano.

10. Método de polimerización y copolimerización de etileno según la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto organometálico de un metal del Grupo II o III de la Tabla Periódica viene representado por la fórmula general MR_n en donde "M" representa un metal del Grupo II o IIIA de la Tabla Periódica, "R" representa un grupo alquilo con alrededor de 1 a 20 átomos de carbono y "n" representa la valencia atómica del metal.

11. Método de polimerización y copolimerización de etileno según la reivindicación 10, en donde el metal es magnesio, calcio, zinc, boro, aluminio o galio y en donde el grupo alquilo es un grupo metilo, etilo, butilo, hexilo, octilo o decilo.