



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 453**

51 Int. Cl.:

C07F 7/00 (2006.01)

C07F 15/02 (2006.01)

C07F 7/22 (2006.01)

C07F 7/28 (2006.01)

C07F 9/00 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

B01J 21/10 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 31/12 (2006.01)

C08F 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00946916 .4**

86 Fecha de presentación : **29.06.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1232161**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.08.2002**

54 Título: **Complejos mixtos de alcóxido metálico y catalizadores de polimerización obtenidos a partir de ellos.**

30 Prioridad: **30.06.1999 US 141629 P**
14.09.1999 US 395917

73 Titular/es: **UNION CARBIDE CHEMICALS &
PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION**
39 Old Ridgebury Road
Danbury, Connecticut 06817-0001, US

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

72 Inventor/es: **Job, Robert, Charles**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 292 453 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

Complejos mixtos de alcóxido metálico y catalizadores de polimerización obtenidos a partir de ellos.

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a complejos mixtos de alcóxido metálico útiles como precursores para procatalizadores de polimerización que son finalmente útiles en la polimerización de α -olefinas. Los complejos precursores se pueden preparar haciendo reaccionar una mezcla de diversos alcóxidos y haluros metálicos para formar un complejo sólido. El complejo sólido se puede usar después para formar un procatalizador poniéndolo en contacto con un agente halogenante y opcionalmente con un dador de electrones. El procatalizador se puede convertir entonces en un catalizador de polimerización de olefinas poniéndolo en contacto con un cocatalizador y opcionalmente con un agente de control de la selectividad.

2. Descripción de la técnica relacionada

Los polímeros y copolímeros de α -olefinas inferiores, especialmente etileno, propileno y butileno, son de uso generalizado en todo el mundo. Estos productos poliméricos son relativamente baratos de fabricar, y exhiben una serie de propiedades comercialmente útiles. El uso más común de estos polímeros es en forma de sólidos altamente cristalinos. Durante el procedimiento de polimerización, ya sea mediante cubeta de líquido, fase gaseosa, fase de suspensión o cualquier otro procedimiento comúnmente utilizado, es beneficioso para las partículas poliméricas (y por consiguiente las partículas de catalizador) ser de una forma y tamaño satisfactorio. Como ejemplos: partículas más densas permiten mayores velocidades de producción a la hora; partículas esféricas permiten mayor densidad aparente del polímero; una distribución más estrecha del tamaño de partícula permite una mejor fluidificación de la fase gaseosa. Los catalizadores y partículas poliméricas demasiado pequeñas (llamados comúnmente finos) también son indeseables.

Cuando se polimeriza etileno, el procedimiento es menos complicado que con olefinas superiores en el sentido de que el tipo de producto no está muy influido por la manera en que las moléculas de etileno se añaden a la cadena polimérica en crecimiento durante la polimerización. El producto polimérico de etileno no existe generalmente en formas estereoisoméricas. Los catalizadores más sencillos que se necesitan para llevar a cabo esta polimerización, se pueden obtener normalmente por cloración directa de un precursor de catalizador. Si la forma de la partícula catalizadora, y por tanto la forma de la partícula polimérica resultante, es de importancia, el precursor de catalizador debe ser suficientemente fuerte para que pueda resistir los rigores de esta etapa de cloración.

Cuando se polimeriza propileno, sin embargo, la presencia de grupos metilo colgantes en la cadena polimérica proporciona una posibilidad de varios tipos de producto, dependiendo de la regularidad estérica con que las moléculas de propileno se añaden a la cadena en crecimiento. Muchos si no la mayoría del polipropileno comercial, es resultado de la adición estereoregular de moléculas de propileno de una forma cabeza-a-cola regular. La forma de polímero que tiene una proporción sustancial de adición aleatoria de unidades de propileno se denomina atáctica, y esta forma amorfa es menos deseable. Si se presenta en una proporción significativa, el polímero atáctico se debe eliminar a través de un procedimiento de extracción para proporcionar un material cristalino más deseable.

Estos polímeros se forman típicamente usando un catalizador de polimerización. La actividad del catalizador es significativa en el sentido de que cuanto más polímero se produce por unidad de peso de catalizador, mejor. Los primitivos catalizadores de titanio, cromo o vanadio, eran de baja actividad, y el producto contenía una proporción significativa de residuos catalíticos. Estos residuos tenían que eliminarse en un esfuerzo por obtener propiedades comercialmente satisfactorias.

Los catalizadores de polimerización de olefinas basados en titanio más recientes son estereoreguladores y tienen suficiente actividad para evitar la extracción y la descarbonización. Estos catalizadores de alta actividad se preparan por regla general por medio de cloración de un precursor que contiene magnesio, en presencia de un compuesto dador de electrones, para formar un procatalizador sólido que contiene normalmente magnesio, titanio y restos haluro, y comprende adicionalmente un cocatalizador (normalmente un compuesto de organoaluminio) y un agente de control de selectividad opcional (SCA, por sus siglas en inglés) para la polimerización de propileno. El complejo que contiene magnesio se denomina por regla general "precursor", el compuesto sólido que contiene titanio se denomina por regla general "procatalizador", el compuesto de organoaluminio, esté o no complejo, se denomina normalmente "cocatalizador", y el tercer componente dador externo de electrones, se use separadamente o parcial o totalmente complejo con el compuesto de organoaluminio, se denomina "agente de control de selectividad". En toda esta descripción, estos términos se usarán de acuerdo con las designaciones mencionadas anteriormente. Como se ha indicado anteriormente, si la forma de la partícula catalítica, y así la forma de la partícula polimérica resultante, es de importancia, el precursor catalítico debe ser suficientemente fuerte para que pueda resistir los rigores de esta etapa de cloración.

Se conocen en la técnica muchas combinaciones de procatalizadores, cocatalizadores y agentes de control de selectividad para producir catalizadores activos. A través de una considerable experiencia, sin embargo, ciertos materiales son de mayor interés que otros. Por ejemplo, existe una importante investigación en el área de los procatalizadores

ES 2 292 453 T3

que contienen por regla general alguna combinación química de magnesio, tetracloruro de titanio y un dador interno de electrones. Estos dadores internos de electrones normalmente son compuestos que contienen oxígeno tales como tetrahidrofurano y ésteres aromáticos tales como benzoato de etilo o p-toluato de etilo. Cocatalizadores convencionales incluyen un trialkilaluminio tal como trietilaluminio o triisobutilaluminio, que está a menudo complejoado con una parte del agente de control de selectividad (o dador externo de electrones), que también es por regla general un éster aromático o un organosilano. Aunque variaciones en cualquiera de estos componentes catalíticos influirán en el rendimiento del catalizador resultante, el componente que parece ofrecer la mayor oportunidad de modificación para producir mayor actividad catalítica es el procatalizador.

La bibliografía está plagada de descripciones relacionadas con los diversos métodos conocidos para preparar procatalizadores. Por ejemplo, Kioka, *et al.*, patente de EE.UU. n° 4.330.649, describe un componente sólido catalítico (procatalizador) que se prepara calentando un compuesto soluble de magnesio tal como cloruro de magnesio con un alcohol superior en presencia de un éster para producir una disolución. Esta disolución contiene un "precursor" del procatalizador, que se añade después a tetracloruro de titanio y a un dador de electrones (interno) para formar el procatalizador. Una serie de patentes de Estados Unidos expedidas a Robert C. Job (y Robert C. Job, *et al.*), describen diversos mecanismos para preparar compuestos que contienen magnesio, que contienen titanio que son útiles como precursores para la producción de procatalizadores que son útiles finalmente en la preparación de catalizadores para la polimerización de α -olefinas. Por ejemplo, las patentes de los EE.UU. n°s 5.034.361; 5.082.907; 5.151.399; 5.229.342; 5.106.806; 5.146.028; 5.066.737; 5.122.494, 5.124.298 y 5.077.357, describen diversos precursores de procatalizador. La patente de EE.UU. n° 5.034.361 describe la solubilización de un alcóxido de magnesio en un disolvente de alcohol por interacción del compuesto de alcóxido de magnesio y ciertos productos ácidos. Este alcóxido de magnesio se puede entonces usar o bien directamente como un precursor de un catalizador que contiene magnesio, o se puede hacer reaccionar con diversos compuestos de titanio para producir un precursor de catalizadores que contienen titanio y magnesio.

Las patentes de EE.UU. n°s 5.082.907; 5.151.399; 5.229.342; 5.106.806; 5.146.028; 5.066.737; 5.122.494, 5.124.298 y 5.077.357, describen diversos precursores de catalizadores que contienen magnesio y titanio, algunos de los cuales se preparan usando el alcóxido de magnesio mencionado anteriormente como un producto de partida. Estos precursores no son catalizadores activos de polimerización, y no contienen cantidades eficaces de dadores de electrones. Más bien, los precursores se usan como materiales de partida en una conversión posterior a un procatalizador activo. Los procatalizadores que contienen magnesio y titanio se forman clorando del precursor que contiene magnesio y titanio con un haluro de titanio tetravalente, un hidrocarburo opcional y un dador de electrones opcional. El procatalizador sólido resultante se separa entonces de la suspensión de reacción (mediante, por ejemplo, filtración, precipitación o cristalización). Estos procatalizadores se convierten después en catalizadores de polimerización mediante reacción con, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio y un agente de control de selectividad.

En concreto, el documento US-A-5077357 describe un precursor de un procatalizador de polimerización de olefinas preparado poniendo en contacto un alcóxido de magnesio, un tetraalcóxido de titanio, un haluro tetravalente de titanio, un compuesto fenólico y un alcohol. Después de eliminar el alcohol, el precursor sólido se pone en contacto con un haluro tetravalente de titanio, un halohidrocarburo y un dador de electrones para formar un procatalizador que posteriormente se pone en contacto con un cocatalizador de organoaluminio y un agente de control de selectividad para formar el catalizador de polimerización de olefinas. La reacción preferida para la preparación del precursor se representa mediante la fórmula general



en la que y es mayor de 0,1 pero menor de 0,8, preferentemente mayor de 0,3 pero menor de 0,5; $(x+y)$ es mayor de 0,2 pero menor de 3, preferentemente mayor de 0,5 pero menor de 2; z es mayor de 0,05 pero menor de 3, preferentemente mayor de 0,1 pero menor de 2; y n es mayor de 0,5 pero menor de 9, preferentemente mayor de 2 pero menor de 5. En las preparaciones de precursor ejemplificadas, la relación molar Mg:Ti proporcionada por los alcóxidos es 4,5 (Ejemplo 1) o 4,3 (Ejemplo 2) y la relación molar total Mg:Ti es 2,73 y 2,71 respectivamente.

El documento US-A-3042626 describe la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas mezclando conjuntamente en un diluyente hidrocarbonado un haluro de un metal de transición del Grupo Ib, un compuesto organometálico de fórmula MR_n (en la que M es un metal alcalino o alcalinotérreo o aluminio, R es un hidrocarburo y n es el número de enlaces entre el metal y el hidrocarburo), y un haluro metálico de un metal del Grupo IIIa, IVa, Va o VIII.

El documento GB-A-2087907 describe, como un cocatalizador de polimerización de olefinas, un compuesto intermetálico activado por haluro que comprende el producto de reacción de un alcóxido polimérico de un óxido de un metal de transición y reducir el metal con mayor potencial de oxidación que el metal de transición. El alcóxido polimérico de un óxido de un metal de transición se prepara haciendo reaccionar un alcóxido de un metal de transición con una sal metálica hidratada.

El documento EP-A-0043473 la preparación de un producto sólido haciendo reaccionar el producto de la reacción de un compuesto que contiene titanio, magnesio y halógeno, y al menos un compuesto seleccionado de tetraalcóxido de circonio, tetrahaluro de circonio y tetraalcóxido de titanio, con un compuesto de haluro de organoaluminio de fórmula general:

ES 2 292 453 T3

$\text{AlR}'_n\text{X}'_{3-n}$ (en la que R' es un grupo alquilo, X' es un átomo de halógeno, y $0 < n < 3$) o un compuesto de titanio que contiene halógeno de fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^2)_m\text{X}^2_{4-m}$ (en la que R^2 es un grupo alquilo, X^2 es un átomo de halógeno, y $0 \leq m < 4$).

5 El documento US-A-4892914 describe la preparación de un catalizador de Ziegler-Natta soportado mediante la adición de derivados de tetrakis(dialquilamida o diarilamida) de titanio, y un agente reductor que contiene un metal tal como dicloruro de etilaluminio a un producto de soporte adecuado tal como cloruro de magnesio.

10 El documento EP-A-0474249 describe la preparación de un complejo de alcóxido metálico mixto poniendo en contacto una suspensión de una sílice activada en una disolución etanólica de cloruro de magnesio con un alcóxido o haloalcóxido de titanio y un haluro de silicio. Después de la eliminación del etanol, se hace reaccionar el complejo sólido con un cloruro de alquilaluminio para proporcionar el catalizador para la (co)polimerización de etileno.

15 El documento US A-5320994 describe la preparación de un catalizador de polimerización que comprende reducir un compuesto de titanio (IV) en un alfa, omega-dihaloalcano usando un exceso molar de al menos un compuesto de organoaluminio halogenado en ausencia de un éter, y después, en una segunda etapa, añadir una mezcla de reacción de un compuesto capaz de formar un haluro de magnesio *in-situ*, sin reducción adicional del compuesto de titanio obtenido en la primera etapa. El compuesto de titanio (IV) a reducir tiene ventajosamente la fórmula general $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$ (en la que X es un halógeno, R es un alquilo C_{1-10} y $0 < n < 4$). El catalizador contiene al menos un compuesto de titanio, al menos un compuesto halogenado de organoaluminio y al menos un compuesto inorgánico de magnesio en suspensión en al menos un alfa, omega-dihaloalcano; el compuesto de titanio es básicamente un compuesto de titanio (III), en el que el contenido total de titanio (II) y titanio (IV) es menor o igual a 15% del contenido total de titanio. También puede contener al menos un compuesto de vanadio, un disolvente inerte, al menos una alfa-olefina parcialmente polimerizada y al menos un activador organometálico.

25 Aunque estos procatalizadores que contienen magnesio y titanio son muy eficaces en la producción de olefinas, no son tan eficaces en la producción de poliolefinas con propiedades poco convencionales. Por ejemplo, estos procatalizadores de Ziegler-Natta tradicionales no se usan por regla general, junto con otros catalizadores (es decir, metalocenos), para hacer polímeros que tienen una distribución bimodal de peso molecular. Además, los procatalizadores que contienen magnesio y titanio que se conocen en la técnica no están preparados para tener tasas de deterioro del catalizador específicamente confeccionadas, lo que es un atributo útil para asegurar la composición homogénea del producto en un intervalo de tiempos de residencia en el reactor, y es un atributo útil cuando el catalizador se usa en métodos de reactor consecutivos. Además, estos procatalizadores son sensibles a comonómeros extraños, o poco convencionales, tales como los dienos, y por regla general pierden una parte considerable de su actividad en presencia de tales comonómeros.

Compendio de la invención

40 Existe una necesidad de desarrollar un precursor de catalizador que se pueda convertir en un catalizador de polimerización de olefinas capaz de producir polímeros con alto rendimiento, baja cantidad de finos, mejor tamaño promedio de partícula y mayor densidad volumétrica. También existe una necesidad de proporcionar un método para hacer un procatalizador básicamente esférico que tenga velocidades controladas de deterioro del catalizador, y un método para hacer un procatalizador básicamente esférico capaz de hacer partículas poliméricas a medida que tengan distribuciones de peso molecular deseadas (estrechas, anchas, distintas, etc.). Además, existe una necesidad de desarrollar un precursor que se pueda convertir en un catalizador de polimerización que no se envenene seriamente por comonómeros de olefinas extraños, que tenga una actividad excelente. Existe también una necesidad de desarrollar un precursor y un método para hacer un precursor que no padezca cualquiera de las desventajas mencionadas anteriormente.

50 Conforme a estas y otras características de la invención, se proporciona un método para preparar un complejo de alcóxido metálico mixto precursor que contiene, como la parte metálica mixta, $(\text{M1M2})_x(\text{T1T2})_y$ en la que M1 y M2 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de uno o más metales, en el estado de oxidación +2, seleccionados de Mg, Ca, Mn, Cu, Co, y Zn, T1 y T2 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de uno o más metales, en los estados de oxidación +3, +4 o +5, seleccionados de Ti^{+3} , Ti^{+4} , Zr, V^{+4} , V^{+5} , Sm, Fe, Sn, Ni, Rh, Co, Cr, Mo, W y Hf y en la que la relación molar de x/y es de 2,5 a 3,75, en la que T1 y T2 son diferentes y si M1 y M2 son ambos Mg, entonces T1 y T2 no se eligen ambos de Zr y Ti^{+4} . El precursor tiene también, complejoado con la parte metálica mixta, al menos un grupo alcóxido y un grupo cloruro. El método comprende poner en contacto, en un diluyente inerte, uno o más alcóxidos metálicos M1 y M2 con uno o más alcóxidos metálicos T1 y T2; y un haluro seleccionado de TiCl_3 , TiCl_4 , VCl_4 , FeCl_3 , SnCl_4 , HfCl_4 , MnCl_2 , MgCl_2 , y SmCl_3 para formar un complejo precursor sólido, y después separar el complejo sólido de la mezcla. Según este método, se usa preferentemente un agente de separación y, opcionalmente, se puede usar un alcohol alifático para formar el complejo de precursor sólido.

65 Un procatalizador se prepara haciendo reaccionar el precursor anterior con un agente halogenante apropiado, y dador de electrones opcional, donde el procatalizador, cuando se convierte en un catalizador y se usa para polimerizar al menos una olefina, presenta una mejora de la actividad catalítica y proporciona polímeros que tienen una amplia distribución de peso molecular, excelentes densidad aparente, índice de fusión, índice de flujo y relación de flujo en fusión. Además, el catalizador tiene una velocidad de deterioro controlada.

ES 2 292 453 T3

Un procatalizador de polimerización de olefinas de actividad elevada comprende: (i) el precursor del procatalizador que comprende la parte metálica mixta como se describió anteriormente; (ii) un dador de electrones; (iii) un haluro de titanio tetravalente; y (iv) opcionalmente, un hidrocarburo. Adicionalmente, un catalizador de polimerización de olefinas de actividad elevada comprende: (i) el procatalizador descrito anteriormente; (ii) un cocatalizador de organoaluminio; y (iii) un agente de control de la selectividad opcional. Homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. de olefinas, se pueden preparar poniendo en contacto un monómero o monómeros de olefina con el catalizador de polimerización de olefinas de actividad elevada descrito anteriormente.

Estas y otras características de la presente invención serán rápidamente evidentes para los expertos en la técnica al leer la descripción detallada que sigue.

Descripción de realizaciones preferidas

En toda esta descripción, la expresión "agente de separación" significa una especie que es capaz de ayudar en la separación de un alcóxido de magnesio polimérico. Específicamente, los agentes de separación incluyen: (i) las especies que, en gran exceso, son capaces de disolver alcóxidos de magnesio; (ii) aniones grandes; y (iii) los que evitan que los alcóxidos de magnesio polimericen.

En toda esta descripción el término "precursor" y la expresión "precursor de procatalizador" significan un producto sólido que contiene una mezcla de metales M1, M2, T1, y T2, (teniendo presente que cada M1, M2, T1, y T2 pueden comprender más de un metal), pero no contienen un dador de electrones, y que se pueden convertir en un "procatalizador" (definido a continuación) poniéndolo en contacto con un agente halogenante tal como un haluro de alquilaluminio o un haluro de titanio tetravalente, preferentemente TiCl_4 , y opcionalmente un dador de electrones. En toda esta descripción, el término "procatalizador" significa un producto sólido que es un componente activo del catalizador, y que puede convertirse en un catalizador de polimerización poniéndolo en contacto con un compuesto de organoaluminio, preferentemente trietilaluminio (TEAL) y aluminoxano, y un dador externo opcional o agente de control de la selectividad.

La presente invención se refiere a la preparación de un precursor de un complejo de alcóxido metálico mixto que contiene, como parte metálica mixta, $(\text{M1M2})_x(\text{T1T2})_y$, en la que M1 y M2 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de uno o más metales específicos que tienen un estado de oxidación +2, T1 y T2 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de uno o más metales específicos que tienen estados de oxidación +3, +4 y +5, y en la que la relación molar de x/y es de 2,5 a 3,75, en la que T1 y T2 son diferentes y si T1 y T2 son ambos Mg, entonces T1 y T2 no se eligen ambos de Zr y Ti^{+4} . El precursor tiene también, complejoado con la parte metálica mixta, al menos un grupo alcóxido y un grupo cloruro.

M1 y M2 son uno o más metales seleccionados de Mg, Ca, Mn, Cu, Co y Zn, y mezclas de los mismos, y más preferentemente M1 y M2 se seleccionan de Mg, Mn, y Co. Lo más preferentemente, M1 y M2 son iguales y son Mg. T1 y T2 son uno o más metales seleccionados de Ti^{+3} , Ti^{+4} , Zr, V^{+4} , V^{+5} , Sm, Fe, Sn, Ni, Rh, Co, Cr, Mo, W y Hf, y mezclas de los mismos, más preferentemente T1 y T2 se seleccionan de Ti y Zr. Además, la mezcla de T1 y T2 no es preferentemente una mezcla de titanio y zirconio.

La relación molar de los metales M1 y M2 respecto a los metales T1 y T2, (es decir, la relación de x/y) está dentro del intervalo de 2,5 a 3,75, más preferentemente dentro del intervalo de 2,7 a 3,5 y lo más preferentemente, la relación molar es 3. Los grupos alcóxido y los grupos haluro se complejan con la parte metálica mixta para formar el precursor del alcóxido metálico mixto de la presente invención.

El precursor de alcóxido metálico mixto se prepara poniendo en contacto, en un diluyente inerte, una mezcla de alcóxidos metálicos de M1 y M2 con una mezcla de alcóxidos metálicos de T1 y T2 y un haluro seleccionado de TiCl_3 , TiCl_4 , VCl_4 , FeCl_3 , SnCl_4 , HfCl_4 , MnCl_2 , MgCl_2 , y SmCl_3 para formar un complejo precursor sólido, y separando después el complejo sólido de la mezcla. Según este método, se usa preferentemente un agente de separación y, opcionalmente, se puede usar un alcohol alifático para formar el complejo sólido de precursor. El cloruro es preferentemente TiCl_4 .

Un método especialmente preferido de hacer el precursor de alcóxido metálico mixto de la invención se muestra en la tabla a continuación.

$\{a\text{M1 (OR)}_2 + b\text{M1Cl}_2 + c\text{M1XpYq} + i\text{M2 (OR)}_2 + j\text{M2Cl}_2 + k\text{M2XpYq}\}$	$a + b + c + i + j + k = 3; p + q = 2;$ R, R', R" = alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o mezclas de los mismos;
---	--

+	X = haluro o alcóxido; M1, M2 son iones metálicos +2 Y = haluro o alcóxido o anión de separación
{dT1(OR') ₄ + eT1Cl ₄ + fT1Z ₄ IT2(OR') ₄ + mT2Cl ₄ + nT2Z ₄ } +	0,4 < d + e + f < 2; T1, T2 son iones metálicos +3, +4 o +5; se prefiere 0,8 < d + e + f + l + m + n < 1,2; Z = haluro, alcóxido, amida o mezcla;
gAgente de separación +	0 < g < 2; Si Y es separador entonces 0 < g + cq + kq < 2; se prefiere 0,1 < g < 0,4;
hR"OH	R"OH es un alcohol o una mezcla de más de un alcohol; y 0,5 < h < 8.

25
30
35
Cualquier agente de separación que sea capaz de realizar las funciones descritas anteriormente puede se puede usar en la presente invención. Los agentes de separación útiles en la presente invención incluyen especies que en grandes cantidades disolverán el alcóxido de magnesio, aniones grandes, y especies que evitan que el alcóxido de magnesio se polimerice. Los agentes de separación se seleccionan, preferentemente, de cresol, 3-metoxifenol, 4-dimetilaminofenol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol o p-clorofenol, HCHO, CO₂, B(OEt)₃, SO₂, Al(OEt)₃, CO₃⁼, Br⁻, (O₂COEt)⁻, Si(OR)₄, R'Si(OR)₃, y P(OR)₃. En los compuestos anteriores, R y R' representan grupos hidrocarbonados, preferentemente grupos alquilo, que contiene de 1-10 átomos de carbono, y preferentemente R y R' son iguales o diferentes y son metilo o etilo. Se pueden usar otros agentes que liberan aniones grandes o forman aniones grandes *in situ* (es decir, precursores de agentes de separación), tales como MgBr₂, etóxido de magnesio carbonizado (carbonato de etilmagnesio), y carbonato de calcio. De esta forma, la expresión "anión de separación" mencionada en la tabla anterior indica estos aniones.

40
El agente de separación se usa preferentemente en una cantidad menor que la requerida para disolver completamente el alcóxido de magnesio. Preferentemente, el agente de separación se usa en una cantidad en el intervalo de 0, si se usa un precursor de agente de separación a 0,67 moles de agente de separación para cada mol de la mezcla de M1 y M2. Más preferentemente, el agente de separación se usa en una cantidad en el intervalo de 0,01 moles a 0,3 moles, y lo más preferentemente, de 0,03 moles a 0,15 moles por mol de la mezcla de M1 y M2.

45
Se puede usar cualquier alcohol o mezclas de alcoholes para preparar el precursor de alcóxido metálico mixto. Preferiblemente, el alcohol es un alcohol alifático, y más preferiblemente, el alcohol se selecciona entre metanol, etanol, butanol, propanol, alcohol i-propílico, alcohol n-butílico, alcohol n-propílico, y sus mezclas. Lo más preferiblemente, el alcohol es etanol, butanol, y sus mezclas.

50
55
Los restos de alcóxido de los alcóxidos metálicos mixtos de M1 y M2 son iguales o son diferentes de los restos alcóxido de los alcóxidos metálicos de T1 y T2, entendiéndose que no todos los metales M1, M2, T1, y T2 están en forma de un alcóxido. Además, los restos alcóxido de un reaccionante de alcóxido metálico pueden ser iguales o diferentes de los restos alcóxido del otro reaccionante de alcóxido metálico. En parte por razones de pureza del alcóxido complejo, se prefiere que todos los restos alcóxido de los alcóxidos metálicos mixtos sean iguales. Los restos alcóxido preferidos son metóxido o etóxido (los R y R' anteriores son metilo o etilo) y se prefiere especialmente el etóxido. Etóxido de magnesio, tetraetóxido de titanio, tetraetóxido de zirconio, y tetraetóxido de hafnio son los reaccionantes de alcóxido metálico para la producción del complejo de alcóxido metálico mixto.

60
Si se usa un compuesto fenólico para formar el precursor de alcóxido metálico mixto, el compuesto fenólico se selecciona preferentemente de fenol o un fenol activado. Por la terminología "fenol activado" se quiere decir un fenol monohidroxílico de un anillo aromático que tiene sustituyentes del anillo aromático distintos de hidrógeno que sirven para modificar el pKa del compuesto fenólico. Dichos grupos sustituyentes están libres de átomos de hidrógeno activos e incluyen halógeno, por ejemplo, cloro o bromo, alquilo y particularmente alquilo de hasta 4 átomos de carbono inclusive, y dialquilamino en el que cada alquilo tiene hasta 4 átomos de carbono inclusive.

65
Grupos sustituyentes adecuados no incluyen el hidroxilo. Ilustrativos de compuestos fenólicos adecuados son fenol, p-cresol, o-cresol, 3-metoxifenol, aldehído salicílico, salicilato de metilo, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT), 2,4-dietilfenol, p-clorofenol, p-bromofenol, 2,4-diclorofenol, p-dimetilaminofenol y m-dietilaminofenol.

ES 2 292 453 T3

La puesta en contacto de los compuestos de metal mixtos, el agente de separación (o separador), el haluro, el compuesto fenólico opcional, y el alcohol opcional tiene lugar preferentemente a una temperatura elevada en un diluyente de reacción inerte. El diluyente de reacción es uno en que todos los reaccionantes son al menos solubles parcialmente y que no reacciona con los reaccionantes o el producto complejo de alcóxido. Diluyentes de reacción preferidos son hidrocarburos tales como isooctano, isopentano o n-heptano, o son halohidrocarburos tales como cloruro de metileno, tetracloruro de carbono o clorobenceno. El contacto tiene lugar preferentemente a una temperatura de reacción de 50°C a 120°C. El contacto se efectúa por regla general en un reactor adecuado y se facilita mediante procedimientos convencionales tales como sacudida, agitación o reflujo. El compuesto fenólico, si se usa, se proporciona preferentemente en una cantidad de 0,1 moles a 4 moles por mol de metales mixtos T1 y T2, p.ej., tetraalcóxido de titanio, tetracloruro de titanio, y tetracloruro de vanadio, pero preferentemente en una cantidad de 0,1 moles a 0,4 moles por mol de metales mixtos T1 y T2. Los compuestos metálicos mixtos de M1 y M2 se pueden proporcionar en una cantidad de 1,5 moles a 8 moles por mol de metales mixtos T1 y T2. Cantidades preferidas de compuestos mixtos de M1 y M2 son de 2,5 moles a 3,5 moles por mol de metales mixtos T1 y T2.

Tras poner en contacto todos los componentes, se puede calentar la mezcla a cualquier temperatura entre 50°C y 120°C mediante cualquier aparato de calefacción adecuado. Los componentes se mezclan a esta temperatura elevada durante de 5 minutos a 9 horas, preferentemente, de 25 minutos a 7 horas, y lo más preferentemente de 45 minutos a 2 horas; tal tiempo se determinará inspeccionando visualmente los componentes para evidenciar el consumo de los reaccionantes sólidos iniciales. Los expertos en la técnica son capaces de determinar cuándo los reaccionantes metálicos mixtos iniciales han desaparecido y/o cuándo se ha formado una suspensión espesa homogénea, usando las directrices proporcionadas en la presente memoria.

Tras formarse la suspensión espesa homogénea, se elimina entonces preferentemente el alcohol de la disolución calentado la disolución a temperaturas por encima de 100°C, y/o haciendo pasar nitrógeno sobre la disolución. La eliminación del alcohol permite la precipitación de complejos de alcóxido metálico adicionales que pueden permanecer disueltos en la disolución (es decir, productos precursores sólidos) y da como resultado un aumento del rendimiento del producto. Después, el complejo sólido se puede eliminar de la mezcla de reacción mediante medios convencionales.

Preferentemente, los productos precursores sólidos se separan de la mezcla de reacción por cualquier medio adecuado, incluyendo, pero no limitados a, decantación, filtración y centrifugación. Más preferiblemente, el material sólido se filtra, lo más preferiblemente bajo el impulso de presión y/o temperatura. Después, los sólidos filtrados se pueden lavar al menos una vez con uno o más disolventes, incluyendo, pero no limitados a, monoclorobenceno, tolueno, xileno, isopentano, e isooctano. Después de la separación de la mezcla, o aguas madres, y posteriores disolventes de lavado, el precursor de procatalizador sólido, preferiblemente se seca. El secado se realiza por regla general suministrando una entrada de nitrógeno seco, libre de humedad a una temperatura de 25°C a 45°C durante cualquier tiempo entre 10 minutos y 10 horas resultando de este modo un producto que está básicamente seco. Se pueden usar temperaturas superiores del orden de 50 a 150°C para secar el precursor en períodos de tiempo más cortos.

Se puede usar cualquier mecanismo para llevar a cabo el secado de la presente invención. Por ejemplo, la torta de filtro se podría secar haciendo fluir una corriente de gas inerte calentado a través de la torta durante el período de tiempo descrito anteriormente. Alternativamente, la torta de filtro se podría quitar del filtro y después se podría secar posteriormente en un aparato de secado convencional usando calor directo, indirecto, infrarrojo, radiante o dieléctrico. Se puede usar cualquier aparato capaz de secar sólidos a temperaturas por encima de 25°, de acuerdo con la presente invención. Aparatos de secado especialmente preferidos incluyen, pero no están limitados a, secadores directos en continuo, secadores de estrato delgado en continuo, secadores por transporte neumático, secadores rotatorios, secadores por pulverización, secadores con circulación a través del lecho, secadores de túnel, secadores de lecho fluidizado, secadores con circulación a través del lecho por lotes, secadores de bandejas y compartimentos, secadores de cilindro, secadores por tornillo transportador, secadores de tambor, secadores rotatorios de tubos de vapor, secadores de bandejas vibratorias, secadores de bandejas agitadas, secadores por congelación, secadores rotatorios a vacío y secadores de bandejas a vacío. Lo más preferiblemente, el material precursor sólido se seca en un filtro combinado de una hoja o de múltiples hojas y un secador. Los expertos en la técnica son capaces de diseñar un secador adecuado y un protocolo de secado para llevar a cabo el secado del precursor de acuerdo con la presente invención.

Entonces, el precursor de la presente invención se puede convertir inmediatamente en un procatalizador por cualquier método adecuado conocido en la técnica descrita a continuación, o se puede almacenar para el uso posterior o para su entrega en una instalación, capaz de convertir el precursor en un catalizador. Al secarlo, el material precursor sólido se puede descargar por cualquier medio adecuado para el procesamiento en etapas posteriores.

La conversión del precursor de procatalizador secado en un procatalizador se puede llevar a cabo de cualquier manera adecuada. Por ejemplo, los precursores de la invención secados se pueden convertir en un procatalizador de polimerización por reacción con un haluro, como haluro de titanio tetravalente, un hidrocarburo o halohidrocarburo opcional y un dador de electrones. El haluro de titanio tetravalente es adecuadamente un di- o tri-haluro de ariloxi o alcoxi tal como dicloruro de dietoxititanio, dibromuro de dihexiloxititanio o cloruro de diisopropoxititanio o el haluro de titanio tetravalente es un tetrahaluro de titanio tal como tetracloruro de titanio o tetrabromuro de titanio. Se prefiere un tetrahaluro de titanio como el haluro de titanio tetravalente y se prefiere particularmente tetracloruro de titanio. La halogenación se puede llevar a cabo también por cualquiera de los diversos medios conocidos en la técnica. Éstos incluyen pero no están limitados a tratamiento del precursor con SiCl_4 , $\text{R}_x\text{AlCl}_{3-x}$, y BCl_3 . Se describen procedimientos de preparación adecuados del procatalizador en los documentos US-A-5.124.298 y US-A-5.132.263.

ES 2 292 453 T3

En la presente invención se puede usar cualquier dador de electrones siempre que sea capaz de convertir el precursor en un procatalizador. Los dadores de electrones adecuados son aquellos dadores de electrones exentos de hidrógenos activos, que se emplean convencionalmente en la formación de procatalizadores basados en titanio. Los dadores de electrones especialmente preferidos incluyen éteres, ésteres, amidas, iminas, nitrilos, fosfinas, estibinas, dialcoxibencenos y arsinas. Los dadores de electrones más preferidos, sin embargo, incluyen ésteres y éteres, particularmente ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos aromáticos, y particularmente éteres alifáticos o cíclicos. Son ejemplos de tales dadores de electrones el benzoato de metilo, benzoato de etilo, p-etoxibenzoato de etilo, 1,2-dialquiloxi-bencenos, p-metilbenzoato de etilo, ftalato de dietilo, naftalendicarboxilato de dimetilo, ftalato de diisobutilo, tereftalato de diisopropilo, éter dietílico y tetrahidrofurano. El dador de electrones es un solo compuesto o es una mezcla de compuestos, pero preferiblemente el dador de electrones es un compuesto solo. De los dadores de electrones preferidos se prefieren particularmente, benzoato de etilo, 1,2-dialcoxi-bencenos y ftalato de diisobutilo.

En una realización preferida, la mezcla de precursor de procatalizador, haluro, dador de electrones y halohidrocarburo se mantiene a una temperatura elevada, por ejemplo, una temperatura de hasta 150°C. Los mejores resultados se obtienen si los productos se ponen en contacto inicialmente a o temperatura ambiente y después se calientan. Se proporciona suficiente haluro para convertir al menos una parte y preferiblemente al menos una parte considerable de los restos alcóxido del precursor de procatalizador en grupos haluro. Esta sustitución se lleva a cabo en una o más operaciones de contacto, cada una de las cuales se lleva a cabo durante un período de tiempo en el intervalo de unos pocos minutos a unas pocas horas y se prefiere tener halohidrocarburo presente durante cada puesta en contacto. Usualmente se proporciona suficiente dador de electrones de modo que la relación molar del dador de electrones respecto a los metales mixtos (M1 y M2) presente en el procatalizador sólido sea de 0,01:1 a 1:1, preferentemente de 0,05:1 a 0,5:1. El lavado final con un hidrocarburo ligero produce un procatalizador que es sólido y granular y cuando se seca es estable al almacenamiento con la condición de que se excluyan los compuestos de oxígeno y de hidrógeno activo. Alternativamente, el procatalizador se usa según se obtiene a partir del hidrocarburo lavando sin ser necesario secarlo. El procatalizador producido de esta manera se emplea en la producción de un catalizador de polimerización de olefinas, poniendo en contacto el procatalizador con un cocatalizador y un agente de control de selectividad.

El procatalizador que contiene metal mixto sirve como un componente de un sistema catalizador de Ziegler-Natta cuando se pone en contacto con un cocatalizador y opcionalmente, un agente de control de la selectividad. El componente cocatalizador empleado en el sistema catalizador de Ziegler-Natta puede elegirse a partir de cualquiera de los activadores conocidos de sistemas catalizadores de polimerización de olefinas que emplean un haluro de metal de transición, aunque se prefieren compuestos de organoaluminio. Cocatalizadores de organoaluminio ilustrativos incluyen compuestos de trialquilaluminio, compuestos de alcóxido de alquilaluminio, compuestos de alquilaluminóxano y compuestos de haluro de alquilaluminio en los que cada alquilo tiene independientemente de 2 a 6 átomos de carbono, inclusive. Los cocatalizadores de organoaluminio preferidos son haluros libres y se prefieren especialmente los compuestos de trialquilaluminio. Tales cocatalizadores de organoaluminio adecuados incluyen compuestos que tienen la fórmula $Al(R^{***})_d X_e H_f$ en la que: X es F, Cl, Br, I o OR^{***}, R^{***} y R^{***} son radicales hidrocarburo saturados que contienen de 1 a 14 átomos de carbono, radicales que pueden ser iguales o diferentes, y, si se desea, estar sustituidos con cualquier sustituyente que sea inerte en las condiciones de reacción empleadas durante la polimerización, d es 1 a 3, e es 0 a 2, f es 0 ó 1, y d+e+f=3. Tales cocatalizadores se pueden emplear individualmente o en combinaciones de los mismos e incluyen compuestos tales como $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$, $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$, $Al(i-C_4H_9)_3$, $Al(i-C_4H_9)_2H$, $Al(C_6H_{13})_3$ y $Al(C_8H_{17})_3$.

Cocatalizadores de organoaluminio son trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio y dietilhexilaluminio. El trietilaluminio es un cocatalizador de trialquilaluminio preferido.

El cocatalizador de organoaluminio puede ser también un aluminóxano tal como metilaluminóxano (MAO) o metilaluminóxano modificado (MMAO, por sus siglas en inglés), o un alquilboro. El método para preparar aluminóxanos es bien conocido en la técnica. Los aluminóxanos pueden estar en forma de alquilaluminóxanos oligoméricos lineales representados por la fórmula:



o alquilaluminóxanos oligoméricos cíclicos de fórmula:



ES 2 292 453 T3

en la que s es de 1 a 40, preferiblemente de 10 a 20; p es de 3 a 40, preferentemente de 3 a 20; y R*** es un grupo alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente metilo o un radical arilo tal como un radical fenilo o naftilo sustituido o sin sustituir. En el caso del MAO, R*** es metilo, mientras que en el MMAO, R*** es una mezcla de metilo y grupos alquilo C2 a C12 en los que el metilo comprende de 20 a 80 por ciento en peso del grupo R***.

El cocatalizador de organoaluminio, durante la formación del catalizador de polimerización de olefinas, se emplea preferentemente en una relación molar del aluminio a la mezcla de T1 y T2 del procatalizador de 1:1 a 150:1, pero más preferentemente en una relación molar de 10:1 a 100:1.

El componente final del sistema catalizador de Ziegler-Natta es el agente opcional de control de la selectividad (SCA, por sus siglas en inglés), o dador externo de electrones, que se usa por regla general cuando se polimeriza propileno, o sus mezclas. SCA típicos son aquellos empleados convencionalmente junto con procatalizadores basados en titanio y cocatalizadores de organoaluminio. Son ilustrativas de agentes de control de selectividad adecuados, aquellas clases de dadores de electrones empleados en la producción de procatalizador como se describe anteriormente, además de compuestos organosilanos que incluyen alquilalcoxisilanos y arilalcoxisilanos. Compuestos de silicio particularmente adecuados de la invención contienen al menos un enlace silicio-oxígeno-carbono. Compuestos de silicio adecuados incluyen los que tienen la fórmula $R^1_m Si Y_n X_p$ en la que: R¹ es un radical hidrocarburo que contiene de 4 a 20 átomos de carbono, Y es -OR² o -OCOR² donde R² es un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es hidrógeno o halógeno, m es un número entero que tiene un valor de 0 a 3, n es un número entero que tiene un valor de 1 a 4, p es un número entero que tiene un valor de 0 a 1, y preferiblemente 0, y m+n+p = 4. R¹ debería ser tal que hay al menos un carbono no primario en el alquilo y preferiblemente, que tal carbono no primario está unido directamente al átomo de silicio. Ejemplos de R¹ incluyen ciclopentilo, t-butilo, isopropilo o ciclohexilo. Ejemplos de R² incluyen etilo, butilo, isopropilo, fenilo, bencilo y t-butilo. Ejemplos de X son Cl y H.

Cada R¹ y R² puede ser igual o diferente, y, si se desea, puede estar sustituido con cualquier sustituyente que sea inerte en las condiciones de reacción empleadas durante la polimerización. Preferentemente, R² contiene de 1 a 10 átomos de carbono cuando es alifático y puede estar impedido estéricamente o cicloalifático, y de 6 a 10 átomos de carbono cuando es aromático. Se pueden emplear también compuestos de silicio en que dos o más átomos de silicio se enlazan uno al otro mediante un átomo de oxígeno, es decir, siloxanos o polisiloxanos, con la condición de que esté presente también el enlace silicio-oxígeno-carbono requerido. Los agentes de control de selectividad preferidos son alquilalcoxisilanos tales como etildietoxisilano, diisobutildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, dicitlohexildimetoxisilano y dicitlopentildimetoxisilano. En una modificación, el agente de control de selectividad es una parte del dador de electrones añadido durante la producción del procatalizador. En una modificación alternativa, el agente de control de selectividad se proporciona al tiempo del contacto del procatalizador y el cocatalizador. En cada modificación, el agente de control de la selectividad se proporciona en una cantidad de 0,1 moles a 100 moles por mol de mezcla de T1 y T2 en el procatalizador. Cantidades preferidas del agente de control de la selectividad son de 0,5 moles a 25 moles por mol de mezcla de T1 y T2 en el procatalizador.

El catalizador de polimerización de olefinas se puede usar en sistemas de reacción de tipo suspensión, fase líquida, fase gaseosa y monómero líquido como se conocen en la técnica para polimerizar olefinas. Sin embargo, la polimerización se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de polimerización de lecho fluidizado poniendo en contacto, de manera continua una alfa-olefina que tiene de 2 a 8 átomos de carbono con los componentes del sistema catalizador, es decir, el componente procatalizador sólido, cocatalizador y SCA opcionales. De acuerdo con el procedimiento, pueden alimentarse al reactor de manera continua partes discretas de los componentes catalíticos, en cantidades catalíticamente eficaces junto con la alfa-olefina mientras el producto polimérico se elimina de manera continua durante el procedimiento en continuo. Se han descrito anteriormente reactores de lecho fluidizado adecuados para polimerizar de manera continua alfa-olefinas, y son muy conocidos en la técnica. Reactores de lecho fluidizado útiles para este propósito se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. núms. 4.302.565, 4.302.566 y 4.303.771. Los expertos en la técnica son capaces de llevar a cabo una reacción de polimerización en lecho fluidizado usando las directrices proporcionadas aquí.

A veces se prefiere que dichos lechos fluidizados trabajen usando una corriente reciclada de monómero sin reaccionar del reactor de lecho fluidizado. En este contexto, se prefiere condensar al menos una parte de la corriente reciclada. Alternativamente, puede inducirse la condensación con un disolvente líquido. Esto se conoce en la técnica como operar en "modo de condensación". Operar un reactor de lecho fluidizado en modo de condensación se conoce generalmente en la técnica y está descrito en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. núms. 4.543.399 y 4.588.790. Se ha encontrado que el uso del modo de condensación disminuye la cantidad de xileno soluble en polipropileno isotáctico y mejora el rendimiento catalítico cuando se usa el catalizador de la presente invención.

La composición catalizadora se puede usar para la polimerización de olefinas mediante cualquier procedimiento en suspensión, disolución, suspensión o fase gaseosa, usando equipo y condiciones de reacción conocidos, y no se limita a cualquier tipo específico de sistema de reacción. Generalmente, las temperaturas de polimerización olefínica oscilan entre 0°C y 200°C a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas. Los procedimientos de polimerización en disolución o en suspensión espesa pueden utilizar presiones subatmosféricas o superatmosféricas y temperaturas en el intervalo de 40°C a 110°C. Un sistema útil de reacción de polimerización en fase líquida se describe en la patente de EE.UU. n° 3.324.095. Los sistemas de reacción en fase líquida comprenden generalmente un recipiente de reactor al que se añaden monómero de olefina y composición catalítica, y que contiene un medio de

ES 2 292 453 T3

reacción líquido para disolver o suspender la poliolefina. El medio de reacción líquido puede consistir en el monómero líquido a granel o un hidrocarburo líquido inerte que no es reactivo en las condiciones de polimerización empleadas. A pesar de que tal hidrocarburo líquido inerte no necesita funcionar como un disolvente para la composición catalítica o el polímero obtenido mediante el procedimiento, normalmente sirve como disolvente para los monómeros empleados en la polimerización. Entre los hidrocarburos líquidos inertes adecuados para este propósito están isopentano, hexano, ciclohexano, heptano, benceno y tolueno. Debería mantenerse contacto reactivo entre el monómero olefínico y la composición catalítica mediante removido o agitación constante. El medio de reacción que contiene el producto de polímero de olefina y el monómero de olefina sin reaccionar se retira del reactor de forma continua. El producto polimérico de olefina se separa, y el monómero de olefina sin reaccionar y el medio de reacción líquido se reciclan al reactor.

Preferiblemente, se usa la polimerización en fase gaseosa, con presiones superatmosféricas en el intervalo de 0,1 a 7 MPa (1 - 1000 psi), preferiblemente de 0,4 a 2,9 MPa (50 - 400 psi), lo más preferiblemente de 0,8 a 2,2 MPa (100 a 300 psi) y temperaturas en el intervalo de 30 a 130°C, preferiblemente de 65 a 110°C. Son particularmente útiles los sistemas de reacción en fase gaseosa de lecho agitado o fluidizado. Generalmente, se lleva a cabo un procedimiento en lecho fluidizado en fase gaseosa convencional haciendo pasar de forma continua una corriente que contiene uno o más monómeros de olefina a través de un reactor de lecho fluidizado, en las condiciones de reacción y en presencia de una composición catalítica a una velocidad suficiente para mantener un lecho de partículas sólidas en un estado suspendido. Una corriente que contiene monómero sin reaccionar se retira del reactor de manera continua, se comprime, se enfría, opcionalmente se condensa total o parcialmente como se describe en las Patentes de EE.UU. núms. 4.528.790 y 5.462.999, y se reciclan al reactor. El producto se elimina del reactor y se añade monómero de aporte a la corriente de reciclado. Como se desee para el control de temperatura del sistema, puede estar presente también en la corriente gaseosa cualquier gas inerte a la composición catalizadora y reactantes. Además, se puede usar una ayuda de fluidización, tal como negro de humo, sílice, arcilla o talco, como se describe en la patente de EE.UU. núm. 4.994.534.

La polimerización se puede llevar a cabo en un reactor sencillo o en dos o más reactores en serie, y se lleva a cabo sustancialmente en ausencia de venenos del catalizador. Se pueden emplear compuestos organometálicos como agentes secuestrantes para venenos para aumentar la actividad catalítica. Ejemplos de agentes secuestrantes son alquilmetales preferiblemente alquilaluminios, lo más preferentemente triisobutilaluminio.

Los procedimientos y condiciones exactas de la polimerización son en líneas generales convencionales, pero el procedimiento de polimerización de olefinas, debido al uso en él del catalizador de polimerización formado a partir del precursor sólido, proporciona un producto de poliolefina que tiene una densidad aparente relativamente alta en cantidades que reflejan la productividad relativamente alta del catalizador de polimerización de olefinas. Además, los productos poliméricos producidos en la presente invención tienen un reducido nivel de finos.

Pueden incluirse en el procedimiento aditivos convencionales, con la condición de que no interfieran con la operación de la composición catalizadora en la formación de la poliolefina deseada.

Cuando se usa hidrógeno como un agente de transferencia de cadena en el procedimiento, se usa en cantidades que varían entre 0,001 a 10 moles de hidrógeno por mol de alimentación total de monómero. Además, como se desee para el control de temperatura del sistema, puede estar presente también en la corriente gaseosa cualquier gas inerte a la composición catalizadora y a los reactantes.

El producto de polimerización de la presente invención puede ser cualquier producto, tal como un homopolímero, copolímero y terpolímero. Normalmente, el producto de polimerización es un homopolímero tal como polietileno o polipropileno, particularmente polipropileno. Alternativamente, el catalizador y procedimiento de la invención son útiles en la producción de copolímeros que incluyen copolímeros de etileno y propileno tales como EPR y copolímeros de impacto de polipropileno, cuando se suministran dos o más monómeros de olefina al procedimiento de polimerización. Los expertos en la técnica son capaces de llevar a cabo la polimerización adecuada de homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc., usando condiciones de reacción en fase líquida, de suspensión espesa o gaseosa, usando las directrices proporcionadas aquí.

Los polímeros de etileno de la invención incluyen homopolímeros de etileno, e interpolímeros de etileno y alfa-olefinas superiores lineales o ramificadas que contienen de 3 a 20 átomos de carbono, con densidades en el intervalo de 0,90 a 0,95 e índices de fusión de 0,005 a 1000. Las alfa-olefinas superiores adecuadas incluyen, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 3,5,5-trimetil-1-hexeno. También se pueden polimerizar con el etileno olefinas cíclicas tales como vinilciclohexano o norborneno. Pueden incluirse además como comonómeros compuestos aromáticos que tienen insaturación vinilo, tales como estireno y estirenos sustituidos. Polímeros de etileno especialmente preferidos comprenden etileno y de 1 a 40 por ciento en peso de uno o más comonómeros descritos anteriormente.

La invención se ilustrará ahora mediante ejemplos que ejemplifican realizaciones particularmente preferidas de la misma. Los expertos en la técnica apreciarán que estos Ejemplos no limitan la invención, sino que sirven para describir a fondo realizaciones particularmente preferidas.

ES 2 292 453 T3

Ejemplos

En los Ejemplos, la terminología siguiente se define como sigue:

5 Glosario

MI es el índice de fusión (opcionalmente denominado I_2), presentado como gramos por 10 minutos, determinado de acuerdo con ASTM D-1238, condición E, a 190°C.

10 FI es el índice de flujo (opcionalmente denominado I_{21}), presentado como gramos por 10 minutos, determinado de acuerdo con ASTM D-1238, condición F, y se midió a diez veces el peso usado en la prueba del índice de fusión.

MFR es la relación de flujo en fusión, que es la relación del índice de flujo respecto al índice de fusión. Está relacionado con la distribución de peso molecular del polímero.

15 Para polímeros de elevado peso molecular se toma un índice de fusión opcional usando las mismas condiciones excepto que se usa un peso de 5,0 kg. El índice de fusión en esa situación se denomina I_5 y la relación de flujo en fusión I_{21}/I_5 se denomina MFR_5 . Como anteriormente, valores mayores de MFR_5 implican una distribución de pesos moleculares más amplia.

20 La productividad se da en kg de polímero/g de procatalizador/hora/ 0,7 MPa (100 psi) de etileno.

Ejemplo 1

25 *Complejo que contiene magnesio, hierro, titanio*

Preparación del precursor

30 Se preparó un procatalizador de polimerización que comprendía una mezcla de magnesio, titanio e hierro según la reacción siguiente:



35 Se mezclaron aproximadamente 0,6 g de carbonato de etilmagnesio (CMEO, por sus siglas en inglés, etóxido de magnesio carbonizado: 3,8 mmoles), 7,55 g de $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ (66 mmoles), 1,74 g de FeCl_3 (10,5 mmoles), y 1,95 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{EtOH}$ (5,2 mmoles) en un recipiente de 240 ml (8 onzas). Se le añadieron entonces a esta mezcla 100 g de clorobenceno (90 ml). La mezcla se agitó durante aproximadamente un minuto, y entonces se añadieron 4,11 g de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (95%, 17,1 mmoles). La mezcla resultante (aún en el recipiente de 240 ml (8 onzas) se colocó en un baño de aceite a 100° y se agitó a 440 rpm. Después de 27 minutos (aceite a 96°), sólo se habían disueltos unos pocos de los gránulos, pero había algo de precipitado evidente en el líquido marrón. A las 3 horas, 47 min (aceite a 97°), aún había gránulos presentes en una suspensión muy espesa. A las 5 horas, 41 min, la suspensión era tan espesa que la velocidad de agitación se aumentó a 550 rpm, y se inició un flujo suave de nitrógeno. A las 6 horas, 39 min, la velocidad de agitación se aumentó a 660 rpm y se añadieron 40 ml de heptano durante un periodo de 15 minutos. Se apagó entonces la calefacción y la suspensión se dejó agitar toda la noche. La mezcla se filtró en el guante. Los sólidos se lavaron una vez con clorobenceno, luego dos veces con hexano y se aspiraron en seco para dar 11,8 g de polvo beige.

Preparación de procatalizador de polimerización

50 Se suspendieron aproximadamente 2,12 g del precursor preparado anteriormente en 15 ml de hexano. Se añadieron entonces a la suspensión espesa aproximadamente 11 ml de EADC/tolueno al 25% durante un periodo de aproximadamente 3 minutos. La suspensión espesa inicialmente de color canela se convirtió en marrón grisácea. Después de agitar durante 20 minutos, se filtró la suspensión. Se lavaron dos veces los sólidos con hexano y se secaron en nitrógeno en movimiento para dar 2,15 g de polvo gris. Se hizo una suspensión espesa con ese polvo en 15 ml de hexano, después se añadieron 11 ml de EADC/tolueno al 25% durante 2 minutos. La suspensión espesa inicialmente gris se volvió marrón. Después de 20 minutos de agitación, se filtró la mezcla. Los sólidos se lavaron cuatro veces con hexano y después se secaron en nitrógeno en movimiento para producir 1,57 g de polvo marrón. El análisis del sólido en polvo de color canela reveló: 3,50% de Ti, 3,09% de Fe, 12,7% de Mg, 4,64% de Al. Se hizo una muestra de polimerización haciendo una suspensión espesa con 0,100 g de catalizador en 20 ml de aceite mineral Kaydol® (0,60% de sólidos).

Polimerizaciones de suspensiones espesas

65 A. A un reactor de acero inoxidable de un litro que contenía 500 ml de hexano y 15 ml de 1-hexeno, se añadieron 341 centímetros cúbicos estándar (scc, por sus siglas en inglés) de H_2 (0,09 MPa (13 psi) de presión parcial). Se inyectó trietilaluminio (0,25 mmoles de una disolución 1,56 M en heptano) mediante una jeringuilla. El catalizador (0,4 ml de la suspensión del procatalizador al 0,60% preparada anteriormente) se inyectó desde una bomba de 50 ml usando

ES 2 292 453 T3

presión de etileno y aproximadamente 20 ml de hexano. Después de polimerizar durante 30 minutos a 85°C, mientras se añadía etileno a demanda para mantener la presión total a 1,1 MPa (160 psi), la reacción se detuvo inyectando 2 ml de isopropanol. La velocidad de deterioro del catalizador había sido de 67%/20 minutos. El polímero recogido se dejó secar al aire toda la noche antes de la caracterización. La polimerización produjo 181 g de polímero de 0,25 g/cc de densidad aparente con un índice de fusión (I_2) de 0,204 dg/min y un índice de flujo (I_{21}) de 6,88 dg/min (MFR = 34). Se determinó que la densidad del polímero era 0,9459 g/cc. La cromatografía de exclusión por tamaño mostró un $M_w/M_n = 7,8$.

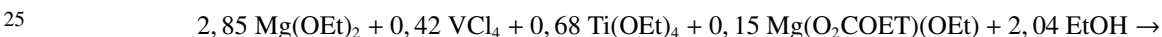
B. Polimerización con comonomero de dieno: La polimerización en la parte A anterior se repitió salvo que la cantidad de suspensión de catalizador se aumentó a 0,7 ml y se añadieron 5,0 ml de 5-vinil-2-norborneno al reactor. Esta polimerización produjo aproximadamente 181 g de polímero de 0,22 g/cc de densidad aparente con un I_5 de 0,165 dg/min y un índice de flujo (I_{21}) de 6,88 dg/min ($I_{21}/I_5 = 24$, que corresponde a un MFR > 100). La cromatografía de exclusión por tamaño mostró un $M_w/M_n = 10,9$.

Ejemplo 2

Complejo que contiene magnesio, vanadio (+4), titanio

Preparación de precursor

Se preparó un precursor de procatalizador de polimerización que comprendía una mezcla de magnesio, titanio y vanadio (+4) según la reacción siguiente:



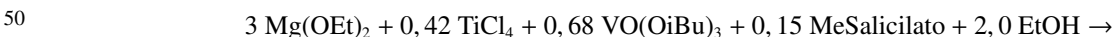
Se añadieron etóxido de magnesio carbonizado (0,6 g, 3,8 mmoles), 8,15 g de Mg(OEt) (8,15 g, 71,2 mmoles) y Ti(OEt)₄ (4,11 g, 95%, 17,1 mmol) a 100 g de clorobenceno en un recipiente de 240 ml (8 onzas). La mezcla se agitó un minuto, entonces se añadió VCl₄ (2,00 g, 10,4 mmoles). El recipiente, que contenía la suspensión espesa verde oscura, se colocó en un baño de aceite a 100°C, entonces se añadieron rápidamente 3,0 ml de etanol (2,36 g, 51,1 mmoles). La agitación se continuó durante una noche a 440 rpm tiempo en el cual todos los gránulos de etóxido de magnesio parecían haber reaccionado. Se pasó un flujo suave de nitrógeno sobre la superficie de la reacción y se continuó durante 70 minutos hasta que aproximadamente el 4% del disolvente se había evaporado. Se detuvo el calentamiento y se dejó la suspensión espesa agitar y enfriarse a temperatura ambiente, entonces se filtró. Los sólidos se lavaron dos veces con clorobenceno y dos veces con hexano, después se secaron con nitrógeno en movimiento. Se obtuvieron 11,0 g de un polvo marrón pálido compuesto predominantemente de dos tamaños de gránulos translúcidos que se agrupaban en aproximadamente 10 micras y 20 micras de diámetro.

Ejemplo 3

Complejo que contiene magnesio, vanadio (+5), titanio

Preparación de precursor

Se preparó un precursor de procatalizador de polimerización que comprendía una mezcla de magnesio, titanio (+4) y vanadio (+5) según la reacción siguiente:



Se mezclaron Mg(OEt)₂ (8,58 g, 75 mmoles), VO(OiBu)₃ (4,9 g, 17,1 mmoles) y 0,57 g de salicilato de metilo (3,75 mmoles) con 100 g de clorobenceno (90 ml), en un recipiente de 240 ml (8 onzas). Después de agitar un minuto, se añadió TiCl₄ (1,97 g, 10,4 mmoles). El recipiente se colocó en un baño de aceite a 100°C, entonces se añadió rápidamente etanol (2,36 g, 51 mmoles) para dar una suspensión espesa de color verde. A los 60 minutos de agitación a 440 rpm la suspensión espesa se había vuelto de color amarillo y aún había muchos gránulos de etóxido de magnesio sin reaccionar. A las 4,5 horas casi todos los gránulos parecían haber reaccionado. Se pasó una corriente suave de nitrógeno sobre la superficie de la reacción ya que el 6% del disolvente se evaporó en 1,5 horas. Se eliminó la calefacción y se dejó a la suspensión espesa agitar y enfriarse a temperatura ambiente, entonces se filtró. Los sólidos se lavaron una vez con clorobenceno y una vez con hexano, después se secaron en nitrógeno en movimiento. Se obtuvieron 7,6 g de un sólido de color amarillo pastel.

65

ES 2 292 453 T3

Ejemplo 4

Complejo que contiene magnesio, vanadio (+5), vanadio (+4)

5 Preparación de precursor

Se preparó un precursor de procatalizador de polimerización que comprendía una mezcla de magnesio, vanadio (+5) y vanadio (+4) según la reacción siguiente:



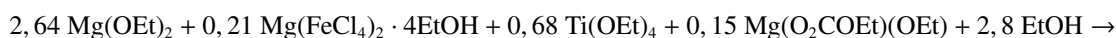
Se mezclaron Mg(OEt)_2 (8,15 g, 71,2 mmoles), VO(OiBu)_3 (4,9 g, 17,1 mmoles) y 0,6 g de etóxido de magnesio carbonizado (0,6 g, 3,8 mmoles) con 100 g de clorobenceno (90 ml), en un recipiente de 240 ml (8 onzas). Después de agitar un minuto, se añadió VCl_4 (2,0 g, 10,4 mmoles). El recipiente se colocó en un baño de aceite a 96°C, entonces se añadió rápidamente etanol (2,36 g, 51 mmoles) para dar una suspensión espesa de gránulos en una disolución de color verde oscuro. A las siete horas, agitando a 440 rpm, se había obtenido una suspensión grumosa. Se retiró la tapa y se continuó agitando en un flujo suave de nitrógeno para evaporar el etanol en exceso (aproximadamente 5% del disolvente). Después de enfriar a temperatura ambiente, se decantó el sobrenadante del precipitado grumoso. Se resuspendieron los grumos en clorobenceno nuevo y se agitó toda la noche para producir una suspensión espesa homogénea. La suspensión se filtró, después se lavaron los sólidos dos veces con clorobenceno y dos veces con hexano y se secaron en nitrógeno en movimiento. Se obtuvieron 9,90 g de un polvo de color verde pastel.

Ejemplo 5

25 *Complejo que contiene magnesio, hierro, titanio*

Preparación de precursor

30 Se preparó un precursor de procatalizador de polimerización que comprendía una mezcla de magnesio, titanio e hierro según la reacción siguiente:



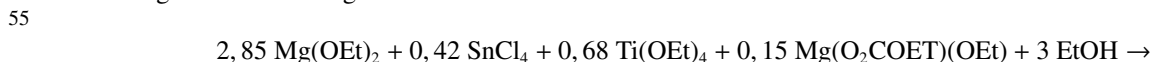
Se hizo una suspensión espesa con Mg(OEt)_2 (7,55 g, 66 mmoles), etóxido de magnesio carbonizado (0,6 g, 3,8 mmoles), y $\text{Mg(FeCl}_4)_2 \cdot 4\text{EtOH}$ (3,1 g, 5,2 mmoles) en 130 g de clorobenceno en un recipiente de 240 ml (8 onzas). Después de agitar aproximadamente un minuto, se añadió Ti(OEt)_4 (95%, 4,11 g, 17,1 mmoles). El recipiente se colocó en un baño de aceite a 100°C, entonces se añadió rápidamente etanol (3,22 g, 70 mmoles) para obtener una suspensión espesa de color verde pálido. Después de agitar a 440 rpm durante 3,7 horas, se pasó una corriente suave de nitrógeno sobre la superficie de la reacción hasta que aproximadamente el 6% del disolvente se hubo evaporado. El precipitado había formado un gran terrón. Después de dejarlo estar durante una noche a temperatura ambiente, el terrón se había vuelto quebradizo y se rompió fácilmente para formar una suspensión homogénea que se agitó otro día en un baño de aceite a 77°C y después se filtró. Los sólidos se lavaron una vez con clorobenceno y dos veces con hexano después se secaron en nitrógeno en movimiento para obtenerse 8,0 g de polvo blanco.

Ejemplo 6

50 *Complejo que contiene magnesio, estaño, titanio*

Preparación de precursor

Se preparó un precursor de procatalizador de polimerización que comprendía una mezcla de magnesio, titanio y estaño según la reacción siguiente:



Se mezclaron Mg(OEt)_2 (8,15 g, 71,2 mmoles) y etóxido de magnesio carbonizado (0,6 g, 3,8 mmoles) con 100 g de clorobenceno en un recipiente de 240 ml (8 onzas), y entonces se añadió Ti(OEt)_4 (4,11 g, 95%, 17,1 mmoles). Después de agitar aproximadamente un minuto, se añadió SnCl_4 (2,71 g, 10,4 mmoles). El recipiente se colocó en un baño de aceite a 100°C, entonces se añadió rápidamente etanol (3,46 g, 75 mmoles). La mezcla se agitó durante 3,75 horas a 440 rpm para obtener una suspensión turbia, translúcida con sólo unos pocos gránulos de etóxido de magnesio que parecían permanecer sin reaccionar. Se eliminó la tapa y se pasó una corriente suave de nitrógeno sobre la reacción durante 90 minutos ya que se evaporó el 7% del disolvente. La mezcla se transfirió a una caja de guantes y se filtró caliente. Los sólidos se lavaron una vez con clorobenceno y dos veces con hexano, después se secaron con nitrógeno en movimiento. Se obtuvieron 11,8 g de un polvo blanco compuesto de gránulos translúcidos todos los cuales eran de aproximadamente 15 micras de diámetro. El análisis elemental reveló 12,0% Mg, 3,59% Ti y 9,67% Sn.

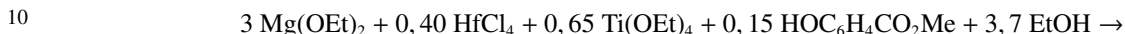
ES 2 292 453 T3

Ejemplo 7

Complejo que contiene magnesio, hafnio y titanio

5 *Preparación de precursor*

Se preparó un precursor de procatalizador de polimerización que comprendía una mezcla de magnesio, hafnio y titanio según la reacción siguiente:



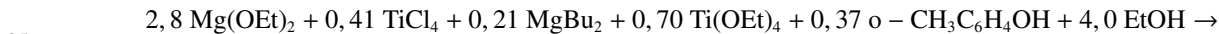
Se mezclaron Ti(OEt)_4 (3,96 g, 95%, 16,25 mmoles) y HfCl_4 (3,20 g, 10 mmoles) con etanol (4,24 g, 92 mmoles) en un recipiente de 240 ml (8 onzas), entonces se añadió salicilato de metilo (0,57 g, 3,75 mmoles). La mezcla se agitó durante 30 minutos a aproximadamente 60°C para obtener una disolución de color amarillo-anaranjado, entonces se añadieron 100 g de clorobenceno. Después de mezclar concienzudamente, se añadió Mg(OEt)_2 (8,58 g, 75 mmoles). Se colocó entonces el recipiente en un baño de aceite a 91° y se agitó 3,3 horas a 440 rpm cuando se añadieron 0,96 g de butanol. Después de otros 105 minutos todos los gránulos de etóxido de magnesio parecían haber reaccionado. Se retiró entonces el tapón y se pasó un flujo suave de nitrógeno sobre la reacción durante 67 minutos ya que el 5% del disolvente se evaporó. Se detuvo entonces el calentamiento y se dejó la suspensión agitar y enfriarse durante una noche. La suspensión se transfirió a una caja de guantes y se filtró. Los sólidos se lavaron una vez con clorobenceno y dos veces con hexano, después se secaron con nitrógeno en movimiento. Se obtuvieron 9,66 g de polvo blanco que consistía predominantemente en partículas translúcidas de 5 a 10 micras de diámetro.

25 Ejemplo 8

Complejo que contiene magnesio, titanio (+3), titanio (+4)

30 *Preparación de precursor*

Se preparó un precursor de procatalizador de polimerización que comprendía una mezcla de magnesio, titanio (+3) y titanio (+4) según la reacción siguiente:



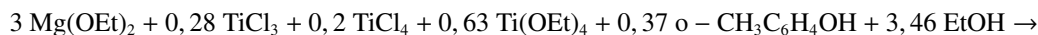
Se disolvió TiCl_4 (1,94 g, 10,25 mmoles) en 100 g de clorobenceno en un recipiente de 240 ml (8 onzas). Mientras se agitaba vigorosamente se añadió una disolución de Bu_2Mg al 14% en heptano (5,06 g, 5,1 mmoles). Después de agitar dos días a temperatura ambiente, se añadieron Mg(OEt)_2 (8,0 g, 69,9 mmoles), o-cresol (1,00 g, 9,25 mmoles) y Ti(OEt)_4 (4,20 g, 95%, 17,5 mmoles). Se colocó el recipiente en un baño de aceite a 100°C, y después se añadió etanol rápidamente (3,94 g, 85,5 mmoles) y se continuó agitando 2,4 horas a 440 rpm después de lo cual todos los gránulos de etóxido de magnesio parecían haber reaccionado. Se retiró el tapón del recipiente y se pasó un flujo suave de nitrógeno sobre la reacción durante aproximadamente una hora ya que aproximadamente el 8% del disolvente se evaporó. La mezcla se transfirió a una caja de guantes y se filtró en templado (se obtuvo un filtrado verde). Los sólidos se lavaron una vez con clorobenceno y dos veces con hexano, después se secaron con nitrógeno en movimiento. Se obtuvieron 12,0 g de polvo verde claro mullido compuesto por gránulos que se agrupaban alrededor de 10 a 15 micras de diámetro.

50 Ejemplo 9

Complejo que contiene magnesio, titanio (+3), titanio (+4)

55 *Preparación de precursor*

Se preparó un precursor de procatalizador de polimerización que comprendía una mezcla de magnesio, titanio (+3) y titanio (+4) según la reacción siguiente:



Se mezclaron Mg(OEt)_2 (8,6 g, 75 mmoles) y TiCl_3 (1,08 g, 7,0 mmoles) con 100 g de clorobenceno en un recipiente de 240 ml (8 onzas). Se añadieron entonces orto-cresol (o-cresol, 1,00 g, 9,25 mmoles), TiCl_4 (0,95 g, 5,0 mmoles) y Ti(OEt)_4 (3,36 g, 95%, 14,0 mmoles). El recipiente se colocó entonces en un baño de aceite a 102°C, y después se añadió rápidamente etanol (3,96 g, 85,9 mmoles). La suspensión espesa negra se agitó durante 42 minutos a 440 rpm después de lo cual todos los gránulos del etóxido de magnesio parecían haber reaccionado para obtenerse una suspensión espesa de color verde oscuro. Se retiró el tapón del recipiente y se pasó un flujo suave de nitrógeno sobre la reacción durante 42 minutos mientras se evaporó en 7% de la disolución. La suspensión se transfirió a una caja de guantes y se filtró caliente. Los sólidos se lavaron una vez con clorobenceno y dos veces con

ES 2 292 453 T3

hexano, y después se secaron con nitrógeno en movimiento. Se obtuvieron 12,1 g de polvo verde claro compuesto predominantemente por partículas en forma de limones de aproximadamente 10 a 12 micras de diámetro.

5 Ejemplo 10

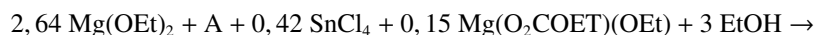
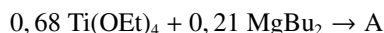
Complejo que contiene magnesio, estaño, titanio (+3/+4)

Preparación de precursor

10

Se preparó un precursor de procatalizador de polimerización que comprendía una mezcla de magnesio, titanio (+3/+4) y estaño según las reacciones siguientes:

15



20

Se disolvió Ti(OEt)_4 (4,11 g, 95%, 17,1 mmoles de Ti, 4,46 mmoles de etanol) en 100 g de clorobenceno en un recipiente de 240 ml (8 onzas) en atmósfera de nitrógeno. Se añadió, con agitación, una disolución 1,0 M de Bu_2Mg en heptano (7,33 ml, 5,23 g; se añadieron 7,33 mmoles extra para reaccionar con el 5% de etanol del Ti(OEt)_4) y la suspensión espesa de color azul marino intenso se dejó agitar durante una noche a temperatura ambiente. A esa suspensión espesa agitada se le añadió SnCl_4 (2,71 g, 10,4 mmoles) seguido de Mg(OEt)_2 (7,31 g, 63,9 mmoles) y etóxido de magnesio carbonizado (0,6 g, 3,8 mmoles). Se tapó el recipiente y se colocó en un baño de aceite a 100°C, entonces se añadió etanol rápidamente (3,46 g, 75 mmoles) para dar una suspensión espesa gris. Se dejó agitar la mezcla a 440 rpm durante 2 horas después de lo cual todos los gránulos de etóxido de magnesio parecían haber reaccionado para producir una suspensión espesa turbia. Se retiró la tapa y se pasó un flujo suave de nitrógeno sobre la reacción durante hasta que aproximadamente el 7% del disolvente se hubo evaporado. La reacción se transfirió a una caja de guantes y se filtró templada. Los sólidos se lavaron una vez con clorobenceno y dos veces con hexano, después se secaron con nitrógeno en movimiento. Se obtuvieron 11,0 g de polvo gris compuesto por gránulos translúcidos en el intervalo de 15 - 20 micras de diámetro.

25

30

35 Ejemplo 11

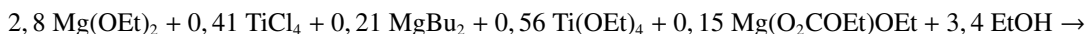
Complejo que contiene magnesio, titanio (+3), titanio (+4)

Preparación de precursor

40

Se preparó un precursor de procatalizador de polimerización que comprendía una mezcla de magnesio, titanio (+3) y titanio (+4) según la reacción siguiente:

45



50

Se disolvió TiCl_4 (1,94 g, 10,25 mmoles) en 90 g clorobenceno desgasificado con nitrógeno en un recipiente de 240 ml (8 onzas). Mientras se agitaba vigorosamente se añadió una disolución 1,0 M de Bu_2Mg en heptano (5,1 ml, 3,64 g, 5,1 mmoles). Después de agitar una hora a aproximadamente 50°C, se añadieron Mg(OEt)_2 (8,0 g, 69,9 mmoles) y Ti(OEt)_4 (3,36 g, 95%, 14 mmoles) seguidos de una mezcla de {0,6 g de etóxido de magnesio carbonizado (3,8 mmoles) + 3,14 g de etanol (68 mmoles) + 1,21 g de butanol (16 mmoles)}. El recipiente y se colocó en un baño de aceite a 100°C y se aclararon las paredes con 10 g de clorobenceno y la suspensión espesa marrón intensa se agitó durante 3,1 horas a 440 rpm después de lo cual casi todos los gránulos de etóxido de magnesio parecían haber reaccionado. Se retiró el tapón del recipiente y se pasó un flujo suave de nitrógeno sobre la reacción durante aproximadamente una hora ya que aproximadamente el 15% del disolvente se evaporó. Se detuvo el calentamiento y se dejó la mezcla agitar y enfriarse durante 3 días, después se transfirió a una caja de guantes y se filtró. Los sólidos se lavaron una vez con clorobenceno y dos veces con hexano, después se secaron con nitrógeno en movimiento. Se obtuvieron 12,8 g de polvo verde compuesto por gránulos agrupados entorno a 5 micras de diámetro.

55

Preparación de procatalizador de polimerización

60

Los procatalizadores de polimerización se prepararon a partir de aproximadamente 2,1 - 2,3 g de cada uno de los precursores de los Ejemplos 2- 7 poniéndolos en contacto con dicloruro de etilaluminio según el procedimiento perfilado en el Ejemplo 1 anterior.

65

Un procatalizador de polimerización se preparó a partir de aproximadamente 2,3 g del precursor del Ejemplo 10 poniéndolo en contacto con dicloruro de etilaluminio según el procedimiento perfilado en el Ejemplo 1 anterior excepto en que se uso sólo un único lavado de 12 ml de etilaluminio al 25% en tolueno.

ES 2 292 453 T3

Un procatalizador de polimerización se preparó a partir de aproximadamente 2,5 g del precursor del Ejemplo 11 poniéndolo en contacto con dicloruro de etilaluminio según el procedimiento perfilado en el Ejemplo 1 anterior excepto en que se usó sólo un único lavado de 16 ml de etilaluminio al 25% en tolueno.

5 Polimerizaciones de suspensiones espesas

Los procatalizadores preparados anteriormente se polimerizaron usando el procedimiento perfilado en el Ejemplo 1 (Parte A) anterior. Excepto como se observa en la tabla siguiente, cada polimerización usó aproximadamente 0,5 ml de la suspensión espesa de procatalizador aproximadamente al 0,6% en aceite mineral (aproximadamente 2,5 mg de procatalizador), 0,26 ml de disolución 1,56 M de trietilaluminio/heptano, 280- 360 cc estándar de hidrógeno, 15 ml de hexeno en un diluyente de 500 ml de hexano. Las polimerizaciones se realizaron durante un periodo de 30 minutos y los rendimientos de polímero de polimerización se extrapolaron linealmente a una hora para obtener la productividad como kg de polímero/g de catalizador/ 0,7 MPa (100 psi) de etileno/hora. El deterioro se representa como la disminución en el consumo de etileno a lo largo de los últimos 20 minutos de la polimerización. La relación de flujo se da como I21/I5 o como MFR (valores entre paréntesis).

TABLA

Resultados de la polimerización de suspensiones espesas

20

25

30

35

40

Precursor Ej. #	Productivi- dad kg/g cat	b.d. g/cc	FI dg/min	I ₂₁ /I ₅ MFR)	Deterioro %/20 min
1	126	0,253	6,88	(34)	57%
2	70,6	0,276	12,6	(39)	40%
3	85,6	0,269	9,6,6	(34)	56%
4	4,47*	0,317	>1,000	---	66%
5	77,8	0,278	12,2	(35)	45%
6	76,3	0,246	7,78	(32)	56%
7	33,8	0,172	9,05	11	42%
8	101,1	0,327	3,28	11	51%
10	58,1	0,245	12,5	10	40%
11	103,7	0,303	11,3	11	38%

* Se añadieron al reactor 0,1 mmoles de etiltricloroacetato + 0,4 mmoles de DEAC

*** 1,0 mmoles de Al(iBu)₃, 1,200 cc estándar de H₂

45

Ejemplo 12

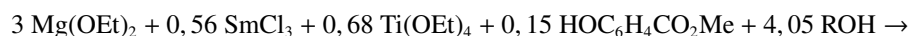
Complejo que contiene magnesio, samario, titanio

50

Preparación de precursor

Se preparó un procatalizador de polimerización que comprendía una mezcla de magnesio, samario e hierro según la reacción siguiente:

55



Se mezclaron Mg(OEt)₂ (8,6 g, 75 mmoles) y 2,11 g de SmCl₃ (14,0 mmoles) con 100 g de clorobenceno (90 ml), en un recipiente de 240 ml (8 onzas), después se añadió 4,11 g de Ti(OEt)₄ (95%, 17,1 mmoles). Después de agitar un minuto, se añadió salicilato de metilo (0,38 g, 2,5 mmoles). El recipiente se colocó en un baño de aceite a 105°C, y entonces se añadió rápidamente una mezcla de 5,0 ml de etanol (3,92 g, 85 mmoles) y 1,5 ml de butanol (1,21 g, 16,3 mmoles) y se agitó la mezcla a 440 rpm. Después de una hora la suspensión espesa había comenzado a formar grumos así que se aumentó la velocidad de agitación a 660 rpm. Después de otros 45 minutos se añadió más etanol (6 ml) para dispersar los grumos. Después de un tiempo total de 2 horas, era evidente que algo de Mg(OEt)₂ permanecía sin reaccionar, así que se añadieron otros 1,08 g de aldehído salicílico. A 4 horas de tiempo total, sólo unos pocos gránulos permanecían en la disolución de color rojo sangre así que se apagó la calefacción para dejar la disolución agitar y enfriarse. Después de varias horas de enfriamiento, durante los cuales habían precipitado cristales

65

ES 2 292 453 T3

en las paredes, el baño de aceite se elevó a 60° y se evaporó aproximadamente 1/3 del disolvente en una corriente suave de nitrógeno. Se filtró la suspensión espesa y los sólidos se lavaron dos veces con clorobenceno, dos veces con hexano el aspirado en seco para dar 6,0 g de agregados translúcidos gruesos de color blanco compuestos por partículas de 20-35 μm de aspecto cristalino.

5

Polimerización de la suspensión espesa

Un procatalizador no se preparó directamente a partir de este precursor. En vez de un agente clorante, en forma de cloruro de dietilaluminio, se añadió al reactor de polimerización junto con el precursor. A un reactor de acero inoxidable de un litro, que contenía 500 ml de hexano y 15 ml de 1-hexeno, se añadieron 894 centímetros cúbicos estándar (scc, por sus siglas en inglés) de H_2 (0,14 MPa (20 psi) de presión parcial). Se inyectó trietilaluminio (0,25 mmoles de una disolución 1,56 M en heptano) mediante una jeringuilla. Se inyectó el catalizador (4,7 ml de suspensión espesa al 1,2% del precursor de Mg/Ti/Sm) desde una bomba de 50 ml usando presión de etileno y aproximadamente 20 ml de hexano. Se añadió etileno hasta una presión total de 1,19 MPa. (158 psi). Después de 10 minutos no se había consumido etileno así que se inyectaron 1,5 ml de disolución 1,5 M de cloruro de dietilaluminio/heptano en el reactor mediante una jeringuilla después de lo cual comenzó la polimerización. Después de polimerizar durante 30 minutos a 85°C, mientras se añadía etileno a demanda para mantener la presión total a 1,19 MPa (158 psi), la reacción se detuvo inyectando 2 ml de isopropanol. La velocidad de deterioro del catalizador había sido de 65%/20 minutos. El polímero recogido se dejó secar al aire toda la noche antes de la caracterización. La polimerización produjo 47,7g de polímero que correspondían a una productividad de aproximadamente 11,9 kg de polímero/g de catalizador/0,7 MPa (100 psi) de etileno/hora.

Como se puede observar en los Ejemplos anteriores, se pueden preparar diversos precursores mixtos que contienen metales, que a su vez producen procatalizadores de polimerización sumamente activos. Los precursores de metales mixtos de la invención, cuando se convierten en procatalizadores de polimerización, producen polímeros que tienen elevada densidad aparente y un intervalo de distribuciones de peso molecular, y los catalizadores tienen un modesto deterioro del catalizador. Usando las directrices proporcionadas en la presente memoria, los expertos en la técnica son capaces de hacer a medida procatalizadores de polimerización para proporcionar una variedad de velocidades de deterioro del catalizador y polímeros que tienen una variedad de distribuciones de peso molecular. Los Ejemplos inventivos proporcionan también procatalizadores de polimerización que conservan la excelente morfología del precursor para generar de esta forma un polímero que tiene menos finos, así como un menor contenido de xilenos solubles.

35

40

45

50

55

60

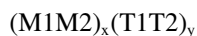
65

ES 2 292 453 T3

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un precursor de complejo de alcóxido metálico mixto que comprende:

a) un componente de metal mixto representado por la fórmula siguiente:



en la que M1 y M2 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de uno o más metales, en estado de oxidación +2, seleccionados de Mg, Ca, Mn, Cu, Co, y Zn,

T1 y T2 son diferentes y se seleccionan de uno o más metales, en estado de oxidación +3, +4, o +5, seleccionados de Ti⁺³, Ti⁺⁴, Zr, V⁺⁴, V⁺⁵, Sm, Fe, Sn, Ni, Rh, Co, Cr, Mo, W y Hf,

la relación molar de x/y es de 2,5 a 3,75

en la que si M1 y M2 son ambos Mg entonces T1 y T2 no se eligen ambos de Zr y Ti⁺⁴; y

b) al menos un grupo alcóxido y un grupo cloruro complejados con el componente a)

dicho método comprende i) poner en contacto, en un diluyente de reacción inerte, uno o más alcóxidos M1 y M2; uno o más alcóxidos T1 o T2; y un haluro seleccionado de TiCl₃, TiCl₄, VCl₄, FeCl₃, SnCl₄, HfCl₄, MnCl₂, MgCl₂, y SmCl₃ y ii) separar el complejo sólido de la mezcla.

2. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que M1 y M2 son uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Mg, Mn, Co, y sus mezclas.

3. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que todos los grupos alcóxido son metóxido o etóxido.

4. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que x/y está dentro del intervalo de 2,7 a 3,5.

5. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la relación molar de metales mixtos M1 y M2 a metales mixtos T1 y T2 es de 2,5:1 a 3,5:1.

6. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que está presente un agente de separación y el diluyente inerte de la reacción es un hidrocarburo o halohidrocarburo.

7. Un método como se reivindica en la reivindicación 6, en el que la reacción se conduce a una temperatura de reacción de 50°C a 120°C.

8. Un método como se reivindica en la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que está presente adicionalmente en la reacción un alcohol alifático.

9. Un método como se reivindica en la reivindicación 8, en el que el alcohol se selecciona de etanol, butanol, y sus mezclas.

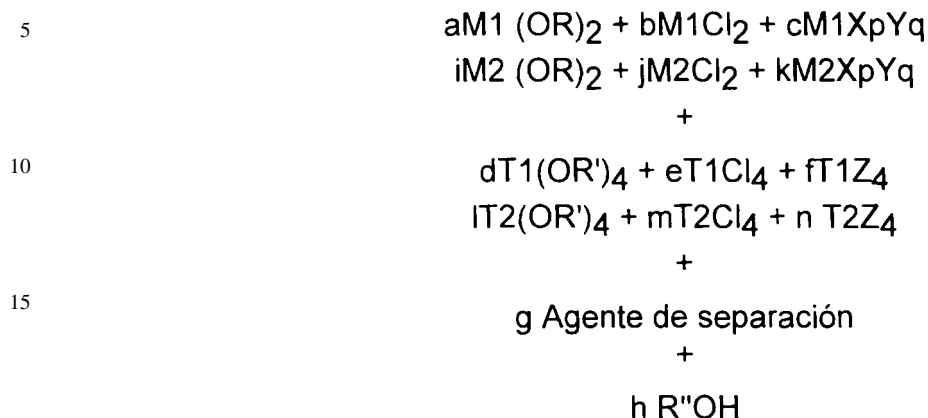
10. Un método como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 6 y 9, en el que un agente de separación seleccionado de cresol, 3-metoxifenol, 4-dimetilaminofenol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol o p-clorofenol, HCHO, CO₂, B(OEt)₃, SO₂, Al(OEt)₃, CO₃²⁻, Br⁻, (O₂COEt)⁻, Si(OR)₄, R'Si(OR)₃, y P(OR)₃, en los que R y R' son iguales o diferentes y son metilo o etilo, está adicionalmente presente en la reacción.

11. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que un compuesto fenólico seleccionado de fenol, halofenoles, alquilC₁₋₄fenoles y dialquil(C₁₋₄)aminofenoles está adicionalmente presente en la reacción.

12. Un método como se reivindica en la reivindicación 11, en el que un compuesto fenólico seleccionado de fenol, p-cresol, o-cresol, 3-metoxifenol, aldehído salicílico, salicilato de metilo, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,4-dietilfenol, p-clorofenol, p-bromofenol, 2,4-diclorofenol, p-dimetilaminofenol y m-dietilaminofenol se encuentra presente adicionalmente en la reacción.

ES 2 292 453 T3

13. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el precursor se hace de acuerdo con la secuencia de reacción siguiente:



en la que

$$a + b + c + i + j + k = 3;$$

$$p + q = 2;$$

R, R', R'' son cada uno individualmente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o sus mezclas;

X se selecciona de un haluro o un alcóxido;

M1 y M2 son como se definió en la reivindicación 1;

Y se selecciona de haluros, alcóxidos, y aniones de separación;

$$0,4 < d + e + f < 2;$$

T1 y T2 son como se definió en la reivindicación 1;

$$0,8 < d + e + f + i + m + n < 1,2;$$

Z se selecciona de haluros, alcóxidos, amidas, y sus mezclas;

$$0 < g \leq 2; \text{ con la condición de que si Y es un anión de separación, entonces } 0 < g + cq + kq < 2;$$

R''OH es un alcohol, o sus mezclas; y

$$0,5 < h < 8.$$

14. Un método de preparación de un procatalizador de polimerización que comprende preparar un complejo de alcóxido metálico mixto mediante un método como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes y, después separar el complejo sólido de la mezcla y secar, halogenar el complejo.