

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 930 635**

51 Int. Cl.:

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2016 PCT/BR2016/050113**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.11.2017 WO17185149**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2016 E 16729753 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2022 EP 3448894**

54 Título: **Catalizador heterogéneo multisitio, procedimiento de preparación del mismo y procedimiento de obtención de poliolefinas usando dicho catalizador**

30 Prioridad:

27.04.2016 BR 102016093783

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

20.12.2022

73 Titular/es:

**BRASKEM S.A. (100.0%)
Rua Eteno 1561, Complexo Petroquímico de
Camaçari
42810-000 Camaçari BA, BR**

72 Inventor/es:

**FISCH, ADRIANO GIRALDI;
CARDOSO, MAILA NOELI y
BRAMBILLA, RODRIGO**

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 930 635 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador heterogéneo multisitio, procedimiento de preparación del mismo y procedimiento de obtención de poliolefinas usando dicho catalizador

5

Campo de la técnica

[0001] La presente invención se refiere a la síntesis y uso de oxopolímeros a base de titanio para preparar catalizadores adecuados para reacciones de polimerización de olefinas y/o copolimerización de olefinas y alfa-olefinas.

10 La presente invención describe además la síntesis de catalizadores formulados a partir de oxopolímeros a base de titanio, así como reacciones de polimerización y/o copolimerización de olefinas utilizando los mismos.

Descripción del estado de la técnica

15 **[0002]** Hay varios compuestos químicos capaces de catalizar las reacciones de polimerización de olefinas y copolimerización de olefinas y alfa-olefinas. Para diferenciar mejor entre estos diferentes compuestos, éstos se pueden clasificar en: (i) catalizadores de Ziegler-Natta, (ii) catalizadores de Phillips, (iii) catalizadores de metaloceno y (iv) catalizadores post-metaloceno. Otra clasificación posible se refiere a la multiplicidad de tipos y naturaleza de sitios activos presentes en los catalizadores, que comprenden catalizadores de sitio único y catalizadores de múltiples sitios.

20 Es más, los catalizadores utilizados para la polimerización de olefinas y la copolimerización de olefinas y alfa-olefinas se clasifican según su capacidad de disolverse en el medio de reacción de polimerización, donde los catalizadores homogéneos son aquellos solubles en el medio, mientras que los catalizadores heterogéneos son aquellos insolubles en el medio de polimerización. Una descripción más detallada de los tipos de catalizadores y su uso en la polimerización de olefinas se encuentra en B. Krentzel, Y. V. Kissin, V. J. Kleiner y L. L. Stotskaya, *Polymers and Copolymers of Higher Alpha-olefins*, Cincinnati: Hanser, 1997.

25 **[0003]** Los catalizadores adecuados han de ser capaces de polimerizar olefinas, así como copolimerizar olefinas y alfa-olefinas a alta productividad, lo que da como resultado polímeros de masa molar promedio y distribución de masa molar adecuados para fabricar diferentes productos típicos de la aplicación de poliolefinas, tales como, por ejemplo, películas tubulares y tambores.

[0004] La solicitud de patente n.º WO093930/2013 se refiere al uso de un donante externo de dialquil dialcoxisilano en la síntesis del catalizador de Ziegler-Natta para su uso en plantas de tecnología de suspensión. Los autores de esta solicitud declaran que el uso de este compuesto genera un catalizador que tiene una mayor masa molar promedio y una distribución de masa molar más estrecha en comparación con un catalizador sintetizado de manera similar en ausencia de dicho donante externo. De manera similar, la patente n.º WO092453/2013 describe que la combinación de diferentes catalizadores de Ziegler-Natta junto con el uso de compuestos modificadores, tales como alcanos clorados y alcoxisilanos, cuando se añaden directamente al reactor de polimerización, permite producir polímeros que tienen una distribución de masa molar controlada y, por lo tanto, tienen propiedades diferenciadas. La patente n.º US8.557.931 describe que los polímeros que tienen propiedades diferenciadas se obtienen a través de un procedimiento de suspensión mediante el uso de un catalizador de Ziegler-Natta sintetizado a partir de un soporte de cloruro de magnesio con características adecuadas de morfología de poro. Según esta patente, el catalizador puede producir polietileno para la fabricación de películas tubulares procesadas con estabilidad de burbujas y reducción del contenido de gel, maximizando así sus propiedades mecánicas y ópticas. En vista del rendimiento del catalizador en el procedimiento de polimerización en suspensión, los documentos de patente n.º PI8803596-4, PI9002290-4, US5.292.837 y US5.648.309 describen que la densidad aparente del polvo de polímero y el tamaño promedio del mismo se pueden controlar adecuadamente a partir de la síntesis del catalizador, específicamente, a partir de la síntesis del soporte de cloruro de magnesio. La solicitud de patente n.º WO069400/2012 describe que la síntesis del soporte de cloruro de magnesio a partir de la cloración del precursor de etoxilato de magnesio en forma de partículas con un diámetro promedio de 1 µm da como resultado un catalizador capaz de producir polietileno para el procesamiento de artículos de soplado con alta estabilidad dimensional.

[0005] En general, y como se ejemplifica en los documentos descritos en la revisión de la técnica anterior, se pueden emplear diferentes procedimientos en la síntesis del catalizador de Ziegler-Natta con el fin de generar un catalizador capaz de polimerizar y/o copolimerizar etileno, produciendo así un polímero que tenga propiedades diferenciadas. Según los documentos mencionados en la revisión, el uso de modificadores, por poner un ejemplo del tipo donante externo, o el uso de soportes con una cierta morfología de poro, diámetro promedio, por poner un ejemplo, son capaces de generar catalizadores que tienen un rendimiento sobresaliente con respecto a las propiedades del polímero que producen.

60

[0006] Los compuestos organometálicos de estructura molecular oligomérica no se describen en la técnica anterior como compuestos químicos capaces de polimerizar y/o copolimerizar olefinas y alfa-olefinas. Por otra parte, estos compuestos no se utilizan para modificar catalizadores. Esto hace que esta clase de compuestos sea atractiva desde el punto de vista industrial. Por consiguiente, es crucial evaluar y caracterizar nuevos catalizadores formulados a partir de compuestos químicos organometálicos con estructura molecular oligomérica para proporcionar las

65

alternativas más prometedoras para catalizar reacciones de polimerización y copolimerización de olefinas, con el fin de obtener alta productividad y polímeros con características mejoradas.

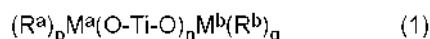
Objetivos de la invención

[0007] El objetivo de la invención es el de proporcionar catalizadores heterogéneos multisitio cuya formulación contiene oxopolímeros a base de titanio para producir poliolefinas con características mejoradas y cuyas propiedades se pueden regular ventajosamente según la aplicación prevista. Los oxopolímeros de la presente invención son compuestos organometálicos a base de titanio que tienen una estructura oligomérica.

Breve descripción de la invención

[0008] La presente invención se refiere a un compuesto químico organometálico a base de titanio que tiene una estructura molecular oligomérica, adecuado para la preparación de catalizadores capaces de polimerizar olefinas y copolimerizar olefinas y alfa-olefinas. Más específicamente, el compuesto se denomina oxopolímero de titanio y se utiliza para formular catalizadores heterogéneos multisitio para la polimerización de olefinas y/o copolimerización de olefinas y alfa-olefinas.

[0009] La fórmula química que representa los oxopolímeros de titanio se da en la ecuación 1 a continuación:



donde: (O - Ti - O) es la unidad monomérica del oligómero formada por n unidades; $R^{a,b}$ son sustituyentes idénticos o diferentes, y pueden ser un grupo halógeno o alcoxi de cadena lineal o ramificada o cíclica o incluso aromática; $M^{a,b}$ son idénticos o diferentes y pueden ser metales de transición de los grupos 4, 5 o 6 o, incluso, semimetales del grupo 14 de la tabla periódica. Como restricción, los subíndices p y q de los sustituyentes deben satisfacer el número de coordinación del M respectivo, y el nivel de polimerización n debe ser superior o igual a 3.

[0010] En esta invención, los oxopolímeros de titanio representados en la Ecuación 1 pueden ser sintetizados a través de una ruta sol-gel no hidrolítica, una técnica generalizada en la bibliografía. Los ejemplos de esta técnica, entre otros basados también en la síntesis sol-gel, están disponibles en la bibliografía (C. J. Brinker y G. H. Scherer, "Sol-gel Science", Nueva York: Academic Press, 2010) para sintetizar compuestos organometálicos que tienen estructura oligomérica, entre otras cosas, oxopolímeros de titanio.

[0011] Los compuestos organometálicos oligoméricos descritos en esta invención pueden catalizar la reacción de polimerización de olefinas y/o copolimerización de olefinas y alfa-olefinas y tienen un volumen molecular 2 a 100 veces superior al volumen equivalente de su monómero, es decir, su reactivo de partida.

[0012] Durante la síntesis del catalizador, la etapa de incorporar oxopolímeros de titanio en el soporte heterogéneo se puede llevar a cabo mediante el uso de técnicas conocidas en la bibliografía, tales como impregnación o precipitación (R. L. Augustine, Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist, Nueva York: Marcel Dekker, 1995; J. W. Geus y J. A. R. van Veen, "Preparation of Supported Catalysts", en Catalysis, J. A. Moulijn, P. W. N. M. van Leeuwen y R. A. van Santen, Eds., Ámsterdam, Elsevier, 1993, págs. 342-360; F. Schuth, M. Hesse y K. K. Unger, "Precipitation and Coprecipitation" en Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 1, G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth y J. Weitkamp, Eds., Weinheim, Wiley-VCH, 2008 y G. Rothenberg, Catalysis, Weinheim: Wiley-VCH, 2008).

Breve descripción de las figuras

[0013]

Figura 1: Comparación del catalizador CHOT115 analizado en el Ejemplo 2 con el catalizador blanco.

Figura 2: Los parámetros operativos de la prueba en la planta piloto realizada en el Ejemplo 3. ppC2 es la presión parcial de etileno en el reactor, H2/C2 es la relación molar de hidrógeno respecto a etileno en la cúpula del reactor y C4/C2 es la relación molar de 1-butano (utilizado como comonómero) respecto a etileno en la cúpula del reactor.

Figura 3: Región de IF y densidad de los polímeros producidos por los catalizadores CHOT115 y CHInd analizados en el Ejemplo 3.

Figura 4: Productividad catalítica de CHOT115 y CHInd para las diferentes condiciones del reactor de la prueba en planta piloto, según el Ejemplo 3.

Figura 5: La masa molar promedio de los polímeros producidos con CHOT 115 y CHInd en el Ejemplo 3. (a) Mw y (b) Mz.

Descripción detallada de la invención

[0014] La presente invención se refiere a un compuesto químico organometálico denominado oxopolímero de titanio, teniendo dicho compuesto una estructura molecular oligomérica y siendo capaz de catalizar la reacción de polimerización de olefinas y/o copolimerización de olefinas y alfa-olefinas. El oxopolímero de titanio se utiliza para formular catalizadores heterogéneos multisitio, que se incorporan al mismo por impregnación o precipitación.

5

Síntesis de oxopolímeros de titanio

[0015] La síntesis de oxopolímeros de titanio tiene lugar a través de una ruta sol-gel no hidrolítica, entre otras técnicas generalizadas en la bibliografía para lograr este resultado. En la ruta sol-gel no hidrolítica (L. Bourget, R. J. P. Corriou, D. Leclercq, P. H. Mutin y A. Vioux, "Non-hydrolytic Sol-gel Routes to Silica", Journal Non-crystalline Solids, vol. 242, págs. 81-92, 1998), los oxopolímeros de titanio pueden ser producidos por la reacción química entre cloruro de titanio (IV) y tetralcóxido de titanio (IV) y catalizados por un ácido de Lewis, tal como, cloruro férrico (III), cloruro de aluminio o cloruro de magnesio, por nombrar algunos.

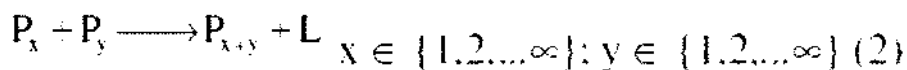
[0016] La reacción tiene lugar a una temperatura de aproximadamente 90-150 °C, pero, dependiendo del ácido de Lewis que se utilice, puede disminuirse o aumentarse para asegurar la conversión completa de los reactivos.

[0017] El tiempo total de reacción es de aproximadamente 2-12 h.

[0018] La reacción debe tener lugar preferentemente en un reactor cerrado bajo agitación y en un sistema adecuado para calentamiento y refrigeración. Dado que tanto los reactivos como los productos son sensibles a la humedad y al oxígeno, éstos deben manipularse en una atmósfera inerte.

[0019] El producto de reacción, oxopolímero de titanio, así como parte de los subproductos y reactivos no convertidos del producto se obtienen en forma de una solución en el disolvente de reacción. En una realización preferida, no se lleva a cabo ninguna etapa que implique la purificación de oxopolímeros de titanio. Sin embargo, la solución final se puede concentrar o diluir.

[0020] El nivel de polimerización se controla mediante la relación estequiométrica de los reactivos, de la misma manera como se hace para una reacción de policondensación, según el esquema de la Ecuación 2:



donde: P_x y P_y indican las cadenas de un polímero de nivel de polimerización x e y , respectivamente, y L es el subproducto de la masa molar reducida.

[0021] Según lo anterior, la reacción de síntesis de los oxopolímeros de titanio, que tiene por objeto producir catalizadores de polimerización, puede desarrollarse de conformidad con las relaciones de estequiometría mostradas en la Ecuación 3:

40

$$CT : TAT = (1,5 - 3) : 1 \quad (3a)$$

$$TAT : CT = (1,5 - 3) : 1 \quad (3b)$$

45 donde: CT indica el precursor de cloruro de titanio (IV) y TAT, tetralcóxido de titanio (IV).

[0022] El tamaño de molécula promedio de oxopolímero de titanio depende del nivel de polimerización. Los catalizadores formulados con oxopolímeros de titanio de diferentes tamaños presentan diferentes rendimientos, tanto en términos de productividad del catalizador como de propiedades de la poliolefina producida. Los resultados que se muestran en el Ejemplo 1 detallan la influencia de la relación molar del reactivo en el rendimiento del catalizador formulado a partir de oxopolímero de titanio.

[0023] El grupo alcóxido puede reemplazarse por solo un grupo alquilo, o incluso por una combinación de los siguientes grupos: metilo, etilo, propilo, 2-propilo, butilo, 2-butilo, 2,2-dimetiletilo, 2-etilhexilo, por nombrar algunos. La selección del grupo alquilo depende (i) de la solubilidad que proporciona al producto de la reacción y (ii) del rendimiento del catalizador formulado con oxopolímero de titanio sintetizado, principalmente en términos de propiedades deseadas del polímero.

[0024] El tipo de ácido de Lewis y la cantidad utilizada en esta reacción sol-gel afectan al tiempo de reacción, como se sugiere en la bibliografía (L. Bourget, R. J. P. Corriou, D. Leclercq, P. H. Mutin y A. Vioux, "Non-hydrolytic Sol-gel Routes to Silica", Journal Non-crystalline Solids, vol. 242, págs. 81-92, 1998). La selección del ácido de Lewis

60

adecuado depende del tiempo de reacción y de la disponibilidad comercial del mismo. En general, la cantidad de ácido de Lewis utilizada en la reacción sol-gel es de aproximadamente 0,2 % en masa con respecto a la suma de las masas de cloruro de titanio y tetralcóxido de titanio utilizadas.

- 5 **[0025]** El medio de reacción es preferentemente un disolvente orgánico alifático. Sin embargo, la selección de un disolvente adecuado depende de: la reactividad del reactivo, la solubilidad del reactivo, los productos y subproductos de la reacción sol-gel, la volatilidad, la purificación y el reciclaje, y la disponibilidad comercial.

[0026] A continuación se enumera la fórmula típica para la síntesis de oxopolímeros de titanio:

- 10 (i) En un reactor cerrado, bajo agitación, disolver todos los reactivos, cloruro de titanio (IV) o tetralcóxido de titanio (IV) en el disolvente. Preferentemente, utilizar tetralcóxido de titanio (IV) y hexano como disolvente;
 (ii) Añadir a la mezcla obtenida en el punto (i) el ácido de Lewis en su totalidad. Preferentemente, utilizar cloruro de aluminio como ácido de Lewis;
 15 (iii) Distribuir lentamente el segundo reactivo, cloruro de titanio (IV) o tetralcóxido de titanio (IV), a la mezcla del punto (ii). La velocidad de adición de este componente debe ser tal que la temperatura del medio de reacción se controle entre 20-50 °C, preferentemente no superior a 40 °C. Preferentemente distribuir cloruro de titanio (IV) en esta etapa;
 (iv) Aumentar la temperatura del medio de reacción formado por la mezcla del punto (iii) a 90-150 °C, preferentemente a 120 °C;
 20 (v) Dejar el medio de reacción resultante de (iv) bajo agitación durante 2-12 h, preferentemente 4 h;
 (vi) Después del tiempo establecido en (v), enfriar a temperatura ambiente y almacenar la solución de oxopolímero de titanio como la obtenida.

25 *Preparación del catalizador*

[0027] Los oxopolímeros de titanio sintetizados se utilizan para preparar el catalizador heterogéneo multisitio. Estos catalizadores pueden polimerizar olefinas y/o copolimerizar olefinas y alfa-olefinas.

- 30 **[0028]** Los catalizadores heterogéneos consisten principalmente en dos partes: (i) soporte y (ii) complejos catalíticos. El soporte tiene la función peculiar de transportar los complejos catalíticos; mientras que estos últimos desencadenan la reacción de polimerización.

[0029] En esta invención, la incorporación de oxopolímero de titanio en el soporte puede tener lugar mediante
 35 (i) la impregnación del volumen de poro disponible del mismo a partir de una solución de oxopolímero de titanio o (ii) la precipitación de oxopolímero de titanio en el área disponible en la superficie de soporte. En esta invención, se prefiere la precipitación en términos técnicos.

- [0030]** El cloruro de magnesio y la sílice son generalmente materiales utilizados como soporte para
 40 catalizadores de polimerización de olefinas. Sin embargo, el uso de otros materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, está ampliamente estudiado y generalizado en la bibliografía (se mencionará, por ejemplo, J. C. Chadwick, T. Garoff y J. R. Severn, "Traditional Heterogeneous Catalyst" en Tailor-made Polymers, J. R. Severn y J. C. Chadwick, Eds., Weinheim, Wiley-VCH, 2008). Se prefiere cloruro de magnesio en esta invención.

- 45 **[0031]** En general e independientemente del material, el soporte necesita ser tratado física o químicamente para adaptar su superficie para recibir los sitios activos. Los tratamientos físicos incluyen, por poner un ejemplo, calcinación y molienda; mientras que los tratamientos químicos incluyen la reacción entre el soporte y los agentes modificadores de la superficie, o incluso respaldan la disolución y la reprecipitación (Y. Kissin, Alkene Polymerization Reaction with Transition Metal Catalysts, Ámsterdam: Elsevier, 2008, págs. 277-284; y J. C. Chadwick, T. Garoff y J. R. Severn, "Traditional Heterogeneous Catalyst" en Tailor-made Polymers, J. R. Severn y J. C. Chadwick, Eds., Weinheim, Wiley-VCH, 2008).

[0032] La fórmula típica para preparar el catalizador utilizando preferentemente cloruro de magnesio como soporte e incluyendo la etapa de inmovilización de oxopolímeros de titanio en el mismo, se enumera a continuación:

- 55 (i) En un molino de bolas, moler el soporte en presencia de un donante interno, si se desea. Preferentemente, moler el soporte durante 2-12 h, preferentemente 4 h, a temperatura ambiente; el tamaño promedio de partícula Sauter debe ser del orden de 1-50 µm, preferentemente, 8-12 µm;
 (ii) Después de la etapa de molienda (i), almacenar el soporte tratado;
 60 (iii) Añadir un volumen de disolvente a un recipiente provisto de agitación y a continuación añadir el soporte tratado y almacenado en el punto (ii); mantener la suspensión formada de este modo a una temperatura de 2-10 °C, preferentemente 5 °C;
 (iv) Distribuir lentamente cloruro de titanio a la suspensión formada en el punto (iii); La temperatura de la suspensión durante la distribución debe mantenerse entre 2-10 °C, preferentemente 5 °C por enfriamiento, si es
 65 necesario. Esta etapa puede repetirse de modo que el cloruro de magnesio tratado adsorba la cantidad deseada

de cloruro de titanio;

(v) Filtrar el sólido obtenido en el punto (iv) y secar al vacío. Por lo tanto, el sólido obtenido se denomina precatalizador y puede almacenarse tal como se obtiene;

(vi) Añadir un volumen de disolvente a un recipiente provisto de agitación;

5 (vii) Añadir el precatalizador del punto (v) al disolvente del punto (vi), manteniendo la suspensión obtenida en agitación; (viii) Añadir un agente reductor en su totalidad a la suspensión del punto (vii) y dejar en agitación;

(ix) En agitación, distribuir el oxopolímero de titanio en solución a la suspensión obtenida en el punto (viii); la velocidad de adición de la solución de oxopolímero de titanio deberá ser tal que se evite la formación de grumos en la misma solución o su depósito en las paredes del recipiente; en caso necesario, la solución de oxopolímero de titanio puede ser diluida;

10 (x) Elevar la temperatura de la suspensión obtenida en el punto (ix) a 40-100 °C, preferentemente 60 °C, y dejar en agitación durante 1-10 h, preferentemente 2 h;

(xi) Después del tiempo de agitación descrito en el punto (x), reducir la temperatura de la suspensión y almacenar tal como se obtiene para ser utilizada como un catalizador heterogéneo multisitio.

15

[0033] El catalizador heterogéneo multisitio a base de oxopolímero de titanio de la presente invención se puede utilizar con éxito en reacciones de polimerización de olefinas y/o copolimerización de olefinas y alfa-olefinas.

[0034] La productividad del catalizador según la presente invención y las propiedades del polímero obtenido con el catalizador son superiores, especialmente en términos de masa molar promedio. Los catalizadores heterogéneos formulados con oxopolímeros de titanio en la presente invención tienen una reactividad reducida al hidrógeno, cuando se utiliza como agente regulador de la masa molar promedio.

[0035] Es más, una combinación con otros tipos de compuestos catalíticos, que también pueden polimerizar olefinas o copolimerizar olefinas y alfa-olefinas permite producir polímeros con un ajuste preciso de la distribución de la masa molar y/o la distribución de la composición química. Por lo tanto, los polímeros con propiedades específicas para la aplicación se pueden producir a partir del uso de los compuestos organometálicos descritos en la invención.

[0036] Se describen ejemplos para resaltar la capacidad de polimerización de un catalizador sintetizado con oxopolímero de titanio en su formulación y las propiedades diferenciadas del polímero producido con su uso.

Ejemplos

[0037] A continuación se proporcionan algunos experimentos con respecto al uso del oxopolímero de titanio en la formulación catalizadora. Estos datos experimentales destacados muestran el ámbito y el alcance de la presente invención, sin que por ello se consideren limitantes en modo alguno. Con el fin de enfatizar la aplicabilidad de la invención, los Ejemplos 1 y 2 se refieren a las pruebas catalíticas a escala de laboratorio; mientras que el Ejemplo 3 muestra el uso del catalizador sintetizado utilizando oxopolímeros de titanio en la copolimerización de etileno y 1-buteno en una escala de planta piloto.

40

Ejemplo 1

[0038] En este ejemplo, los oxopolímeros de titanio se sintetizaron con relaciones molares de CT:TAT= 1:1,5 y CT:TAT= 1:3, y los respectivos oxopolímeros de titanio producidos se utilizaron para formular polímeros heterogéneos multisitio. A su vez, los catalizadores se utilizaron para polimerizar eteno y se analizaron los resultados de rendimiento de los catalizadores de polietileno producidos. La fórmula que se describe a continuación se utilizó para sintetizar oxopolímeros de titanio con una relación molar de CT:TAT= 1:1,5.

50 (i) En un reactor cerrado, provisto de agitación, se disolvieron 3,168 g de cloruro de titanio (IV) en aproximadamente 20 ml de n-octano PA;

(ii) Se añadieron 0,1 g de cloruro férrico (III) al punto (i);

(iii) Se añadieron 8,454 g de tetrabutóxido de titanio a la mezcla del punto (ii) a una velocidad de aproximadamente 0,7 g.min⁻¹ para mantener la temperatura del medio de reacción por debajo de 40 °C durante esta etapa;

55 (iv) La temperatura del medio de reacción formado por la mezcla del punto (iii) se elevó a 90-150 °C, preferentemente 120 °C;

(v) El medio de reacción resultante del punto (iv) estaba en agitación durante 240 min a 120 °C;

(vi) Después del tiempo establecido en (v), la mezcla obtenida se enfrió a temperatura ambiente y se almacenó tal como se obtuvo.

60 **[0039]** La fórmula descrita anteriormente se repitió cambiando (i) la masa de cloruro de titanio (IV) para 1,980 g (empleada en el punto (i)), y (ii) la masa de tetrabutóxido de titanio (IV) para 10,567 g (empleada en el punto (iii)). El oxopolímero de titanio obtenido a partir de la fórmula modificada tiene una relación molar de CT:TAT= 1:3. Para su referencia, los oxopolímeros de titanio sintetizados con relación TC: TAT = 1: 1,5 y TC: TAT = 1: 3 se denominaron respectivamente como OT115 y OT130.

65

[0040] La preparación del catalizador se llevó a cabo como se describe a continuación. Ambos oxopolímeros de titanio, OT115 y OT130, se utilizaron con el objetivo de comparar los resultados y demostrar el rendimiento.

- (i) En un molino de bolas, se molieron 20 g de cloruro de magnesio a temperatura ambiente (25 °C) y en una atmósfera inerte (nitrógeno); (ii) Después de la etapa de molienda del punto (i), se almacenó el cloruro de magnesio tratado;
- (iii) Se añadieron 700 ml de n-hexano a un recipiente de vidrio provisto de agitación mecánica y, posteriormente, se añadió el cloruro de magnesio previamente almacenado; la temperatura de la suspensión se mantuvo a 5 °C con la ayuda de un baño termostático;
- (iv) Se dispensaron lentamente 20 g de cloruro de titanio a la suspensión del punto (iii); la temperatura durante la dosificación se mantuvo a 5 °C;
- (v) El sólido obtenido en el punto (iv) se filtró y secó al vacío durante 2 h; el producto sólido se denominó precatalizador y se almacenó de manera que se obtuviera en atmósfera inerte;
- (vi) Se añadieron 40 ml de n-hexano a un recipiente provisto de agitación;
- (vii) Se añadió 1 g del precatalizador al disolvente del punto (vi), manteniendo la suspensión obtenida en agitación;
- (viii) Se añadió trietilaluminio (TEA) como agente reductor a la suspensión del punto (vii) y este se dejó en agitación durante 20 minutos; la relación molar Al/Ti utilizada fue de 1,05, teniendo en cuenta el Ti impregnado en el precatalizador;
- (ix) En agitación, se añadieron 0,21 ml de solución de oxopolímero de titanio (OT115 u OT130) a la suspensión obtenida en el punto (viii); la velocidad de adición es de 10 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$;
- (x) La temperatura de la suspensión obtenida en el punto (v) se elevó a 60 °C y la suspensión se dejó en agitación durante 2 h;
- (xi) Después del tiempo de agitación descrito en el punto (x), la temperatura de la suspensión se redujo a temperatura ambiente (25 °C) y la misma se almacenó tal como se obtuvo para ser utilizada como un catalizador heterogéneo multisitio.

[0041] La fórmula descrita anteriormente se repitió cambiando el tipo de solución de oxopolímero de titanio utilizada (OT115 u

- OT1130) en el punto (ix). Para su referencia, cuando se utilizó OT115, el catalizador final se conoce como CHOT115; y cuando se utilizó OT130, el catalizador final se conoce como CHOT130.

[0042] Los catalizadores heterogéneos CHOT115 y CHOT130 se analizaron en polimerización de eteno en las mismas condiciones de reacción, según la Tabla 1. La polimerización tuvo lugar en un reactor de acero de 0,3 l, en un sistema semidiscontinuo con temperatura controlada por un baño termostático y la presión total controlada por el caudal de etileno, que se añade de forma continua al reactor.

Tabla 1: Condiciones de polimerización

Parámetro	Valor	Unidad
Volumen del medio de	0,2	L
Temperatura	80	°C
Tiempo	60	s
[Ti]	3×10^{-5}	M
Al(TEA)/Ti	50	-
Presión parcial de eteno	2	bar

- [0043]** La reacción tuvo lugar en ausencia de hidrógeno y comonomeros.

[0044] El hexano se pretrató con tamices moleculares 3A y 13X.

- [0045]** El polímero resultante del experimento de polimerización del catalizador heterogéneo se secó a temperatura ambiente durante 24 h antes de que se determinara su masa para el cálculo de la productividad catalítica (Ecuación 4) y antes de someterse a caracterización. El polímero seco obtenido se caracterizó por su distribución de masa molar, que se determinó por cromatografía de permeación en gel (GPC).

$$p = \frac{m}{[\text{Ti}]V} \frac{f_{\text{Ti}}}{48} \quad (4)$$

- donde: p es la productividad ($\text{g}_{\text{pol}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), m es la masa del polímero (g), [Ti] es la concentración molar de Ti en la polimerización, V es el volumen del medio de reacción (L) y f_{Ti} es la fracción de masa de Ti en el catalizador (adimensional).

[0046] Los resultados obtenidos (consulte la Tabla 2) destacan que el catalizador CHOT115 tiene una mayor productividad catalítica que CHOT130. Las masas molares promedio M_n , M_w y M_z del polímero obtenido con el catalizador CHOT115 también son mayores. La amplitud de distribución de masa molar, evaluada por los valores M_w/M_n y M_z/M_n , se reduce cuando se compara con la del polímero obtenido con CHOT130. Estos resultados destacan claramente la posibilidad de controlar el rendimiento del catalizador final y las propiedades del polímero producido con este catalizador a través de alternativas de síntesis de oxopolímeros, en este caso, la relación molar CT: TAT.

Tabla 2: Caracterización del rendimiento de la resina y del catalizador.

Parámetro	CHOT 115	CHOT 130	Unidad
p	3744	1885	gpol.gcat ⁻¹
M_n	201	102	KDa
M_w	1383	974	KDa
M_z	5533	4331	KDa
M_w/M_n	6,9	9,5	
M_z/M_n	4,0	4,4	-

10

Ejemplo 2

[0047] En este ejemplo, las masas moleculares promedio (M_n , M_w y M_z) del polímero producido con el catalizador CHOT115 se comparan con las de un catalizador producido a través de la fórmula descrita anteriormente, pero sin incorporar el oxopolímero de titanio OT 115, de manera que sirva como una prueba en blanco. Como se muestra en los resultados de la Figura 1, el polímero obtenido con CHOT115 presenta masas moleculares promedio más altas que las respectivas del polímero producido con el catalizador blanco. Este resultado destaca la participación del oxopolímero de titanio, que se incorporó al catalizador por precipitación, en la determinación y/o control de las propiedades del polímero producido.

20

Ejemplo 3

[0048] En este ejemplo, la fórmula del catalizador CHOT115 se llevó a cabo para obtener 22 kg de catalizador y esto se analizó en un procedimiento de polimerización en suspensión de etileno (50 kg.h⁻¹ de PEAD de capacidad productiva). El objetivo de esta prueba es evaluar el rendimiento del catalizador heterogéneo multisitio sintetizado con oxopolímero de titanio a escala piloto y buscar evidencias de su empleabilidad en el procedimiento industrial. La evaluación se llevó a cabo mediante comparación con un catalizador que ya se ha utilizado en un procedimiento de polimerización industrial en suspensión de etileno, denominado CHInd, para su referencia. La ruta de síntesis de CHInd se describe en el documento n.º PI8803596-4.

30

[0049] La Figura 2 muestra los parámetros de reacción utilizados a lo largo de la prueba a escala piloto para los dos catalizadores analizados (CHOT115 y CHInd)

[0050] La Figura 3 muestra el índice de fluidez (FI) y la densidad de los polímeros obtenidos en cada condición de polimerización descrita previamente en la Figura 2. Como se muestra, el polímero producido con el catalizador CHOT115 tiene un IF mayor que el copolímero respectivo obtenido con CHInd en la región de densidad de 0,96-0,98 g.cm⁻³. Los resultados mostrados en la Figura 3 también demuestran que el catalizador CHOT115 puede producir polietileno de densidad alta y media (0,98-0,93 g.cm⁻³). La Figura 4 destaca que la productividad catalítica promedio del catalizador CHOT115 es similar a la del catalizador CHInd. La productividad promedio de CHOT115 fue de 1,5 t_{pol}.kg_{cat}⁻¹, mientras que la productividad promedio del catalizador CHInd fue de 1,8 t_{pol}.kg_{cat}⁻¹.

40

[0051] Las masas molares promedio M_w y M_z de los polímeros producidos por los catalizadores CHOT115 y CHInd para diferentes condiciones de reacción de la prueba se muestran en la Figura 5. Como se muestra, los polímeros producidos por los respectivos catalizadores son diferentes en términos de distribución de masa molar. En particular, el catalizador CHOT115, que contiene un oxopolímero de titanio, produce polímeros con mayor masa molecular promedio M_w y M_z , en la mayoría de las condiciones de polimerización analizadas con respecto a los polímeros respectivos obtenidos con el catalizador CHInd.

[0052] Según los Ejemplos 1-3, el uso de oxopolímeros de titanio en la síntesis de catalizadores heterogéneos multisitio da como resultado un catalizador final capaz de producir un polímero de etileno con propiedades diferenciadas, principalmente con respecto a la distribución de masa molar. Es factible regular la masa molar promedio del polímero así como la amplitud de distribución de masa molar mediante el uso de oxopolímeros de titanio en el catalizador. El Ejemplo 3 muestra claramente que el catalizador es industrialmente aplicable, al menos para producir polietileno de alta densidad con propiedades reguladas adecuadamente para aplicar el polímero en la fabricación de artículos tales como tambores cilíndricos, tambores, frascos, tubos y películas.

55

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador heterogéneo multisitio adecuado para reacciones de polimerización de olefinas y copolimerización de olefinas y alfa-olefinas **caracterizado por** comprender un soporte y, en su composición activa, un oxopolímero de titanio, siendo este último un compuesto químico organometálico que tiene una estructura oligomérica y una fórmula química dada en la Ecuación 1 a continuación:



- donde: (O - Ti - O) es la unidad monomérica del oligómero formado por n unidades; $R^{a,b}$ son sustituyentes idénticos o diferentes, y pueden ser un halógeno o, bien, un grupo alcoxi de cadena lineal o ramificada o cíclica o incluso aromática; $M^{a,b}$ son idénticos o diferentes y pueden ser metales de transición de los grupos 4, 5 o 6 o, incluso, semimetales del grupo 14 de la tabla periódica, donde los subíndices p y q de los sustituyentes deben satisfacer el número de coordinación del M respectivo, y el nivel de polimerización n debe ser superior o igual a 3, donde el soporte es pretratado con un catalizador de Ziegler-Natta.

2. El catalizador heterogéneo multisitio según la reivindicación 1 y **caracterizado porque** el oxopolímero de titanio se sintetiza por medio de una ruta sol-gel no hidrolítica.

3. El catalizador heterogéneo multisitio según la reivindicación 2 y **caracterizado porque** el oxopolímero de titanio producido por la reacción química de cloruro de titanio (IV) y tetralcóxido de titanio (IV) es catalizado por un ácido de Lewis.

4. El catalizador heterogéneo multisitio según la reivindicación 3 y **caracterizado porque** la reacción se desarrolla según las relaciones estequiométricas de los reactivos, según la Ecuación 2 siguiente:

$$CT : TAT = (1,5 - 3) : 1 \quad (2a)$$

$$TAT : CT = (1,5 - 3) : 1 \quad (b)$$

donde: CT indica el precursor de cloruro de titanio (IV) y TAT, tetralcóxido de titanio (IV).

5. El catalizador heterogéneo multisitio según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 y **caracterizado porque** el oxopolímero de titanio se incorpora en el soporte por una técnica de impregnación o precipitación.

6. El catalizador heterogéneo multisitio según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 y **caracterizado porque** el soporte es cloruro de magnesio o sílice.

7. El procedimiento de preparación del catalizador heterogéneo multisitio según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y **caracterizado porque** comprende la incorporación del oxopolímero de titanio en un soporte por impregnación o precipitación, o por la síntesis del oxopolímero por medio de una ruta sol-gel.

8. El procedimiento de preparación del catalizador heterogéneo multisitio según la reivindicación 7 y **caracterizado porque** el oxopolímero de titanio se produce por la reacción química de cloruro de titanio (IV) y tetralcóxido de titanio (IV), catalizado por un ácido de Lewis a una temperatura de 90-150 °C, durante un tiempo de reacción total de 2-12 h, en un reactor cerrado provisto de agitación.

9. El procedimiento de preparación del catalizador heterogéneo multisitio según las reivindicaciones 7 u 8 y **caracterizado porque** el soporte es cloruro de magnesio o sílice, que se trata mediante procedimientos físicos (calcinación o molienda) o químicos (reacción con agentes modificadores de la superficie o una disolución y reprecipitación).

10. Un procedimiento de obtención de poliolefinas **caracterizado por** comprender una reacción de polimerización de olefinas y/o copolimerización de olefinas y alfa-olefinas en presencia de un catalizador heterogéneo multisitio, como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

11. El procedimiento de obtención de poliolefinas según la reivindicación 10 y **caracterizado porque** el catalizador heterogéneo multisitio se utiliza en combinación con otros tipos catalíticos y compuestos capaces de polimerizar olefinas y copolimerizar olefinas y alfa-olefinas.

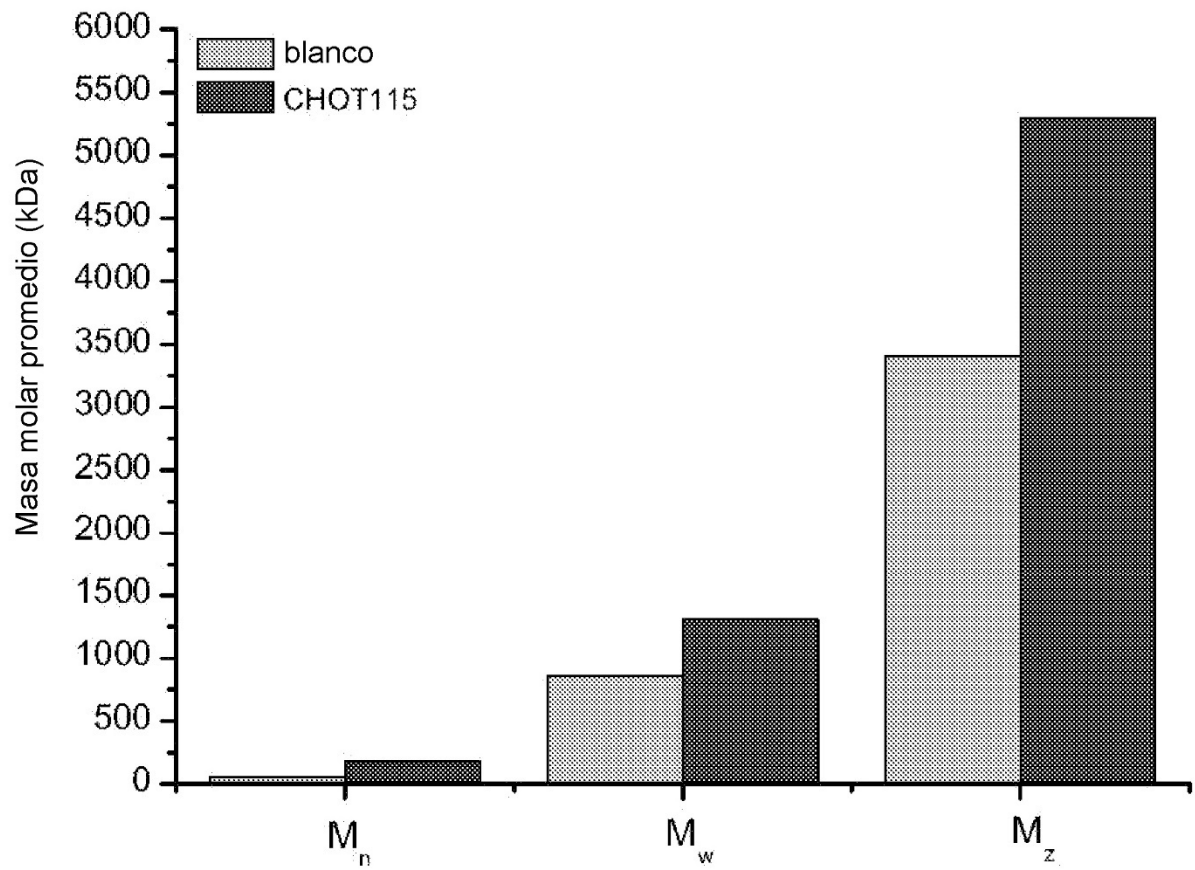


Fig. 1

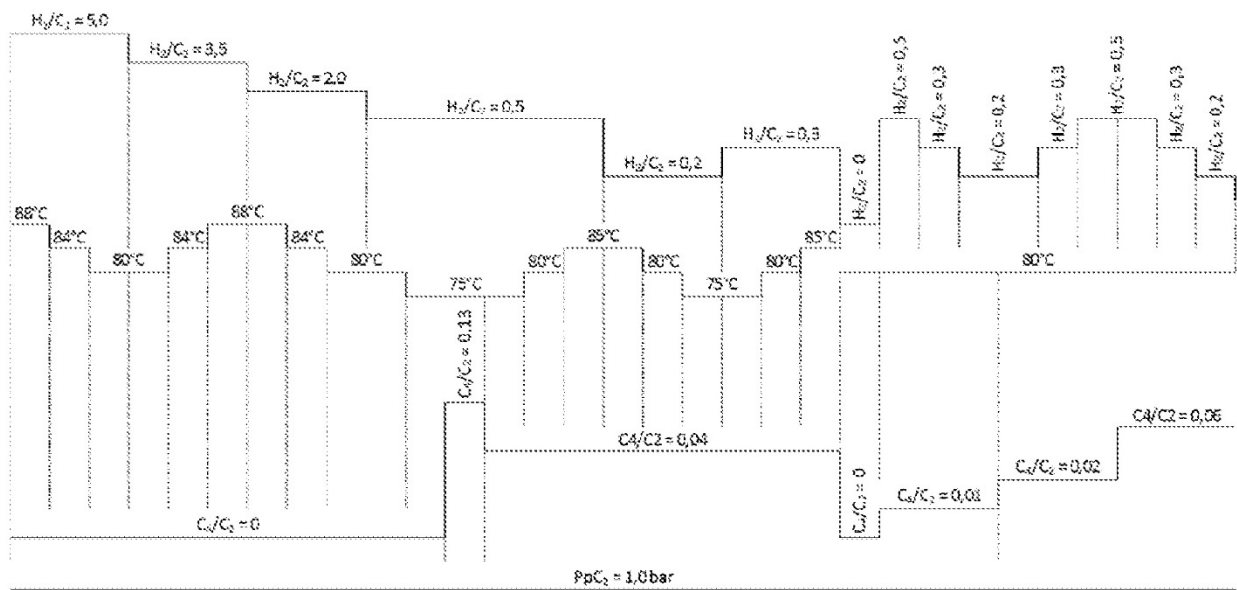


Fig. 2

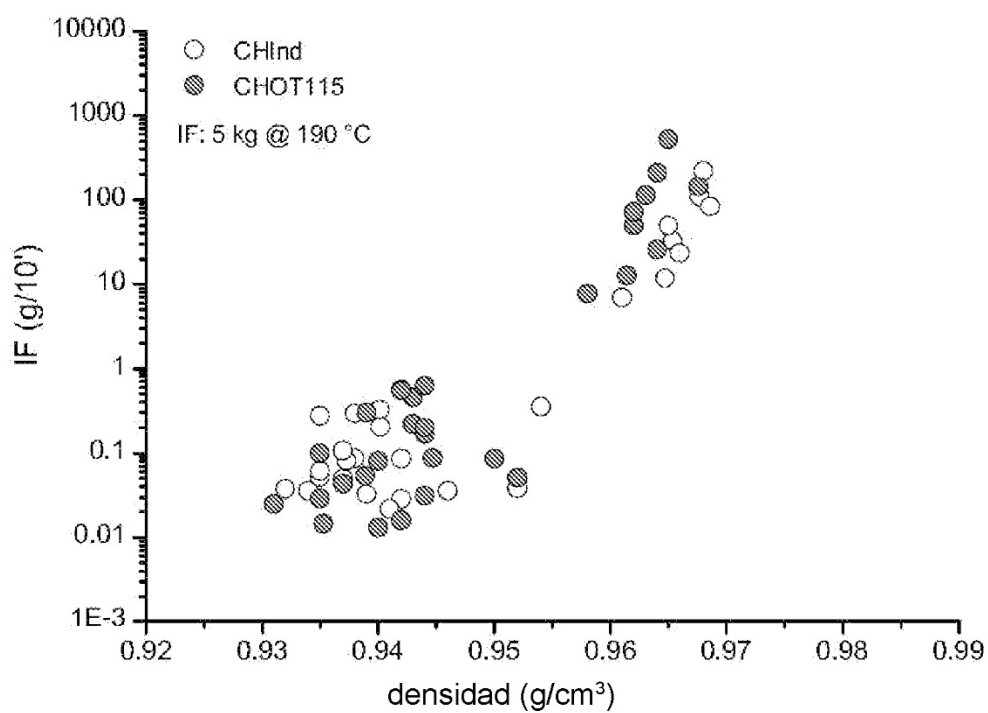


Fig. 3

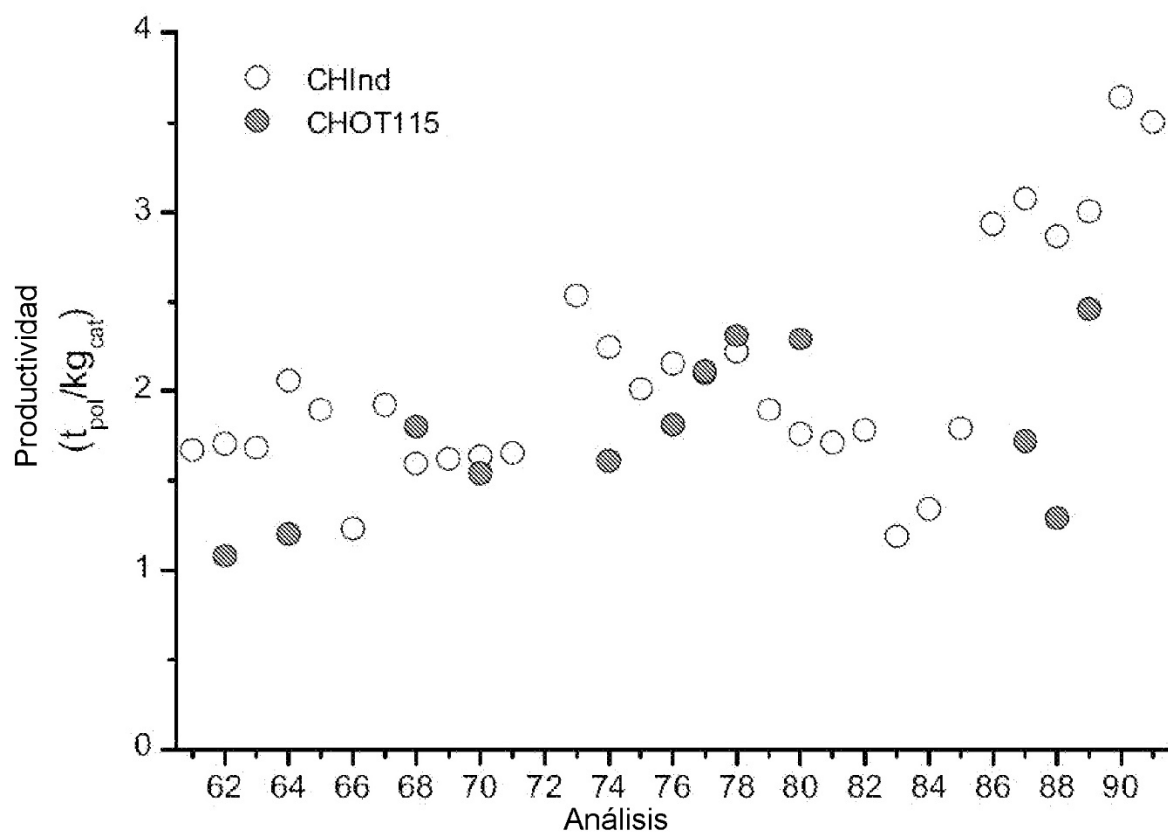
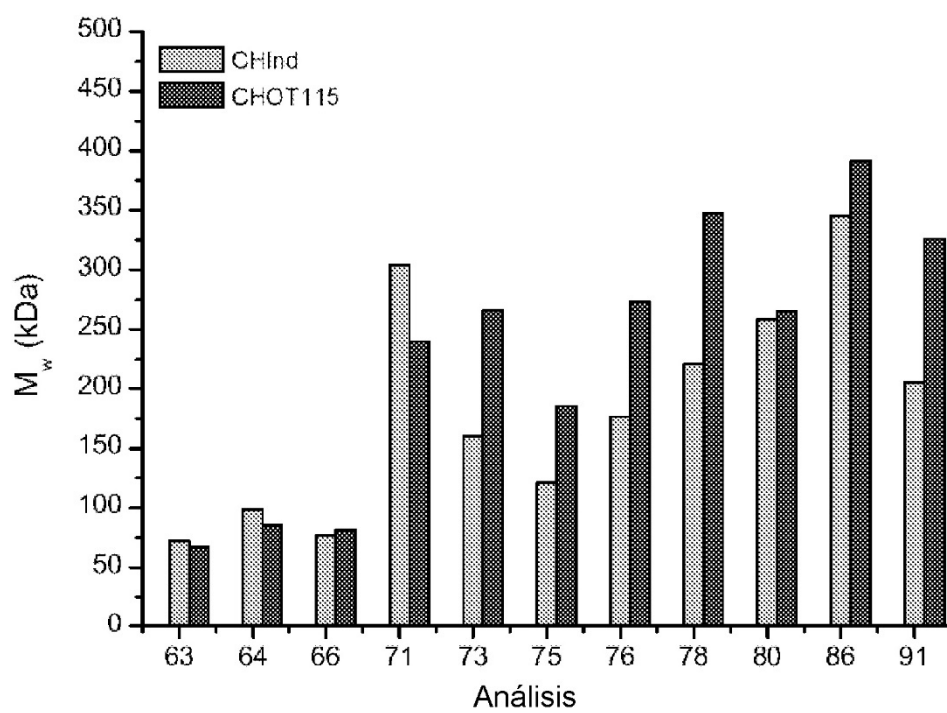
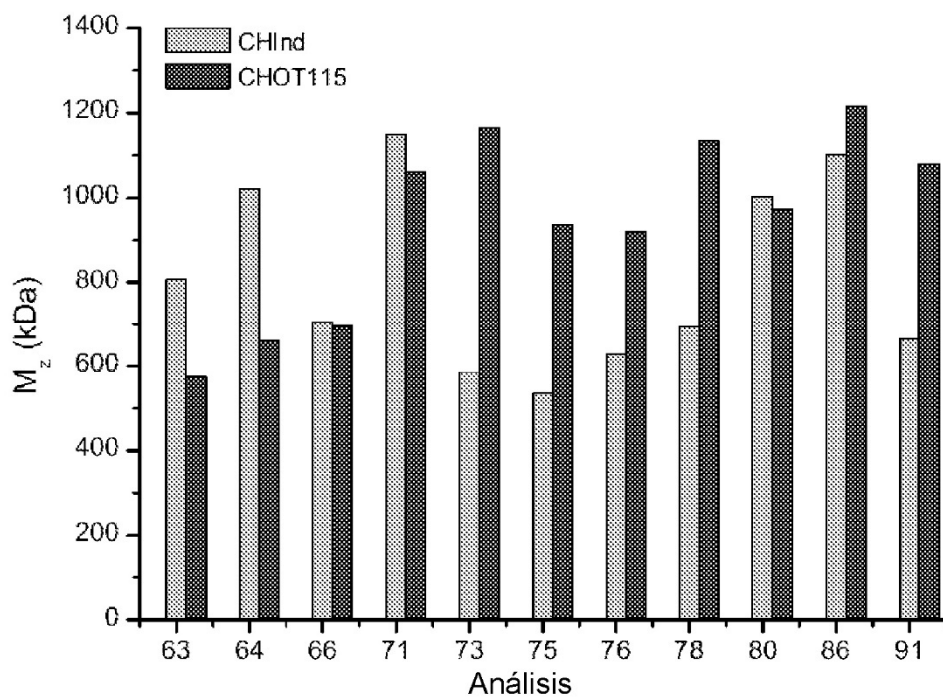


Fig. 4



(a)



(b)

Fig. 5
12