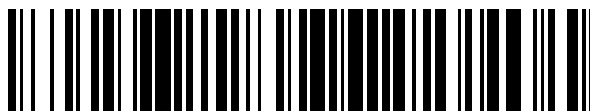


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 905**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2012** **PCT/EP2012/060325**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012** **WO12168140**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2012** **E 12725390 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020** **EP 2718335**

54 Título: **Componentes catalizadores prepolymerizados para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

09.06.2011 EP 11169338
10.06.2011 US 201161495586 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.07.2020

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Pontaccio 10
20121 Milano, IT

72 Inventor/es:

LIGUORI, DARIO;
DALL'OCCO, TIZIANO;
VITALE, GIANNI;
PATER, JOACHIM T. M. y
MORINI, GIAMPIERO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 773 905 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

Componentes catalizadores prepolimerizados para la polimerización de olefinas

La presente invención se refiere a componentes catalizadores para la preparación de (co)polímeros de etileno usando procesos de (co)polimerización de fase gaseosa, en suspensión o a granel.

5 Los componentes catalizadores de alto rendimiento para la polimerización de olefinas y en particular para etileno son conocidos en la técnica. Son obtenidos en general, apoyando en un dihaluro de magnesio un compuesto de titanio normalmente elegido de haluros de titanio, alcóxido y haloalcoholatos. Dichos componentes catalizadores se usan entonces junto con un compuesto de alquilo de aluminio en la polimerización de etileno. Este tipo de
10 componentes catalizadores y los catalizadores obtenidos de los mismos, son usados en gran medida en las plantas para la (co)polimerización de etileno operando ambos en fase líquida (en suspensión o a granel) y fase gaseosa. Sin embargo, el uso de los componentes catalizadores como tales no es completamente satisfactorio. De hecho, debido a la alta reactividad del etileno, la cinética de la reacción de polimerización es muy alta. Como consecuencia, el catalizador se somete a una tensión muy fuerte durante la etapa inicial de polimerización que puede provocar la rotura descontrolada del catalizador en sí. Este evento es la causa de la formación de
15 partículas finas de polímero que, a su vez, conduce a baja densidad aparente del polímero y a dificultades del proceso operativo.

En el intento de resolver estos problemas, el catalizador se prepolimeriza en condiciones controladas, de modo de obtener catalizadores prepolimerizados con el propósito de tener una buena morfología. De hecho, se cree que después de la prepolimerización, los catalizadores aumentan su resistencia de modo tal que se disminuye la
20 tendencia a romperse en condiciones de polimerización. Como consecuencia, se reduciría la formación de partículas finas y se aumentaría la densidad aparente general. Típicamente, los catalizadores se prepolimerizan con la misma olefina que luego se polimeriza en el paso de polimerización principal. Por lo tanto, los catalizadores no estereoespecíficos usados para la polimerización de etileno a menudo se prepolimerizan con etileno. Sin embargo, la prepolimerización con etileno de un catalizador no estereoespecífico no resuelve
25 completamente el problema mencionado anteriormente. En el documento USP 4.325.837, por ejemplo, como es evidente a partir de la tabla 14A y 14B, el uso de un catalizador no estereoespecífico prepolimerizado con etileno en una cantidad menor que 50% en peso, en base al peso del catalizador prepolimerizado total, no siempre es satisfactorio debido a que los rendimientos y las propiedades morfológicas del polímero producido con el catalizador prepolimerizado son en ciertos casos inferiores a las del no prepolimerizado. En la misma patente se
30 dice (columna 37 líneas 57-60) que el uso de un catalizador prepolimerizado no tiene ventaja con respecto al no prepolimerizado. Además de estos problemas, cabe destacar que en vista de la reactividad muy alta del etileno la prepolimerización con este monómero puede generar algunas dificultades para mantener las condiciones leves que se usan en general en la prepolimerización para alcanzar las propiedades deseadas del catalizador. Más aun, el catalizador prepolimerizado de etileno también muestra una respuesta de hidrógeno reducida con
35 respecto a los catalizadores no prepolimerizados.

Por otro lado, algunos documentos divulgan la prepolimerización de monómeros de olefina proquirales usando catalizadores estereoespecíficos. En particular, los documentos JP2007-106939 y JP-3-279349 B describen la prepolimerización de monómeros aromáticos solo en combinación con componentes catalizadores sólidos estereoespecíficos a usar en la polimerización de propileno para preparar polipropileno con alta
40 estereorregularidad. Con el fin de cumplir con esta meta, todos los componentes catalizadores divulgados contienen cantidades sustanciales de donador estereorregulador tal como ftalatos o alcoxiésteres.

El documento WO01/85803 describe que mediante la prepolimerización de un catalizador no estereoespecífico con monómeros proquirales sería posible obtener un catalizador para la polimerización de olefinas capaz de producir polímeros con alta densidad aparente y que tiene una actividad que es más alta que la del catalizador
45 no prepolimerizado original. Sin embargo, el catalizador prepolimerizado descrito, aunque es de interés en ciertas condiciones de polimerización, no muestra una estabilidad morfológica aceptable bajo polimerización llevada a cabo en condiciones drásticas tales como aquellas llevadas a cabo en presencia de una alta cantidad de hidrógeno para preparar polímeros de etileno con bajo peso molecular. Más aun, se ha indicado que el catalizador prepolimerizado de propileno tiende a formar una cantidad demasiado alta de agregados de
50 partículas que tienen que retirarse para tener un lote homogéneo con una pérdida de material consecuente. Además, aunque es mejor que la respuesta del catalizador prepolimerizado de etileno, la respuesta de hidrógeno del catalizador prepolimerizado de propileno debería mejorarse.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que un catalizador no estereoespecífico prepolimerizado con un tipo específico de monómeros resulta en un catalizador prepolimerizado que muestra un equilibrio excelente en
55 términos de actividad, estabilidad morfológica, tendencia reducida a la aglomeración y respuesta al hidrógeno.

Por lo tanto es un objeto de la presente invención un componente catalizador prepolimerizado para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, caracterizado por comprender un componente catalizador sólido no estereoespecífico que comprende Ti, Mg y un halógeno, conteniendo dicho componente catalizador prepolimerizado una cantidad de un (co)polímero de un monómero

$\text{CH}_2=\text{CHA}$ seleccionado de estireno, 4-Cl-estireno, alfa metilestireno y divinilbenceno, que varía de 0,1 hasta 5g por g de dicho componente catalizador sólido.

De acuerdo con la presente invención la expresión "componente catalizador sólido no estereoespecífico" significa un componente catalizador sólido que proporciona, en las condiciones de polimerización estándar descritas a continuación, un homopolímero de propileno que tiene una insolubilidad en xileno a 25°C menor que 55% y preferiblemente menor que 50%.

Preferiblemente la cantidad de (co)polímero basado en $\text{CH}_2=\text{CHA}$ varía de 0,1 hasta menos de 2 g y más preferiblemente dicha cantidad es hasta menos de 1 g por g de componente catalizador sólido. En una realización particularmente preferida, dicha cantidad es de 0,1 a 0,9 g por g de componente catalizador sólido.

Preferiblemente el componente catalizador de la presente invención comprende un compuesto de titanio y un dihaluro de magnesio. Los haluros de magnesio, preferiblemente MgCl_2 , en forma activa usados como soporte para los catalizadores Ziegler-Natta, son ampliamente conocidos en la literatura de patentes. Las patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras que describieron el uso de estos compuestos en los catalizadores Ziegler-Natta. Se conoce a partir de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa usados como soporte o co-soporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectros de rayos X en los cuales la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo se disminuye en intensidad y se amplía para formar un halo.

Los compuestos de titanio preferidos usados en el componente catalizador de la presente invención son aquellos de la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{II}})_{n-y}\text{X}_y$, donde R^{II} es un grupo hidrocarburo C1-C20, X es halógeno, n es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y n. Los compuestos particularmente preferidos son TiCl_4 , TiCl_3 y Ti-tetraalcoholatos o Ti-cloroalcoholatos de la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{III}})_a\text{Cl}_{n-a}$ donde n es la valencia de titanio, a es un número comprendido entre 1 y n, y R^{III} es un grupo alquilo o arilo C1-C8. Preferiblemente R^{III} se selecciona de etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, n-octilo y fenilo.

El compuesto de titanio puede preformarse, o se produce in-situ por la reacción de un tetrahaluro de titanio, en particular TiCl_4 , con alcoholes $\text{R}^{\text{II}}\text{OH}$ o con alcóxidos de titanio que tienen la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{II}})_4$ donde R^{II} tiene el significado definido anteriormente.

Preferiblemente, más del 50%, más preferiblemente más del 70% y especialmente más del 90% de los átomos de titanio están en el estado de valencia 4+.

Los componentes catalizadores sólidos pueden comprender en principio un compuesto donador de electrones (donador interno) seleccionado entre éteres, ésteres, aminas y cetonas. Sin embargo, como ya se ha explicado, el componente catalizador sólido debe ser no estereoespecífico de acuerdo con la definición ya proporcionada y de acuerdo con el texto informado en la sección de caracterización. Por lo tanto, si está presente, el compuesto donador de electrones no debería tener capacidad estereorreguladora o debería estar presente en una cantidad tal que no proporcione suficiente capacidad estereorreguladora al catalizador. Como indicación general, el compuesto donador de electrones podría estar presente solo en una cantidad tal como para proporcionar relaciones ED/Ti menores que 0,5, preferiblemente menores que 0,3 y más preferiblemente menores que 0,1. El componente catalizador sólido que no incluye ninguna cantidad de compuesto donador de electrones es el más preferido. Dependiendo del proceso de preparación, el componente catalizador final también podría contener átomos de aluminio. En dicho caso, la relación molar Mg/Al puede variar de 1 a 35, preferiblemente de 3 a 30, más preferiblemente de 4 a 20 y más preferiblemente en el rango de 4-16. Cuando está presente, la cantidad de Al es típicamente más alta que 0,5%p, preferiblemente más alta que 1% y más preferiblemente en el rango de 1,2-3,5%. Preferiblemente, la cantidad de Al es menor que la de Ti.

El aluminio podría derivar de compuestos de fórmula AlClM_2 donde M puede ser, independientemente, grupos OR^1 como se definió anteriormente o Cl. Preferiblemente el haluro de aluminio es un cloruro de aluminio.

Además de las características mencionadas anteriormente, el componente catalizador sólido (a) puede mostrar una porosidad P_F determinada con el método de mercurio más alta que $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$ y más preferiblemente más alta que $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$, normalmente en el rango $0,50\text{-}0,80 \text{ cm}^3/\text{g}$. La porosidad total P_T puede estar en el rango de $0,50\text{-}1,50 \text{ cm}^3/\text{g}$, particularmente en el rango de $0,60$ a $1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$, y la diferencia ($P_T\text{-}P_F$) puede ser más alta que $0,10$, preferiblemente en el rango de $0,15\text{-}0,50$.

El área superficial medida por el método BET es preferiblemente menor que 80 y en particular está comprendida entre 10 y $70 \text{ m}^2/\text{g}$. La porosidad medida mediante el método BET se encuentra generalmente comprendida entre $0,10$ y $0,50$, preferiblemente entre $0,10$ y $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Preferiblemente, en el componente catalizador de la invención el valor de radio de poro promedio, para la porosidad debido a poros de hasta $1 \mu\text{m}$, está en el rango de 650 a $1200 \text{ \AA}$.

Las partículas del componente sólido tienen básicamente morfología esférica y diámetro promedio comprendido entre 5 y $150 \mu\text{m}$, preferiblemente de 20 a $100 \mu\text{m}$ y más preferiblemente de 30 a $90 \mu\text{m}$. Con partículas que

poseen una morfología básicamente esférica se quiere hacer referencia a aquellas en las que la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o menor que 1,5 y, preferiblemente, menor que 1,3.

Un método adecuado para la preparación de componentes esféricos mencionados anteriormente comprende un paso (a) en el cual un compuesto $\text{MgCl}_2 \cdot \text{mR}^{\text{III}}\text{OH}$, en donde $0,3 \leq m \leq 1,7$ y R^{III} es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene 1-12 átomos de carbono se hace reaccionar con dicho compuesto de titanio de la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{I}})_n\text{X}_{4-n}$, en la cual n, y, X y R^{I} tienen el mismo significado que el ya definido.

En este caso $\text{MgCl}_2 \cdot \text{mR}^{\text{III}}\text{OH}$ representa un precursor de dihaluro de Mg. En general se pueden obtener estos tipos de compuestos mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte no miscible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Entonces, la emulsión se inactiva rápidamente, lo que causa la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Métodos representativos para la preparación de estos aductos esféricos se describen, por ejemplo, en los documentos USP 4.469.648, USP 4.399.054 y WO98/44009. Otro método útil para la esferulización es el enfriamiento por pulverización descrito, por ejemplo, en USP 5.100.849 y 4.829.034. Los aductos que tienen el contenido de alcohol final deseado pueden obtenerse directamente usando la cantidad seleccionada de alcohol directamente durante la preparación del aducto. Sin embargo, si se obtendrán aductos con porosidad aumentada es conveniente preparar primero los aductos con más de 1,7 moles de alcohol por mol de MgCl_2 y luego someterlos a un proceso de desalcoholización térmica y/o químico. El proceso de desalcoholización térmica se lleva a cabo en flujo de nitrógeno a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C hasta que el contenido de alcohol se reduce al valor en el rango de 0,3 a 1,7. Un proceso de este tipo se describe en el documento EP 395083.

En general, estos aductos desalcoholizados se caracterizan también por tener una porosidad (medida mediante el método de mercurio) debido a poros con radio de hasta 0,1 μm en el rango de 0,15 a 2,5 cm^3/g , preferiblemente de 0,25 a 1,5 cm^3/g .

En la reacción del paso (a) la relación molar Ti/Mg es estequiométrica o mayor; preferiblemente esta relación es mayor que 3. Aun más preferiblemente se usa un gran exceso de compuesto de titanio. Los compuestos de titanio preferidos son tetrahaluos de titanio, en particular TiCl_4 . La reacción con el compuesto de Ti puede ser llevada a cabo mediante la suspensión del aducto en TiCl_4 frío (en general a 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-140°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-8 preferiblemente de 0,5 a 3 horas. El exceso de compuesto de titanio puede separarse a temperaturas altas mediante filtración o sedimentación y extracción con sifón.

De acuerdo con la varianza del método, el paso (a) se lleva a cabo en presencia de un compuesto de aluminio de la fórmula AlCl_2M donde M puede ser, independientemente, OR^{I} como ya se ha definido o cloro.

El compuesto de aluminio, preferiblemente AlCl_3 , que se usa en cantidades tales como para tener una relación molar Mg/Al puede variar de 1 a 35, preferiblemente de 3 a 30, más preferiblemente de 4 a 20 y más preferiblemente en el rango de 4-16.

Como se explicó anteriormente, el componente catalizador prepolimerizado puede obtenerse mediante la prepolimerización del componente catalizador sólido junto con el monómero $\text{CH}_2=\text{CHA}$ seleccionado del monómero seleccionado de estireno, 4-Cl-estireno, alfa metilestireno y divinilbenceno, preferiblemente estireno, en presencia opcional de otras olefinas. En particular esto significa que dicho monómero $\text{CH}_2=\text{CHA}$ puede prepolimerizarse solo o en presencia simultánea de otras olefinas para formar copolímeros. Como una posibilidad adicional, el monómero $\text{CH}_2=\text{CHA}$ seleccionado de estireno, 4-Cl-estireno, alfa metilestireno o divinilbenceno y las otras olefinas pueden prepolimerizarse en secuencia para formar combinaciones de diferentes polímeros. Las otras olefinas pueden elegirse de las de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$. Entre ellas, son preferidos etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno. El propileno, particularmente cuando se usa secuencialmente con estireno es el más preferido.

La prepolimerización es normalmente llevada a cabo en presencia de un compuesto de Al-alquilo. El compuesto de alquilo-Al (B) se elige preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. El uso de tri-n-octilaluminio es particularmente preferido. Además es posible usar mezclas de trialquilaluminios con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como AlEt_2Cl y $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$.

Se ha encontrado particularmente ventajoso llevar a cabo dicha prepolimerización usando cantidades bajas del compuesto de alquilo-Al. En particular, dicha cantidad podría ser tal que tiene una relación molar Al/Ti de 0,01 a 50, preferiblemente de 0,01 a 10 y más preferiblemente de 0,05 a 2,5. La prepolimerización puede llevarse a cabo en fase líquida (suspensión o solución) o en fase gaseosa a temperaturas en el rango de 20 a 100°C, preferiblemente en el rango de 30 a 90°C y más preferiblemente en el rango de 30 a 70°C. Más aun, se lleva a cabo preferiblemente en un diluyente líquido en particular seleccionado de hidrocarburos líquidos. Entre ellos, el pentano, hexano y heptano son preferidos.

Como se explicó, los componentes catalizadores prepolimerizados obtenidos de este modo pueden usarse en la (co)polimerización de etileno, permitiendo obtener, con altos rendimientos, polímeros con morfología regular. Además, como muestran una mayor respuesta de hidrógeno, serían capaces de producir polietileno con el índice de fusión seleccionado usando una cantidad más baja de hidrógeno como un agente de transferencia de cadena.

Debido a que el hidrógeno también tiene un efecto depresivo en la actividad catalizadora, al usar menos hidrógeno se espera que resulte en una actividad de polimerización más alta.

Los catalizadores de la invención pueden usarse en cualquiera de los procesos de polimerización de olefina conocidos en la técnica. Pueden usarse por ejemplo en una polimerización en suspensión usando como diluyente un disolvente de hidrocarburos inerte o polimerización a granel usando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como un medio de reacción. Más aun, también pueden utilizarse en el proceso de polimerización llevado a cabo en fase gaseosa. El proceso de fase gaseosa puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fijo fluidizado o agitado o en un reactor de fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas, una de las cuales trabaja en condiciones de fluidización rápida y en la otra el polímero fluye bajo acción de la gravedad.

En particular, los catalizadores de la invención se proporcionan con características que los vuelven particularmente adecuados para los procesos de polimerización de fase líquida (a granel o en suspensión) y gaseosa. Pueden utilizarse en la configuración de plantas de polimerización que incluyan una sección de prepolimerización o no. De hecho, dado que los catalizadores no tienen problemas de envejecimiento, también pueden prepolimerizarse en lotes y luego usarse en plantas de polimerización de olefina de fase líquida o gaseosa que trabajan sin una línea de prepolimerización.

En particular, dichos procesos de (co)polimerización de etileno pueden llevarse a cabo en presencia de un catalizador que comprende (A) el componente catalizador prepolimerizado descrito anteriormente y (B) un compuesto de Al-alquilo del tipo descrito anteriormente. En el principal proceso de polimerización la cantidad de Al es más alta que la usada en el prepoli. Preferiblemente, el compuesto Al se usa en una cantidad tal que la relación Al/Ti es más alta que 1 y está comprendida en general entre 20 y 800.

El proceso de polimerización descrito anteriormente puede llevarse a cabo en las condiciones de polimerización en general conocidas en la técnica. Por consiguiente, la polimerización en general se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 120°C, preferiblemente de 40 a 80°C.

En cualquiera de los procesos de polimerización usados (polimerización de fase líquida o gaseosa) el catalizador que forma los componentes (A) y (B) puede hacer precontacto antes de agregarlos al reactor de polimerización. Dicho paso de precontacto puede llevarse a cabo en ausencia de olefina polimerizable u opcionalmente en presencia de dicha olefina en una cantidad de hasta 3 g por g de componente catalizador sólido. El catalizador que forma componentes puede ponerse en contacto con un disolvente de hidrocarburos inerte líquido tal como propano, n-hexano o n-heptano a una temperatura por debajo de 60°C y preferiblemente de 0°C a 30°C durante un período de tiempo de 10 segundos a 60 minutos.

El proceso anterior es adecuado para la preparación de un amplio rango de productos de polietileno. Como ejemplo pueden prepararse los siguientes productos: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad superior a 0,940 g/cm³), que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono; polietilenos de baja densidad lineales (LLDPE, que tienen una densidad menor que 0,940 g/cm³) y densidad muy baja y densidad ultra baja (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad menor que 0,920 g/cm³, a 0,880 g/cm³) que consisten en copolímeros de etileno con una o más α -olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, que tienen un contenido molar de unidades derivadas del etileno superiores a 80%.

Los siguientes ejemplos se proporcionan a los efectos de ilustrar la invención sin limitarla.

Ejemplos

Caracterización

Las propiedades se determinan según los siguientes métodos:

Índice de fluidez MIE: ASTM-D 1238 condición E

Determinación de Mg: se ha llevado a cabo a través de espectroscopía con plasma acoplado inductivamente (ICP) en un "espectrómetro I.C.P de ARL Accuris".

La muestra se preparó pesando analíticamente, en un crisol de platino "Fluxy", 0,1 $\pm$ 0,3 gramos de catalizador y 3 gramos de mezcla 1/1 de metaborato/tetraborato de litio. El crisol se colocó en una llama de mechero Bunsen débil para el paso de quemado y después de la adición de algunas gotas de solución de KI insertadas en un aparato especial "Claisse Fluxy" para la combustión completa. El residuo se recoge con un 5% v/v de solución de HNO₃ y después se analizó el magnesio a través de ICP a una longitud de onda de 279,08 nm.

Tamaño de Partícula Promedio del aducto y catalizadores

La distribución de tamaño de partícula de los componentes sólidos se determina mediante un método basado en el principio de la difracción óptica de luz láser monocromática con el aparato "Malvern Mastersizer 2000". El tamaño promedio de partícula se proporciona como P50.

5 Procedimiento general para la prueba de polimerización de propileno estándar

Se utilizó un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación de catalizador, líneas de alimentación de monómeros y camisa termostática. El reactor se cargó con 0,01 g de componente catalizador sólido y con 6,6 mmoles de TEAL. Más aun, se agregaron 1,6 kg de propileno y 1,5 NL de hidrógeno. El sistema se calentó hasta 70°C durante 10 min, bajo agitación y se mantuvo
10 bajo estas condiciones durante 120 min. Al final de la polimerización, el polímero se recuperó mediante la eliminación de cualquier monómero sin reaccionar y se secó al vacío.

Procedimiento para la preparación del soporte esférico (aducto de $MgCl_2/EtOH$)

Se preparó un aducto de alcohol y cloruro de magnesio siguiendo el método descrito en el Ejemplo 2 del documento USP 4.399.054, pero trabajando a 2000 RPM en lugar de 10000 RPM. El aducto contenía
15 aproximadamente 3 moles de alcohol y aproximadamente 2,5%p de H_2O y tenía un tamaño promedio de aproximadamente 55 μm . El aducto se sometió a un tratamiento térmico, bajo corriente de nitrógeno, sobre un rango de temperatura de 50-150°C hasta que se alcanzó un contenido de peso de 25% de alcohol.

Procedimiento para la preparación de un componente sólido intermedio

En un recipiente de reacción de 2 L, purgado con nitrógeno, se introdujo 1 L de $TiCl_4$ a 0°C. Luego, a la misma
20 temperatura, se agregaron bajo agitación 70 gramos de un aducto de $MgCl_2/EtOH$ esférico que contenía 25%p de etanol, preparado como se describió anteriormente.

La temperatura se aumentó hasta 140°C en 2 horas y se mantuvo durante 60 min. Luego, la agitación se discontinuó, el producto sólido se permitió asentarse y se extrajo el líquido sobrenadante con sifón.

El residuo sólido entonces se lavó una vez con heptano a 80°C y cinco veces con hexano a 25°C y se secó al
25 vacío a 30°C y se analizó. El sólido con forma esférica tiene un contenido de magnesio de 18,2%p y un tamaño de partícula promedio (P50) de 49 micras.

El componente sólido intermedio se evaluó en polimerización de propileno usando el método general descrito aquí anteriormente. El polímero obtenido de esa prueba tiene una fracción insoluble de xileno de 48,1%p.

Polimerización de etileno a alta concentración de hidrógeno

Se usó un autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros equipado con un agitador magnético, indicador de
30 temperatura y presión, línea de alimentación para hexano, etileno e hidrógeno, y se purificó con flujo de nitrógeno puro a 70°C durante 60 minutos. Luego, una solución de 1550 cm^3 de hexano que contenía 1,0 cm^3 de 10 % en p/vol TiBAL/hexano se introdujo a una temperatura de 30°C bajo flujo de nitrógeno. En una botella de vidrio de fondo redondo de 200 cm^3 separada se introdujeron sucesivamente 50 cm^3 de hexano anhidro, una cantidad de
35 TiBAL en solución de hexano equivalente a 3,9 mmoles de TiBAL y 0,040÷0,070 gramos del catalizador sólido. Se mezclaron juntos, se envejecieron 10 minutos a temperatura ambiente y se introdujeron bajo flujo de nitrógeno en el reactor. El autoclave se cerró, luego la temperatura se elevó hasta 85°C, se agregaron hidrógeno (presión parcial de 9 bares) y etileno (presión parcial de 3 bares).

Bajo agitación continua, la presión total se mantuvo a 85°C durante 120 minutos mediante la alimentación de
40 etileno. Por último, el reactor se despresurizó y la temperatura se disminuyó a 30°C. El polímero recuperado se secó a 70°C bajo un flujo de nitrógeno y se analizó. Los resultados obtenidos se informan en la Tabla 2.

Método para la evaluación de la morfología del polímero:

Se realiza una inspección visual de las imágenes de microscopía de las partículas de polímero:

• Cuando hay muchos aglomerados presentes, o el producto es principalmente no esférico, esto se indica en la
45 morfología/descripción con el término "aglomerados"

• Cuando el producto es esférico, pero una parte importante del polímero está rota, la morfología se indica como "esferas, +"

• Cuando el producto es esférico, las esferas tienen superficies algo irregulares y algunas finas están presentes, la morfología se indica como "esferas, + +"

50 • Cuando el producto es esférico, las esferas tienen superficies regulares suaves y no hay finas presentes, la morfología se indica como "esferas, + + +"

Ejemplos

En los ejemplos descritos a continuación se prepararon varios componentes catalizadores prepolimerizados sólidos mediante prepolimerización del componente catalizador sólido intermedio descrito anteriormente. Se analizó la composición de los componentes obtenidos; los resultados se enumeran en la Tabla 1. Más aun, los componentes se usaron en pruebas de polimerización, usando el procedimiento de polimerización descrito anteriormente. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Ejemplo 1 - Prepolimerización del componente sólido con etileno

En un recipiente de reacción de 1 L, purgado con nitrógeno y equipado con termómetro y agitador, se suspenden 25 gramos del componente sólido intermedio preparado como se describió anteriormente en 500 mL de i-hexano a 10°C. Se agrega una solución de solución de trioctilaluminio en hexano, de modo de obtener una relación molar entre el aluminio y el titanio presentes en el componente sólido de 0,5 molar. La suspensión se mantiene a 10°C durante 30 minutos, mientras se agita. Después de este paso de preactivación, se alimentan 6,3 gramos de etileno en el recipiente de reacción con un flujo continuo durante un período de 2 horas. La mezcla se agita entonces durante otros 30 minutos después de completar la alimentación del monómero.

Después de este tiempo, se detuvo la agitación y el sólido se dejó reposar. El líquido sobrenadante se extrajo con sifón y se agregó i-hexano fresco. La agitación se inició nuevamente para lavar el sólido a temperatura ambiente. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido se extrajo con sifón. Posteriormente, el sólido se secó al vacío a 30°C y se analizó. Algunas características del catalizador prepolimerizado, incluida la conversión en términos de cantidad de prepólímero formado por gramo de catalizador inicial (calculado a partir del contenido de magnesio del sólido antes y después de la prepolimerización), se informan en la Tabla 1.

Ejemplo 2 - Prepolimerización del componente sólido con etileno

El Ejemplo 1 se repitió, pero ahora, se alimentaron 14 gramos de etileno durante un período de tiempo de 3 horas.

Ejemplo 3 - Prepolimerización del componente sólido con etileno

El Ejemplo 1 se repitió, pero ahora, se alimentaron 27,5 gramos de etileno durante un período de tiempo de 6 horas.

Ejemplo 4 - Prepolimerización del componente sólido con propileno

El Ejemplo 1 se repitió, pero ahora, se alimentaron 7,5 gramos de propileno durante un período de tiempo de 2 horas.

Ejemplo 5 - Prepolimerización del componente sólido con propileno

El Ejemplo 4 se repitió, pero ahora, se alimentaron 17,5 gramos de propileno durante un período de tiempo de 3 horas.

Ejemplo 6 - Prepolimerización del componente sólido con propileno

El Ejemplo 4 se repitió, pero ahora, se alimentaron 35,3 gramos de propileno durante un período de tiempo de 6 horas.

Ejemplo 7-9 - Prepolimerización del componente sólido con estireno

En un recipiente de reacción de 1 L, purgado con nitrógeno y equipado con termómetro y agitador, se suspenden 35 gramos del componente sólido intermedio preparado como se describió anteriormente en 500 mL de i-hexano a temperatura ambiente. Se agrega una solución de solución de trioctilaluminio en hexano, de modo de obtener una relación molar entre el aluminio y el titanio presentes en el componente sólido de 0,5 molar. La suspensión se calienta hasta 50°C y se mantiene a esa temperatura durante 30 minutos, mientras se agita. Después de este paso de preactivación, se agrega el estireno por goteo al recipiente de reacción en una cantidad que cumpla con la relación monómero/catalizador que se indica en la Tabla 1. Después de la adición del monómero, el recipiente se agita durante 4 horas y se mantiene a 50°C.

Después de este tiempo, se detuvo la agitación y el sólido se dejó reposar. El líquido sobrenadante se extrajo con sifón y se agregó i-hexano fresco. La agitación se inició nuevamente para lavar el sólido a temperatura ambiente. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido se extrajo con sifón. Posteriormente, el sólido se secó al vacío a 30°C y se analizó.

Algunas características del catalizador prepolimerizado, incluida la conversión en términos de cantidad de prepólímero formado por gramo de catalizador inicial (calculado a partir del contenido de magnesio del sólido antes y después de la prepolimerización), se informan en la Tabla 1.

Ejemplo 10-14 - Prepolimerización del componente sólido con otros monómeros

El procedimiento descrito para los Ejemplos 7-9 se repitió con 28 gramos de diferentes tipos de monómeros. Los monómeros se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 14 - Polimerización de etileno con componente sólido intermedio

- 5 Se aplicó el procedimiento general para la polimerización de etileno, usando el componente sólido intermedio, preparado como se describió anteriormente. El rendimiento en la polimerización, así como las características del polímero obtenido, se indican en la Tabla 2. El rendimiento tal como se indica en la Tabla 2 se expresa como cantidad de polímero formado en polimerización por cantidad de catalizador original (puro) presente en el prepolímero.

10 Ejemplos 15-27 - Polimerización de etileno con catalizadores prepolimerizados

- Se aplicó el procedimiento general para la polimerización de etileno, usando los catalizadores prepolimerizados ejemplificados anteriormente. El polímero usado, el rendimiento en la polimerización, así como las características del polímero obtenido, se indican en la Tabla 2. El rendimiento tal como se indica en la Tabla 2 se expresa como cantidad de polímero formado en polimerización por cantidad de catalizador original (puro) presente en el prepolímero.

Ejemplo 28 - Prepolimerización del componente sólido con propileno y estireno

- En un recipiente de reacción de 1 L, purgado con nitrógeno y equipado con termómetro y agitador, se suspenden 24,2 gramos del componente sólido intermedio preparado como se describió anteriormente en 500 mL de i-hexano a temperatura ambiente. Se agrega una solución de solución de trioctilaluminio en hexano, de modo de obtener una relación molar entre el aluminio y el titanio presentes en el componente sólido de 0,6 molar. La suspensión se enfría hasta 10°C y se mantiene a esa temperatura durante 30 minutos, mientras se agita. Después de este paso de preactivación, se alimentan 17 gramos de propileno en el recipiente de reacción con un flujo continuo durante un período de 2 horas. La mezcla se agita entonces durante otros 30 minutos después de completar la alimentación de monómero, luego el reactor se desgasifica y se agregan 18,7 ml de estireno por goteo al recipiente de reacción. El recipiente del reactor se entibió hasta 50°C y se mantuvo en agitación continua durante 2 horas a 50°C.

- Después de este tiempo, se detuvo la agitación y el sólido se dejó reposar. El líquido sobrenadante se extrajo con sifón y se agregó i-hexano fresco. La agitación se inició nuevamente para lavar el sólido a temperatura ambiente. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido se extrajo con sifón. Posteriormente, el sólido se secó al vacío a 30°C y se analizó.

Algunas características del catalizador prepolimerizado, incluida la conversión en términos de cantidad de prepolímero formado por gramo de catalizador inicial (calculado a partir del contenido de magnesio del sólido antes y después de la prepolimerización), se informan en la Tabla 1.

Ejemplos 29 - Polimerización de etileno con catalizadores prepolimerizados

- 35 Se aplicó el procedimiento general para la polimerización de etileno, usando los catalizadores prepolimerizados ejemplificados anteriormente. El polímero usado, el rendimiento en la polimerización, así como las características del polímero obtenido, se indican en la Tabla 2. El rendimiento tal como se indica en la Tabla 2 se expresa como cantidad de polímero formado en polimerización por cantidad de catalizador original (puro) presente en el prepolímero.

40 Tabla 1 Componentes catalizadores sólidos prepolimerizados

Ejemplo	Alimentado con monómero		Mg %p	P50 μm	Conversión (basada en Mg) g/g	Apariencia del prepolímero
	tipo	g/g				
1 (comparativo)		0,25	15,0	- ¹⁾	0,22	aglomerado
2 (comparativo)	C2	0,56	11,9	63 ²⁾	0,53	Parcialmente aglom.
3 (comparativo)		1,1	8,2	76 ²⁾	1,08	Parcialmente aglom.
4 (comparativo)	C3	0,3	15,4	54	0,18	esférico
5 (comparativo)		0,7	11,8	66	0,55	esférico
6 (comparativo)		1,4	9,3	73	0,96	esférico

ES 2 773 905 T3

7 (comparativo)		0,2	14,8	50	0,19	esférico
8 (comparativo)	STY	0,5	11,6	49	0,53	esférico
9 (comparativo)		0,8	9,7	52	0,78	esférico
10 (comparativo)	DVB	0,8	11,5	53	0,53	esférico
11 (comparativo)	STY/DV	0,8	10,0	55	0,79	esférico
12 (comparativo)	4CS	0,8	13,1	50	0,35	esférico
13 (comparativo)	VCH	0,8	11,9	58 ²⁾	0,52	parcialmente aglomerado
28 (inventivo)	C3/STY	1,5	8,5	66	1,19	esférico
C2	etileno					
C3	propileno					
STY	estireno					
DVB	divinilbenceno					
STY/DVB	mezcla de estireno/divinilbenceno (relación molar 9/1)					
4CS	4-cloro estireno					
VCH	vinil ciclohexano					
1) El prepolímero está altamente aglomerado; no es posible una medición de PSD						
2) El prepolímero está parcialmente aglomerado; medición de PSD posible después de un tratamiento con ultrasonido de 30 minutos						

Tabla 2 Resultados de los experimentos de polimerización con catalizadores

Ejemplo	Componente catalizador	Rendimiento kgPE/gcat	MI E dg/min	Morfología
14		9,6	100	producto no esférico
15	1	1,7	91	aglomerados
16	2	3,6	51	esferas, + + +
17	3	3,9	77	esferas, + +
18	4	4,6	130	esferas, + + +
19	5	6,5	110	esferas, +
20	6	5,7	68	esferas, +
21	7	6,8	182	esferas, + +
22	8	5,2	245	esferas, + +
23	9	5,1	203	esferas, + +
24	10	4,3	113	esferas, + +
25	11	5,9	148	esferas, + +
26	12	7,4	140	esferas, + +
27	13	6,2	140	esferas, +
29	28	11,8	145	esferas, + +

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalizador prepolimerizado para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, caracterizado por comprender un componente catalizador sólido no estereoespecífico, que comprende Ti, Mg y un halógeno, conteniendo dicho componente catalizador prepolimerizado una cantidad de un (co)polímero de un monómero $\text{CH}_2=\text{CHA}$ seleccionado de estireno, 4-Cl-estireno, alfa metilestireno, y divinilbenceno, que varía de 0,1 hasta 5g por g de dicho componente catalizador sólido en donde dicho componente catalizador sólido no estereoespecífico proporciona, en las condiciones de polimerización de propileno estándar descritas en la sección del "procedimiento general para la polimerización de propileno estándar" de la descripción, un homopolímero de propileno que tiene una insolubilidad en xileno a 25°C menor que 55%.
2. El componente catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la cantidad de polímero de $\text{CH}_2=\text{CHA}$ es menor que 2 g por g de dicho componente catalizador sólido.
3. El componente catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 2 en el cual la cantidad de polímero de $\text{CH}_2=\text{CHA}$ es de 0,1 a 0,9 g por g de componente catalizador sólido.
4. El componente catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende un compuesto de titanio y un dihaluro de magnesio.
5. El componente catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el dihaluro de magnesio es dicloruro de magnesio y el compuesto de titanio se selecciona de los compuestos de la fórmula $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{-yX}_y$, donde R es un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, X es halógeno, n es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y n.
6. El componente catalizador prepolimerizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que no contiene un donador de electrones.
7. Un sistema catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto obtenido por el contacto (A) de un componente catalizador prepolimerizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes y (B) un compuesto de Al-alquilo.
8. Un proceso para la (co)polimerización de etileno caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende (A) un componente catalizador prepolimerizado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes y (B) un compuesto de Al-alquilo.