

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 397**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/645 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

B01J 27/135 (2006.01)

B01J 27/138 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2009 E 09799318 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2367853**

54 Título: **Componentes de catalizador para la polimerización de olefinas y catalizadores obtenidos a partir de los mismos**

30 Prioridad:

24.12.2008 EP 08172897

09.01.2009 US 204664 P

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

01.04.2013

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)

Via Soperga 14/A

20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

BRITA, DIEGO y

COLLINA, GIANNI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 399 397 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 de catalizador para la polimerización de olefinas y catalizadores obtenidos a partir de los mismos

5 La presente invención se refiere a componentes de catalizador para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un resto hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono. En particular, la invención se refiere a componentes de catalizador adecuados para la fabricación de homopolímeros y copolímeros de etileno que tengan a una distribución ancha de pesos moleculares (MWD) y a los catalizadores obtenidos a partir de los mismos.

10 La presente invención se refiere en particular a un componente de catalizador sólido, formado por titanio, hafnio, magnesio y halógeno, en una proporción molar específica.

Se describe además un proceso de obtención homopolímeros y copolímeros de etileno, caracterizado por un valor elevado de la proporción entre índices de fluidez (F/E), que es la proporción entre el índice de fluidez medido con un peso de 21,6 kg (índice de fluidez F) y el índice de fluidez medido con un peso de 2,16 kg (índice de fluidez E), determinados a 190°C con arreglo a la norma ASTM D-1238. Dicha proporción F/E se considera en general como un indicativo de la amplitud de la distribución de pesos moleculares.

La distribución MWD es una característica especialmente importante de los (co)polímeros de etileno, puesto que afecta no solo el comportamiento reológico, y por lo tanto la procesabilidad de la masa fundida, sino también las propiedades mecánicas finales. Las poliolefinas que tienen una distribución MWD ancha, sobre todo cuando está asociada con un peso molecular medio relativamente alto, son preferidas para el proceso de extrusión de alta velocidad y para el moldeo por soplado, procesos en los que una distribución MWD estrecha podría provocar la fractura de la masa fundida. Como consecuencia de esta demanda se han desarrollado diferentes métodos, que intentan lograr esta propiedad.

Uno de ellos es el proceso de múltiples pasos basado en la producción de fracciones de polímero de diferentes pesos moleculares en los pasos individuales, que sucesivamente forman macromoléculas de diferentes longitudes sobre las partículas del catalizador.

El control del peso molecular obtenido en cada paso puede realizarse con arreglo a diferentes métodos, por ejemplo variando las condiciones de polimerización o el sistema de catalizador en cada paso, o utilizando un regulador del peso molecular. La regulación con hidrógeno es el método preferido cuando se trabaja en solución o en fase gaseosa.

Un problema asociado normalmente con los procesos multipaso recién descritos consiste en las diferentes condiciones de polimerización aplicados en los distintos pasos pueden conducir a la producción de productos no suficientemente homogéneos, en especial en aquellos casos, en los que se pretende producir (co)polímeros de etileno de una distribución muy ancha de pesos moleculares. En realidad es difícil obtener productos que tengan una proporción F/E elevada, por ejemplo mayor que 100, que, cuando se someten a un proceso de transformación, den lugar a productos de número reducido de partículas no fundidas (geles). Con el fin de resolver o minimizar este problema podría ser importante tener un catalizador capaz de producir polímeros de una distribución MWD ancha incluso en un solo paso de polimerización.

En EP-361598 B1 se describe un proceso de polimerización de etileno en presencia de un componente de catalizador obtenido por reacción de un compuesto de alquil-aluminio halogenado con el producto obtenido poniendo en contacto el cloruro de hafnio, un tetraalcóxido de silicio, dicloruro magnésico, un alcohol y un tetraalcóxido de titanio. El componente sólido así obtenido se hace reaccionar opcionalmente con una base de Lewis elegida entre los éteres, ésteres, aminas, alquil-fosfatos, alquil-fosfitos y siloxanos. La proporción molar de Mg/Ti del componente de catalizador final se sitúa entre 0,5 y 15, con preferencia entre 2 y 6, situándose la proporción molar de Hf/Ti entre 0,5 y 3, con preferencia entre 1 y 2,5. La cantidad molar final de ROH con respecto a Ti se sitúa entre 1 y 10, con preferencia entre 3 y 7. Cuando se no emplea dador, las actividades son sustancialmente baja y la distribución de pesos moleculares expresada en forma de Mw/Mn es bastante amplia. Si el componente de catalizador sólido, antes de tratarse con el compuesto de alquil-aluminio halogenado, se trata con una base de Lewis, entonces, en las condiciones de polimerización, da lugar a actividades incluso menores y a una distribución más estrecha de pesos moleculares.

En EP-501491 B1 se describe un proceso de obtención de un componente de catalizador bimetálico (que contiene Ti y otro metal M) soportado sobre sílice y que tiene las proporciones atómicas Ti:M:Mg:Si comprendidas dentro de los intervalos siguientes 1:01-3:1-20:0,1-50. Con preferencia, las proporciones atómicas Ti:M:Mg se sitúan en el intervalo 1:0,5-2:2-8. Con todo, en los ejemplos de ejecución, las proporciones Mg/Ti son relativamente bajas, pero no se indica la cantidad final de Hf. Sin embargo, la actividad de polimerización no es satisfactoria, ya que no resiste la presión de etileno muy elevada existente dentro del reactor.

En EP-177189 A1 se describe un proceso de obtención de un componente de catalizador bimetálico (Ti y Hf) soportado sobre sílice, en el que la proporción atómica Mg:Hf se sitúa en 0,5:1-14 y la proporción atómica Hf:Ti se

sitúa en 0,2:1-10. El catalizador resultante es capaz de generar polímeros de etileno que tienen una distribución MWD ancha, pero su actividad es demasiado baja para poder utilizarse en el plano industrial.

En WO 05/052010 se describe la obtención de un catalizador bimetálico por halogenación de un producto previo de síntesis, formado por secado de atomización de una suspensión etanólica de un compuesto de magnesio, un compuesto de hafnio y un soporte de sílice. En el componente de catalizador final, la proporción molar de Mg/Ti se sitúa entre 0,5 y 10, con preferencia entre 1 y 3, mientras que la proporción molar Ti/Hf se sitúa entre 0,05 y 100, con preferencia entre 0,1 y 10. Una distribución MWD sustancialmente ancha se genera solamente cuando la polimerización se lleva a cabo en dos pasos con diferentes condiciones de polimerización. Por otro lado, las actividades de polimerización no son completamente satisfactorias.

En WO 00/58368 se reivindica un componente de catalizador sólido para la (co)polimerización de alfa-olefinas, formado por lo menos en un 95% en peso de titanio, magnesio, por lo menos un metal elegido entre hafnio y circonio, aluminio, cloro y el carboxilato R-COO en las proporciones molares siguientes: M/Ti = 0,1-10,0 ; Mg/Ti = 1,0-20,0; Al/Ti = 0,01-6,0; Cl/Ti = 2,0-70,0; R-COO/Ti = 0,1-10,0, en el que R es un resto hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático, que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, y M es un metal elegido entre hafnio y circonio o una de sus mezclas, caracterizado porque por lo menos el 80% del titanio está en un estado de oxidación de +3 y, además, por lo menos un 1 % de dicho titanio, que está en un estado de oxidación de +3, tiene una geometría de coordinación tetraédrica.

Ahora se ha encontrado de modo sorprendente un componente de catalizador sólido, que es capaz de producir polímeros de etileno con una distribución ancha de pesos moleculares y que despliega también actividades de polimerización que son de interés para el ámbito industrial. Dicho componente de catalizador contiene Mg, Ti, Hf, átomos de halógeno y, opcionalmente, grupos -OR, en los que R es un grupo hidrocarburo C1-C20, y está caracterizado porque (a) los átomos de Mg están presentes en una cantidad superior al 7%, porcentaje referido al peso total de dicho componente de catalizador, (b) la cantidad de los átomos de Mg, Ti y Hf será tal que la proporción molar de Mg/Ti se sitúe entre 3,5 y 12 y la proporción molar de Hf/Ti se sitúe entre 0,2 y 1,2 y (c) si los grupos -OR están presentes, entonces su cantidad será tal que la proporción molar OR/Ti sea inferior a 2.

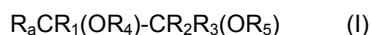
La proporción -OR/Ti es con preferencia menor que 1,5 y con mayor preferencia menor que 1.

Se ha encontrado que es especialmente eficaz, con el fin de producir polímeros de una distribución MWD ancha, utilizar componentes de catalizador, en los que la proporción molar Hf/Ti sea por lo menos de 0,4, y con preferencia mayor que 0,5 en correspondencia con una proporción molar de Mg/Ti menor que 7 y proporciones molares de Mg/Hf comprendidas entre 3 y 15.

La cantidad de átomos de Mg en el catalizador es con preferencia superior al 8 % en peso y con mayor preferencia está comprendida entre el 8% y el 20% en peso.

El componente de catalizador de la invención contiene con preferencia un compuesto de Ti y un compuesto de Hf, que tienen por lo menos un enlace Ti-halógeno y un enlace Hf-halógeno, respectivamente, soportados sobre cloruro magnésico. Los compuestos preferidos de titanio y hafnio tienen la fórmula $M(OR^V)_nX_{y-n}$, en la que M es Ti o Hf, n es un número comprendido entre 0 y 1, ambos incluidos, "y" es la valencia de M, R^V es un resto alquilo, cicloalquilo o arilo, que tiene 2-8 átomos de carbono y X es halógeno. R^V puede ser en particular n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, n-octilo y fenilo; X es con preferencia cloro.

Los componentes de la invención pueden contener además un compuesto dador de electrones (dador interno), elegido por ejemplo entre éteres, ésteres, aminas y cetonas. El compuesto dador de electrones se elige con preferencia entre los éteres que tienen uno o más grupos éter. Entre ellos son especialmente preferidos los diéteres de la fórmula (I)



en la que R_a , R_1 , R_2 y R_3 son con independencia hidrógeno o grupos hidrocarburo C1-C20, que posiblemente contienen heteroátomos, R_4 y R_5 son grupos alquilo C1-C20 o grupos R_6CO- , en los que R_6 es un grupo alquilo C1-C20, o bien junto con R_a y R_6 respectivamente pueden formar un ciclo. Con preferencia R_a y/o R_3 son un grupo metilo o hidrógeno o pueden condensarse con R_4 o R_5 respectivamente para formar un ciclo.

Con preferencia, en el compuesto dador de electrones de la fórmula (I), R_4 y R_5 son metilo. Con preferencia, en el compuesto dador de electrones de la fórmula (I) de R_1 a R_3 son hidrógeno. Si R_4 y R_5 son grupos alquilo, entonces se elegirán con preferencia entre grupos alquilo C1-C5 y con mayor preferencia entre metilo y etilo. Con preferencia son ambos metilo. Entre los grupos R_6CO es preferido el acetilo. Los compuestos dadores de electrones específicos de la fórmula (I) son el diacetato de etilenglicol, 1,2-dimetoxipropano, 1,2-dietoxipropano, éter de metilo y tetrahidrofurfurilo. El más preferido es el 1,2-dimetoxipropano.

Otro grupo de dadores preferidos de electrones es el formado por los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, por ejemplo los ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C20 y en particular los ésteres de alquilo C1-C8 de ácidos monocarboxílicos alifáticos, por ejemplo el acetato de etilo, formiato de metilo, formiato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de i-propilo, acetato de n-butilo, acetato i-butilo.

El compuesto dador de electrones está presente en general en una proporción molar con respecto al magnesio comprendida entre 1:4 y 1:20.

La preparación del componente de catalizador sólido puede llevarse a cabo por diversos métodos. Según uno de los métodos, el componente de catalizador se sintetiza por reacción de alcoholatos o cloroalcoholatos de magnesio (en particular cloroalcoholatos obtenidos con arreglo a la patente US 4,220,554) con un exceso de $TiCl_4$ a una temperatura de 80 a 120°C, en presencia de una cantidad de compuesto de Hf, con preferencia de $HfCl_4$, tal que la proporción ponderal entre el compuesto de Hf y el compuesto de Mg inicial se sitúa entre 0,1 y 1, con preferencia entre 0,2 y 0,8. El tratamiento con $TiCl_4$ puede repetirse una o varias veces.

Según un método general preferido, el componente de catalizador sólido puede sintetizarse por reacción de un compuesto de titanio de la fórmula antes descrita con un cloruro magnésico derivado de un aducto de la fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, en la que p es un número entre 0,1 y 6, con preferencia entre 2 y 3,5, y R es un resto hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono, en presencia de una cantidad de compuesto de Hf, con preferencia de $HfCl_4$, tal que la proporción ponderal entre el compuesto de Hf y el compuesto inicial de Mg se sitúa entre 0,1 y 1, con preferencia entre 0,2 y 0,8. El aducto puede sintetizarse de modo conveniente en forma esférica mezclando el alcohol y el cloruro magnésico en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, trabajando con agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Después se enfría rápidamente la emulsión, con lo cual se provoca la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con el compuesto de Ti o puede someterse previamente a una desalcoholación controlada térmicamente (80-130°C) para formar un aducto, en el que el número de moles de alcohol generalmente es inferior a 3 y se sitúa con preferencia entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo por ejemplo suspendiendo el aducto (desalcoholado o tal cual) en $TiCl_4$ frío (normalmente a 0°C) en presencia del compuesto de Hf; se calienta la mezcla a 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ puede efectuarse una o varias veces.

La síntesis de los componentes de catalizador en forma esférica se ha descrito por ejemplo en las solicitudes de patente europea EP-A-395083 y WO 98/44009.

El compuesto dador de electrones puede añadirse durante la reacción con el compuesto de titanio y hafnio o, como alternativa, puede añadirse en forma de reactivo fresco para obtener el catalizador con arreglo al método descrito en WO 04/106388.

La porosidad total de los catalizadores obtenidos por el último método general está comprendida en general entre 0,35 y 1,2 cm³/g.

El área por unidad de superficie medida por el método BET y referida al catalizador obtenido por el último método general se sitúa en general en valores inferiores a 150 y en particular valores comprendidos entre 30 y 70 m²/g. La porosidad medida por el método BET está comprendida en general entre 0,1 y 0,5, con preferencia entre 0,15 y 0,4 cm³/g.

Además, cuando se obtienen por el último método general, las partículas de dicho componente sólido tienen una morfología sustancialmente esférica y un diámetro medio comprendido entre 5 y 150 µm. Como partículas de morfología sustancialmente esférica se entienden aquellas, en las que el cociente entre el eje más largo y el eje más corto es igual o menor que 1,5 y con preferencia menor que 1,3. Esto permite la obtención no solo de componentes con un tamaño medio de partícula pequeño (comprendido entre 5 y 20 µm, con preferencia entre 7 y 15 µm), que son útiles para la polimerización en suspensión, sino también de componentes con un tamaño medio de partícula más grande (superior a 30 µm) que son especialmente apropiados para la polimerización en fase gaseosa. La distribución de tamaños de partícula es también estrecha, situándose el SPAN de las partículas de catalizador entre 0,7 y 1,3, con preferencia entre 0,8 y 1,2. El SPAN se define como el valor del cociente

P90-P10

----- ,
P50

en el que P90 es el valor de diámetro tal que el 90% del volumen total de las partículas tienen un diámetro inferior a este diámetro; el P10 es el valor del diámetro tal que el 10% del volumen total de las partículas tienen un diámetro inferior a este diámetro y P50 es el valor del diámetro tal que el 50% del volumen total de las partículas tienen un diámetro inferior a este diámetro.

Los componentes de catalizador de la invención generan catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VIII}}$, en las que R^{VIII} es hidrógeno o un resto hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, por reacción con compuestos orgánicos de Al, en particular compuestos de alquil-Al. Entre los compuestos orgánicos y de trialquil-Al son preferidos por ejemplo el trimetil-Al, trietil-Al, tri-n-butil-Al, triisobutil-Al, isopropil-aluminio y triisoprenil-aluminio. La proporción Al/Ti se sitúa en general entre 20 y 800.

En el caso de la polimerización estereorregular de las -olefinas, por ejemplo propileno y 1-buteno, se emplea también en general para la síntesis del catalizador un compuesto dador de electrones (dador externo), que puede ser el mismo o diferente del compuesto empleado como dador interno.

En el caso, en el que el dador interno sea un éster de ácido policarboxílico, en particular un ftalato, el dador externo se elegirá con preferencia entre los compuestos silano que contienen por lo menos un enlace Si-OR, que tienen la fórmula $\text{R}^{\text{IX}}\text{X}_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^{\text{X}})_n$, en la que R^{IX} es un resto alquilo, cicloalquilo, arilo, que tiene 1-18 átomos de carbono, R^{X} es un resto alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono y n es un número comprendido entre 1 y 3. Los ejemplos de estos silanos son el metil-ciclohexil-dimetoxisilano, difenil-dimetoxisilano, metil-t-butil-dimetoxisilano, dicitolopentildimetoxisilano.

Los componentes esféricos de la invención y los catalizadores obtenidos a partir de los mismos pueden utilizarse en procesos de obtención de varios tipos de polímeros de olefinas.

Pueden obtenerse por ejemplo los siguientes: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad superior a $0,940 \text{ g/cm}^3$), que abarcan a los homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono; polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, que tienen una densidad inferior a $0,940 \text{ g/cm}^3$) y polietilenos de densidad muy baja y ultra baja (ULDPE y VLDPE, que tienen una densidad inferior a $0,920 \text{ g/cm}^3$ y a $0,880 \text{ g/cm}^3$), que abarcan a los copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, que tienen un contenido molar de unidades derivadas de etileno superior al 80%; copolímeros elastómeros de etileno y propileno y terpolímeros elastómeros de etileno y propileno con proporciones menores de un dieno que tengan un contenido en peso de unidades derivadas de etileno comprendido aprox. entre el 30 y el 70%; polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas que tienen un contenido de unidades derivadas de propileno superior al 85% en peso; polímeros de propileno resistentes al impacto, obtenidos por polimerización sucesiva de propileno y mezclas de propileno con etileno, que contienen hasta un 30% en peso de etileno; copolímeros de propileno y 1-buteno que tienen una cantidad de unidades derivadas del 1-buteno comprendida entre el 10 y el 40% en peso.

No obstante, tal como se ha indicado previamente, son especialmente apropiados para la obtención de polímeros de una distribución MWD ancha y en particular de homopolímeros y copolímeros de etileno de una distribución MWD ancha que contienen hasta el 20% molar de α -olefinas superiores, por ejemplo de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno.

Los catalizadores de la invención son aptos en particular para obtener polímeros de etileno en un solo paso de polimerización, con una distribución ancha de pesos moleculares que se pone de manifiesto en una proporción F/E elevada, definida del modo descrito antes, que en algunos casos están provistas también de una cantidad notable de la fracción que tiene un peso molecular muy elevado, manifestada en un valor elevado de la proporción Mz/Mw determinada por análisis de cromatografía de infiltración a través de gel. Si se desea, la proporción F/E puede seguir aumentándose trabajando en dos reactores de polimerización sucesivos, que trabajan en condiciones diferentes.

Los catalizadores de la invención pueden utilizarse en cualquier tipo de procesos de polimerización, tanto en fase líquida como en fase gaseosa. Los catalizadores, en los que el componente de catalizador sólido tiene un tamaño medio de partícula pequeño, por ejemplo inferior a $30 \mu\text{m}$, comprendido con preferencia entre 5 y $20 \mu\text{m}$, son especialmente apropiados para la polimerización en suspensión en un medio inerte, que puede llevarse a cabo en un reactor agitado en continuo o en reactores en bucle. En una forma preferida de ejecución, los componentes de catalizador sólidos que tienen un tamaño medio de partícula pequeño, recién descrito, son especialmente apropiados para intervenir en dos o más reactores de bucle de cascada o en reactores de tanque agitado, para producir polímeros de diferentes pesos moleculares y/o de diferentes composiciones en cada reactor. Los catalizadores, en los que el componente de catalizador sólido tiene tamaño medio de partícula medio/grande, por ejemplo por lo menos de $30 \mu\text{m}$ y comprendido con preferencia entre 50 y $100 \mu\text{m}$, son especialmente indicados para procesos de polimerización en fase gaseosa, que pueden realizarse en reactores agitadores o en reactores de lecho fluidizado en fase gaseosa.

Los siguientes ejemplos se facilitan para describir con mayor detalle la presente invención.

Las propiedades se determinan con arreglo a los métodos siguientes:

- Porosidad y área por unidad de superficie con nitrógeno: se determinan con arreglo al método B.E.T. (empleando un aparato SORPTOMATIC 1900 de Carlo Erba).

- Porosidad y área por unidad de superficie con mercurio:

La medición se lleva a cabo empleando un "porosímetro" de la serie 2000 de Carlo Erba.

5 La porosidad se determina por absorción de mercurio a presión. Para esta determinación se emplea un dilatómetro calibrado (diámetro: 3 mm) CD₃ (Carlo Erba) conectado a un recipiente de mercurio y a una bomba de alto vacío (1·10⁻² mbares). Se coloca una cantidad de muestra pesada previamente en el dilatómetro. Se somete el aparato a alto vacío (<0,1 mm de Hg) y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. Después se conecta el dilatómetro al recipiente de mercurio y se deja que el mercurio fluya lentamente hacia él, hasta alcanzar el nivel
10 marcado en el dilatómetro a una altura de 10 cm. Se cierra la válvula que conecta el dilatómetro con la bomba de vacío y se aumenta gradualmente la presión de mercurio con nitrógeno hasta 140 kg/cm². Por efecto de la presión, el mercurio penetra en los poros y el nivel desciende en función de la porosidad del material.

15 Se calculan directamente la porosidad (cm³/g), tanto la total como la debida a los poros inferiores a 1 µm, la curva de distribución de poros y el tamaño medio de los poros a partir de la curva de distribución de poros integral, que es función de la reducción de volumen del mercurio y de los valores de presión aplicados (todos estos datos se generan y procesan en el ordenador que lleva asociado el porosímetro que trabaja con el programa informático "MILESTONE 200/2.04" de C. Erba.

- índice de fluidez MIE: ASTM-D 1238

20 - índice de fluidez MIF: ASTM-D 1238

- densidad aparente: DIN-53194

- densidad efectiva: ASTM-D 792

- Mw/Mn: se determina por cromatografía de infiltración a través de gel

25 **EJEMPLOS**

Procedimiento general de polimerización

30 Se purifica un autoclave de acero inoxidable de 4,0 litros, equipado con agitador magnético, indicador de temperatura, de presión, tubo de alimentación de etileno, hidrógeno, y un vial de acero para la inyección del catalizador, introduciendo en él una corriente de nitrógeno puro a 70°C durante 60 minutos. Después se lava con propano, se calienta a 75°C y finalmente se introducen en él 1,6 litros de isohexano. En un matraz de vidrio de tres bocas y 100 cm³ se introducen en el orden siguiente 20 cm³ de hexano anhidro, la cantidad específica de AlR₃ (tri-
35 etil-aluminio o triisobutil-aluminio) que actúa como co-catalizador y el catalizador sólido que se indica en los diversos ejemplos.

Se mezclan y se agitan a temperatura ambiente durante 5 minutos y se introducen en el reactor a través del vial de acero empleando una sobrepresión de nitrógeno.

40 A continuación se introducen en el autoclave el hidrógeno y el etileno (presión parcial de 7 bares) con arreglo a las condiciones recogidas en la tabla siguiente.

45 Con agitación continua se mantiene constante la presión total a 75°C durante 120 minutos mediante la adición de monómero. Al final se despresuriza rápidamente el reactor y se baja la temperatura a 30°C. Se seca el polímero recuperado a 70°C en atmósfera de nitrógeno y se pesa.

Ejemplo 1

Preparación del componente sólido

50 Se realiza la síntesis del compuesto previo del modo descrito en el ejemplo 1 de la patente US-4,220,554. El aducto obtenido tiene la composición siguiente:

Mg 20,2 % en peso

55 Cl 29,8 % en peso

grupos EtO 41,5 % en peso

60 En un reactor de vidrio de 2 l, equipado con agitador, se introducen 1,2 l de tetracloruro de titanio y 60 g del aducto preparado del modo recién descrito y, a una temperatura de 0°C, se añaden 42 g de tetracloruro de hafnio. Se calienta toda la mezcla y se mantiene en agitación a 100°C durante 60 minutos. Se interrumpe la agitación y se saca el líquido por sifonado.

Después de 2 pasos de lavado con isohexano anhidro a 55°C y 3 lavados más a temperatura ambiente se recupera el componente sólido (103 g).

65

Después de secar con vacío en torno a 50°C, el sólido presenta las características siguientes:

- 5 Ti 4,8 % (en peso)
Mg 9,5 % (en peso)
Cl 50,6 % (en peso)
Hf 20,5 % (en peso)
- disolvente 3,7 % (en peso)
- EtOH 4,3 % (en peso)
- 10 El componente de catalizador se emplea en la polimerización de etileno con arreglo a las condiciones y arrojando los resultados que se recogen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

- 15 En un matraz redondo de cuatro bocas y 500 cm³, equipado con agitador mecánico y purgado con nitrógeno, se introducen 220 cm³ de TiCl₄. Se ajusta la temperatura a 0°C y se añaden lentamente 15,3 g (127 mmoles de Mg) del sustrato sólido. Se eleva la temperatura a 120°C y se agita la mezcla durante 1 hora. Se interrumpe la agitación, se deja sedimentar el producto sólido y se saca el líquido por sifonado. Se repite dos veces este procedimiento de titanación en las mismas condiciones durante 0,5 horas.
- 20 Se lava el sólido dos veces con heptano anhidro (2 x 100 cm³) a 40°C y dos veces a 25°C, se recoge, se seca con vacío y se analiza.
- 25 El componente de catalizador se emplea para la polimerización de etileno con arreglo a las condiciones y arrojando los resultados que se recogen en la tabla 1.

Tabla 1

condiciones de polimerización				resultados de polimerización				
ejemplo	catalizador (mg)	co-cat. (tipo /g)	H ₂ (bares)	rendimiento (g/g)	MIE (g/10 mn)	F/E	BDP (g/cm ³)	Mw/Mn
1	44,0	TEAL/0,1	6,0	6,600	0,34	75,3	0,250	19,8
1	40,0	TIBA/0,3	6,0	12,200	0,70	63,3	0,270	---
comp. 1	39,0	TEAL/0,1	3,5	13,200	0,59	37,6	0,240	6,1
comp. 1	20,0	TIBA/0,3	3,5	20,300	0,60	40,8	0,256	8,4

30 Ejemplo 2

Obtención del aducto MgCl₂-EtOH esférico

- 35 Se sintetiza un aducto de cloruro magnésico y alcohol que contiene aprox. 3 moles de alcohol y tiene un tamaño medio de partícula de aprox. 12 µm con arreglo al método descrito en el ejemplo 2 de la patente US-4,399,054.

Preparación del componente sólido

- 40 Se somete el sustrato esférico, sintetizado con arreglo al método general, a tratamiento térmico, en una corriente de N₂, en un intervalo de temperaturas de 50 a 150°C hasta obtener partículas esféricas que tienen un contenido residual de etanol de aprox. el 35% (1,1 moles de etanol por cada mol de MgCl₂).

- 45 En un reactor de vidrio de 2 l, equipado con agitador, se introducen 0,86 l de TiCl₄, 60 g de sustrato obtenido del modo descrito previamente y a una temperatura de 0°C se añaden 1,6 g de 1,2-dimetoxipropano (1,2-DMP) y 10,5 g de tetracloruro de hafnio. Se calienta toda la mezcla y se mantiene en agitación a 100°C durante 60 minutos. Se interrumpe la agitación y se saca el líquido por sifonado. Se realizan dos lavados con isohexano fresco (0,86 l) a 55°C y otros dos lavados con hexano a temperatura ambiente. Se descarga el componente sólido y se seca con vacío en torno a 50°C.

- 50 El sólido tiene la composición siguiente:

- 55 Ti 4,0 % (en peso)
Mg 15,2 % (en peso)
Cl 59,3 % (en peso)
Hf 10,0 % (en peso)
1,2-DMP 0,7 % (en peso)
disolvente 3,1 % (en peso)
EtOH 3,5 % (en peso)

El componente de catalizador se emplea para la polimerización de etileno con arreglo a las condiciones indicadas en la tabla 2, en la que se presentan también los resultados.

5 Ejemplo comparativo 2

Se sintetiza un catalizador esférico con arreglo a la misma descripción del ejemplo 2 del presente documento, con la única excepción de que no se emplea el compuesto de hafnio. La composición del sólido recuperado es la siguiente:

- 10 Ti 5,0 % (en peso)
Mg 17,9 % (en peso)
Cl 64,0 % (en peso)
1,2-DMP 1,7 % (en peso)
disolvente 3,4 % (en peso)
15 EtOH 4,1 % (en peso)

El componente de catalizador se emplea para la polimerización de etileno con arreglo a las condiciones indicadas en la tabla 2, en la que se presentan también los resultados.

20 Tabla 2

condiciones de polimerización				resultados de polimerización				
catalizador (ejemplo)	catalizador (mg)	co-cat. (tipo /g)	H ₂ (bares)	rendimiento (g/g)	MIE (g/10 mn)	F/E	BDP (g/cm ³)	Mw/Mn
4	10,0	TIBA/0,3	4,0	36,200	0,36	41,0	0,278	8,5
5	10,0	TIBA/0,3	4,0	63,700	0,36	30,2	0,290	6,9

Ejemplo 3

25 Preparación del aducto MgCl₂-EtOH esférico

Se sintetiza un aducto de cloruro magnésico y alcohol que contiene aprox. 3 moles de alcohol con arreglo al método descrito en el ejemplo 2 de la patente US-4,399,054, pero trabajando con 2000 rpm en lugar de 10000 rpm.

- 30 Se desalcoholiza el aducto resultante, que tiene un tamaño medio de partícula en torno a 60 µm hasta dejarlo con una cantidad de alcohol del 25 % en peso mediante un tratamiento térmico, en una corriente de nitrógeno y en un intervalo de temperaturas de 50 a 150°C.

Preparación del componente sólido

- 35 En un reactor de vidrio de 1 l equipado con agitador se introducen 0,7 l de TiCl₄ y 35 g del sustrato obtenido con arreglo al método descrito previamente, manteniendo la temperatura en 0°C. Se calienta toda la mezcla y se mantiene en agitación a 130°C durante 60 minutos. Se interrumpe la agitación y se saca el líquido por sifonado. Se introduce el TiCl₄ fresco (0,7 l) en el reactor de vidrio y con agitación se añaden 8,7 g de tetracloruro de hafnio. Se
40 eleva la temperatura a 110°C y se mantiene constante durante 30'. Al final se interrumpe la agitación y se descarga el líquido del reactor. Se realizan dos lavados con isohexano fresco (0,7 l) a 55°C y otros dos lavados con hexano a temperatura ambiente.

- 45 Seguidamente se introducen 0,7 l de isohexano fresco. Se estabiliza la temperatura del conjunto de la suspensión en 50°C. A través de un embudo de vidrio se introducen cuidadosamente 14,2 g de acetato de etilo (EtOAc) en el reactor a la misma temperatura. Se agita la suspensión resultante durante 120' más.

Después de sedimentar el sólido y sifonar la fase líquida, se realizan otros 4 pasos de lavado con isohexano del mismo modo que se ha descrito previamente.

- 50 A continuación se descarga el componente sólido esférico y se seca con vacío en torno a 50°C. La composición final del sólido es la siguiente:

- 55 Ti 3,7 % (en peso)
Mg 11,2 % (en peso)
Cl 45,4 % (en peso)
Hf 7,6 % (en peso)
EtOAc 20,4 % (en peso)
disolvente 0,7 % (en peso)
60 EtOH 1,3 % (en peso)

Se emplea el componente de catalizador para la polimerización de etileno con arreglo a las condiciones de la tabla 3, en la que se recogen también los resultados.

Ejemplo comparativo 3

Se sintetiza un catalizador esférico con arreglo al mismo procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 3, con la única excepción de que no se emplea el compuesto de hafnio.

La composición del sólido recuperado es la siguiente:

Ti 3,6 % (en peso)
Mg 14,7 % (en peso)
Cl 50,5 % (en peso)
EtOAc 29,0 % (en peso)
disolvente 1,0 % (en peso)
EtOH 0,6 % (en peso)

El componente de catalizador se emplea para la polimerización de etileno con arreglo a las condiciones indicadas en la tabla 3, en la que se presentan también los resultados.

Tabla 3

condiciones de polimerización				resultados de polimerización				
catalizador (ejemplo)	catalizador (mg)	co-cat. (tipo /g)	H ₂ (bares)	rendimiento (g/g)	MIE (g/10 mn)	F/E	BDP (g/cm ³)	Mw/Mn
3	25,0	TIBA/0,3	7	2,600	0,49	39,6	0,263	7,0
3	25,0	TIBA/0,3	8,0	3,500	1,2	40,5	0,279	--
comp. 3	25,0	TIBA/0,3	4,0	6,000	0,40	33,0	0,22	--

Ejemplo 4

Preparación del aducto MgCl₂-EtOH esférico

Se sintetiza un aducto de cloruro magnésico y alcohol que contiene aprox. 3 moles de alcohol con arreglo al método descrito en el ejemplo 2 de la patente US-4,399,054, pero trabajando a 2000 rpm en lugar de 10000 rpm. Se somete el sustrato esférico, obtenido con arreglo al método general, a tratamiento térmico, en una corriente de N₂, en un intervalo de temperaturas de 50 a 150°C hasta obtener las partículas esféricas que tengan un contenido residual de etanol aprox. del 25% (0,7 moles de etanol por cada mol de MgCl₂).

Preparación del componente sólido

En un reactor de vidrio de 1,0 l equipado con agitador se introducen 0,40 l de TiCl₄, 40 g de sustrato preparado del modo antes descrito y, a una temperatura de 0°C, se añaden 10,0 g de tetracloruro de hafnio. Se calienta toda la mezcla y se mantiene en agitación a 130°C durante 60 minutos. Se interrumpe la agitación y se saca el líquido por sifonado. Se realizan dos lavados con isohexano fresco (0,86 l) a 55°C y otros dos lavados con hexano a temperatura ambiente. Se descarga el componente sólido esférico y se seca con vacío en torno a 50°C.

La composición del sólido recuperado es la siguiente:

Ti 6,8 % (en peso)
Mg 13,6 % (en peso)
Cl 59,9 % (en peso)
Hf 10,6 % (en peso)
disolvente 1,3 % (en peso)
EtOH 1,4 % (en peso)

El componente de catalizador se emplea para la polimerización de etileno con arreglo a las condiciones indicadas en la tabla 4, en la que se presentan también los resultados.

Ejemplo comparativo 4

Se sintetiza un catalizador esférico con arreglo al mismo procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 4, con la única excepción de que no se emplea el compuesto de hafnio. La composición del sólido recuperado es la siguiente:

Ti 6,7 % (en peso)
 Mg 18,0 % (en peso)
 Cl 65,5 % (en peso)
 disolvente 2,7 % (en peso)
 EtOH 2,4 % (en peso)

El componente de catalizador se emplea para la polimerización de etileno con arreglo a las condiciones indicadas en la tabla 4, en la que se presentan también los resultados.

Ejemplo 5

Obtención del aducto de MgCl_2 -EtOH esférico

Se emplea un aducto de cloruro magnésico y alcohol, obtenido del modo descrito en el ejemplo 4.

Obtención del componente sólido

Se somete el sustrato esférico, obtenido con arreglo al método general, a tratamiento térmico, en una corriente de N_2 , en un intervalo de temperaturas de 50 a 150°C hasta obtener las partículas esféricas que tengan un contenido residual de etanol aprox. del 25% (0,7 moles de etanol por cada mol de MgCl_2).

En un reactor de vidrio de 2,0 l equipado con agitador se introducen 0,8 l de TiCl_4 , 80 g de sustrato preparado del modo antes descrito y, a una temperatura de 0°C, se añaden 20,0 g de tetracloruro de hafnio. Se calienta toda la mezcla y se mantiene en agitación a 120°C durante 60 minutos. Se interrumpe la agitación y se saca el líquido por sifonado. Se introducen en el reactor de vidrio el TiCl_4 fresco (0,8 l) y se eleva la temperatura a 130°C, manteniéndola constante durante 120'. Al final se interrumpe la agitación y se descarga el líquido del reactor. Se realizan dos lavados con isohexano fresco (0,8 l) a 55°C y otros dos lavados con hexano a temperatura ambiente.

Después se descarga el componente sólido esférico y se seca con vacío en torno a 50°C. La composición del sólido es la siguiente:

Ti 3,4 % (en peso)
 Mg 15,2 % (en peso)
 Cl 61,6 % (en peso)
 Hf 11,6 % (en peso)
 disolvente 1,4 % (en peso)
 EtOH 0,2 % (en peso)

Ejemplo comparativo 5

Se sintetiza un catalizador esférico con arreglo al mismo procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 5, con la única excepción de que no se emplea el compuesto de hafnio.

La composición del sólido recuperado es la siguiente:

Ti 5,4 % (en peso)
 Mg 19,2 % (en peso)
 Cl 70,6 % (en peso)
 disolvente 2,1 % (en peso)
 EtOH 0,9 % (en peso)

El componente de catalizador se emplea para la polimerización de etileno con arreglo a las condiciones indicadas en la tabla 4, en la que se presentan también los resultados.

Tabla 4

condiciones de polimerización				resultados de polimerización				
catalizador (ejemplo)	catalizador (mg)	co-cat. (tipo /g)	H_2 (bares)	rendimiento (g/g)	MIE (g/10 mn)	F/E	BDP (g/cm^3)	Mw/Mn
4	15,0	TIBA/0,3	5,0	12,3	0,362	0,10	100,0	8,9
4	15,0	TIBA/0,3	8,0	6,6	0,362	0,26	74,0	10,6
comp. 4	15,0	TIBA/0,3	8,0	18,5	0,331	2,0	39,3	---
5	15,0	TIBA/0,3	8,0	23,7	0,354	0,7	76,5	8,6
comp. 5	15,0	TIBA/0,3	8,0	5,3	0,33	0,2	60,6	---

Ejemplo 6

Preparación del aducto $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$ esférico

- 5 Se sintetiza un aducto de cloruro magnésico y alcohol que contiene aprox. 3 moles de alcohol y tiene un tamaño medio de partícula aprox. de 12 μm con arreglo al método descrito en el ejemplo 2 de la patente US-4,399,054.

Obtención del componente sólido

- 10 Se somete el sustrato esférico, obtenido con arreglo al método general, a tratamiento térmico, en una corriente de N_2 , en un intervalo de temperaturas de 50 a 150°C hasta obtener las partículas esféricas que tengan un contenido residual de etanol aprox. del 21% (0,6 moles de etanol por cada mol de MgCl_2).

- 15 En un reactor de vidrio de 2 l equipado con agitador se introducen 1,0 l de TiCl_4 , 70 g de sustrato preparado del modo antes descrito y, a una temperatura de 0°C, se añaden 17,5 g de tetracloruro de hafnio. Se calienta toda la mezcla y se mantiene en agitación a 130°C durante 60 minutos. Se interrumpe la agitación y se saca el líquido por sifonado. Se realizan dos lavados con isohexano fresco (1,0 l) a 55°C y otros dos lavados con hexano a temperatura ambiente. Se descarga el componente sólido esférico y se seca con vacío en torno a 50°C.

- 20 La composición del sólido es la siguiente:

- 25 Ti 3,0 % (en peso)
Mg 16,4 % (en peso)
Cl 63,1 % (en peso)
Hf 11,0 % (en peso)
disolvente 2,0 % (en peso)
EtOH 1,6 % (en peso)

- 30 El componente de catalizador se emplea para la polimerización de etileno con arreglo a las condiciones indicadas en la tabla 5, en la que se presentan también los resultados.

Ejemplo comparativo 6

- 35 Se sintetiza un catalizador esférico con arreglo al mismo procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 6, con la única excepción de que no se emplea el compuesto de hafnio.

La composición del sólido recuperado es la siguiente:

- 40 Ti 4,8 % (en peso)
Mg 20,2 % (en peso)
Cl 66,9 % (en peso)
disolvente 2,0 % (en peso)
EtOH 2,9 % (en peso)

- 45 El componente de catalizador se emplea para la polimerización de etileno con arreglo a las condiciones indicadas en la tabla 5, en la que se presentan también los resultados.

Tabla 5

condiciones de polimerización				resultados de polimerización				
catalizador (ejemplo)	catalizador (mg)	co-cat. (tipo /g)	H_2 (bares)	rendimiento (g/g)	MIE (g/10 mn)	F/E	BDP (g/cm^3)	Mw/Mn
6	8,0	TIBA/ 0,3	4,0	30,000	0,12	65,8	0,290	--
comp. 6	8,0	TIBA/ 0,3	4,0	59,500	0,3	39,3	0,300	--

- 50 Ejemplo 7

Polimerización en proceso en suspensión con dos bucles

- 55 Se obtiene el catalizador del modo descrito en el ejemplo 2 y se ensaya en una planta de polimerización que trabaja en suspensión. Se emplea el isobutano como diluyente hidrocarburo para la polimerización, mientras que el etileno, 1-hexeno (para conseguir una densidad de 0,947), hidrógeno, alquil-aluminio (triisobutil-aluminio) y el catalizador anterior se introducen en continuo en el reactor del primer bucle.

- 60 En el primer paso se forma un copolímero, a continuación se extrae la mezcla en continuo del primer reactor y se introduce en el segundo bucle, al que también se alimentan el etileno y el hidrógeno, y se lleva a cabo la

polimerización con el fin de general el producto final deseado.

- 5 Se saca la suspensión en continuo del segundo reactor y se somete a la reducción final en presión y arrastre de vapor, con el fin de evaporar los reactivos y el disolvente. Se recupera la composición en forma de polvo, que se somete a un secado posterior. Las condiciones específicas de polimerización se recogen en la tabla 6. La resina obtenida en la presente forma de ejecución es especialmente útil para las aplicaciones de moldeo por soplado.

Tabla 6

Reactor nº 1						
T (°C)	C ₂ (kg/h)	densidad efect. (g/cm ³)	AlR ₃ (tipo)	rendimiento cat. (g/g)	viscosidad PE int. (dl/g)	parte HMW (% en peso)
75	5,0	0,947	Tiba	12,900	5,4	50,4
Reactor nº 2						
T (°C)	C ₂ (kg/h)	C ₆ - (g/h)	densidad efect. g/cm ³)	rendimiento cat. (g/g)	viscosidad PE int. (dl/g)	parte HMW (% en peso)
95	5,2	ausente	0,955	25,600	3,4	49,6

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Componente de catalizador que contiene Mg, Ti, Hf, un halógeno y, opcionalmente, grupos -OR, en los que R es un grupo hidrocarburo C1-C20, caracterizado porque (a) los átomos de Mg están presentes en una cantidad superior al 7%, porcentaje referido al peso total de dicho componente de catalizador, (b) la cantidad de los átomos de Mg, Ti y Hf es tal que la proporción molar de Mg/Ti se sitúa entre 3,5 y 12 y la proporción molar de Hf/Ti se sitúa entre 0,2 y 1,2 y (c) cuando están presentes grupos -OH, entonces su cantidad será tal que la proporción molar -OR/Ti sea inferior a 2.
- 10 2. El componente de catalizador de la reivindicación 1, en el que la proporción -OR/Ti es menor que 1,5.
3. El componente de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción molar Hf/Ti es por lo menos 0,4, la proporción molar de Mg/Ti es menor que 7 y la proporción molar de Mg/Hf se sitúa entre 3 y 15.
- 15 4. El componente de catalizador de la reivindicación 1, en el que la cantidad de átomos de Mg en el catalizador es superior al 8 % en peso.
- 20 5. El componente de catalizador de la reivindicación 1 que contiene además un compuesto dador de electrones (dador interno), elegido por ejemplo entre éteres, ésteres, aminas y cetonas.
6. El componente de catalizador de la reivindicación 5, en el que el dador de electrones se elige entre los diéteres de la fórmula (I)
- 25
$$R_aCR_1(OR_4)-CR_2R_3(OR_5) \quad (I)$$
- en la que R_a , R_1 , R_2 y R_3 son con independencia hidrógeno o grupos hidrocarburo C1-C20, que posiblemente contienen heteroátomos, R_4 y R_5 son grupos alquilo C1-C20 o grupos R_6CO- , en los que R_6 es un grupo alquilo C1-C20, o bien junto con R_a y R_6 respectivamente pueden formar un ciclo.
- 30 7. Un sistema de catalizador para la polimerización de olefinas obtenido por reacción de un componente de catalizador sólido según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores con compuestos alquil-Al.