

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 449**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2016** **E 16154812 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018** **EP 3059261**

54 Título: **Procedimiento para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas y polimerización**

30 Prioridad:

23.02.2015 IN 591IN2015

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

15.02.2019

73 Titular/es:

**INDIAN OIL CORPORATION LIMITED (100.0%)
G-9 Ali Yavar Jung Road Bandra (East)
400051 Mumbai, IN**

72 Inventor/es:

**SINGH, GURMEET;
KUMAR, NARESH;
BANTU, BHASKER;
KAUR, SUKHDEEP;
RANI, RASHMI;
MOMIN, MOHASIN;
KAPUR, GURPREET SINGH;
KANT, SHASHI;
BASU, BISWAJIT y
MALHOTRA, RAVINDER KUMAR**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 700 449 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

Procedimiento para preparar un catalizador para la polimerización de olefinas y polimerización

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador usando un precursor a base de magnesio junto con un metal de transición para la polimerización de etileno.

Antecedentes de la invención

10 Los sistemas catalíticos Ziegler-Natta son bien conocidos por su capacidad para polimerizar olefinas. En general, consisten en un soporte que se basa principalmente en magnesio, sobre el cual se ha agregado un componente de titanio junto con un compuesto orgánico conocido como dador interno. Este catalizador, cuando se combina con co-catalizador y/o dador externo, representa el sistema catalítico ZN completo. Durante la síntesis del catalizador, se incorporan varios dadores internos para mejorar las propiedades específicas del catalizador de polietileno. Dadores internos como tetrahidrofurano, benzoato de etilo, tetraetoxisilano, dimetilformamida son bien conocidos comercialmente en catalizadores de polietileno.

15 El documento US 4859749 describe un procedimiento de polimerización en dos etapas utilizando un catalizador soportado modificado para polímeros de etileno. El catalizador soportado utilizado se forma por reacción de un alcoholato de magnesio con un compuesto de titanio-IV en suspensión y reacción subsiguiente con un compuesto de organoaluminio que contiene halógeno y activación del sólido así obtenido con un trialkil aluminio o isoprenil aluminio. Este catalizador tiene la desventaja de generar una mayor cantidad de productos secundarios indeseables que, o bien actúan como veneno y, por lo tanto, disminuyen la actividad del catalizador, o generan polietileno de bajo peso molecular que conduce a ensuciamiento.

20 El documento US 5260245 describe un catalizador para producir un polietileno lineal de baja densidad con mayor índice de flujo con distribuciones de peso molecular relativamente más estrechas utilizando un catalizador que se forma tratando sílice que tiene grupos OH reactivos con un dialquilmagnesio en un disolvente. Agregando después a dicho disolvente un compuesto que contiene carbonilo para formar un intermedio que posteriormente se trata con un metal de transición para formar un precursor catalítico. El precursor catalítico se activa con trietilaluminio. Esta invención se refiere a la generación *in situ* de dador interno debido a la adición de compuesto de carbonilo.

25 CN 104974283 describe el componente catalítico obtenido cargando un sólido que contiene magnesio/titanio con al menos un compuesto de titanio inorgánico, al menos un compuesto de titanio orgánico, al menos un compuesto dador de electrones y al menos un activador. El sólido que contiene titanio y magnesio se prepara mediante el siguiente método: disolver el compuesto de magnesio en un disolvente que comprende un compuesto epoxi orgánico y un compuesto organofosforado para formar una disolución homogénea y coprecipitar con un compuesto de titanio y uno o más compuestos de éster orgánico en presencia de material compuesto co-precipitante. El componente catalítico tiene una distribución de tamaño de partícula relativamente estrecha y un tamaño de partícula medio pequeño. El catalizador tiene alta actividad y alta respuesta al hidrógeno, y puede obtener polímeros con bajo contenido de finos. Esta invención también describe el uso de éster orgánico como dador interno para mejorar la propiedad del catalizador.

30 US 6803338 describe el catalizador de titanio sólido utilizado para la homopolimerización y copolimerización de etileno, que tiene una excelente actividad catalítica y produce polímeros con una alta densidad aparente y menos polímero soluble en el medio. El catalizador de titanio sólido se produce mediante la etapa (i) producir una disolución de magnesio haciendo reaccionar por contacto un compuesto de magnesio halogenado y alcohol, la etapa (ii) hacer reaccionar la disolución con un compuesto de fósforo y un compuesto éster que tiene al menos un grupo hidroxilo, y la etapa (iii) añadir a la misma una mezcla de un compuesto de titanio y un compuesto de silicio.

35 Por lo tanto, siempre existe la necesidad de un mejor catalizador, así como de procedimientos de polimerización que ofrezcan un mejor rendimiento de manera rentable.

Compendio de la invención

45 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un catalizador para la polimerización de etileno utilizando un precursor a base de magnesio junto con un metal de transición. Dicho catalizador se prepara utilizando un solo contacto con un compuesto de metal de transición y sin agregar un dador interno durante la preparación. La cantidad de compuesto de metal de transición usado en la presente invención es menor que la cantidad que se usa generalmente para la síntesis de catalizador de polietileno. Dicho catalizador es altamente activo para la polimerización de etileno y exhibe una excelente respuesta al hidrógeno con solubilidad en hexano mejorada debido a la producción insignificante de productos secundarios.

50 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un catalizador para la polimerización de etileno que consiste esencialmente en las etapas de:

(i) poner en contacto un precursor a base de magnesio con un disolvente; y

(ii) después poner en contacto el precursor a base de magnesio en el disolvente con un compuesto de metal de transición para obtener el catalizador,

en donde la etapa (ii) es una etapa de contacto único.

5 En una realización de la presente invención, el disolvente es de naturaleza aromática o alifática y polar o no polar, y se selecciona del grupo que comprende benceno, decano, queroseno, etilbenceno, clorobenceno, diclorobenceno, tolueno, o-clorotolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, ciclohexano y combinaciones de ellos.

En una de las realizaciones de la presente invención, el tiempo de contacto con el disolvente en la etapa (i) es inmediato a 5 h.

10 En otra realización más de la presente invención, la temperatura de contacto con el disolvente en la etapa (i) es de 10°C a 200°C.

En la presente invención, el precursor a base de magnesio es de naturaleza líquida o sólida.

Cuando el precursor a base de magnesio es de naturaleza líquida, se prepara poniendo en contacto la fuente de magnesio con organohaluro y alcohol en presencia del disolvente en una sola etapa.

15 Cuando el precursor a base de magnesio es de naturaleza sólida, se prepara poniendo primero en contacto la fuente de magnesio con organohaluro en presencia de agente solvatante como primera etapa y después seguido de la adición de alcohol.

20 En otra realización más de la presente invención, el compuesto de metal de transición está representado por $M(OR)_pX_{4-p}$, donde M se selecciona de un grupo que comprende Ti, V, Zr y Hf; X es un átomo de halógeno; R es un grupo hidrocarbilo y p es un número entero que tiene un valor igual o inferior a 4, el compuesto de metal de transición se selecciona de un grupo que comprende tetrahaluro de metal de transición, trihaluro de alcoxi metal de transición/trihaluro de ariloxi metal de transición, dihaluro de dialcoxi metal de transición, monohaluro de trialcoxi metal de transición, tetraalcoxi metal de transición y mezclas de ellos; en donde:

25 (a) el tetrahaluro de metal de transición se selecciona de un grupo que comprende tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio y los análogos para V, Zr y Hf;

(b) el trihaluro de alcoxi metal de transición / trihaluro de ariloxi metal de transición se selecciona de un grupo que comprende tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de butoxititanio y tricloruro de fenoxititanio y los análogos para V, Zr y Hf;

(c) el dihaluro de metal de transición dialcoxi es dicloruro de dietoxi titanio y los análogos para V, Zr y Hf;

30 (d) el monohaluro de metal de transición trialcoxi es cloruro de trietoxi titanio y los análogos para V, Zr y Hf; y

(e) el tetraalcoxi metal de transición se selecciona de un grupo que comprende tetrabutoxi titanio y tetraetoxi titanio y los análogos para V, Zr y Hf.

35 En otra realización más de la presente invención, la temperatura de contacto con el compuesto de metal de transición en la etapa (ii) está entre -50 °C y 150 °C.

En otra realización más de la presente invención, el compuesto de titanio se añade en cantidades que varían de 1 a 20 moles con respecto a un mol de magnesio.

40 En otra realización más de la presente invención, el compuesto de metal de transición se usa ya sea solo o en disolvente y en donde el disolvente se selecciona de un grupo que comprende hidrocarburo aromático clorado, hidrocarburo aromático no clorado, hidrocarburo alifático clorado, hidrocarburo alifático no clorado y combinaciones de ellos.

En otra realización más de la presente invención, el disolvente comprende de 40 a 60 por ciento en volumen y se selecciona de un grupo que comprende benceno, decano, queroseno, etilbenceno, clorobenceno, diclorobenceno, tolueno, o-clorotolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, ciclohexano y combinaciones de ellos.

45 En otra realización más de la presente invención, la temperatura de contacto con el compuesto de metal de transición en la etapa (ii) está entre -50 °C y 150 °C y el calentamiento se activa a una velocidad de 0,1 a 10,0 °C/minuto.

El catalizador obtenido mediante el presente procedimiento comprende 1,0% en peso a 14% en peso de titanio y 10% en peso a 20% en peso de magnesio.

La presente invención también proporciona un procedimiento para la preparación de un sistema catalítico,

comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto el catalizador con al menos un cocatalizador, y opcionalmente con un dador de electrones externo para obtener el sistema catalítico.

La presente invención también proporciona un procedimiento de polimerización y/o copolimerización de etileno para obtener un polietileno, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de poner en contacto un etileno en condiciones de polimerización con el sistema catalítico.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: DRX del catalizador de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención describe el procedimiento de preparación de catalizador para la polimerización de etileno donde el precursor a base de magnesio se pone en contacto con metal de transición. Dicho catalizador es capaz de polimerizar olefinas con alta actividad y excelente respuesta al hidrógeno.

La presente invención describe el procedimiento de preparación de catalizador. En una realización, el catalizador sólido se prepara a través del procedimiento que requiere poner en contacto el precursor a base de magnesio con un metal de transición. En otra realización, el precursor a base de magnesio usado en la presente invención se prepara a través del procedimiento descrito en los documentos WO2014/045260 y WO2014/045259.

Según la presente invención, el precursor a base de magnesio contiene magnesio y puede ser de naturaleza líquida o sólida. En una realización, el precursor a base de magnesio es de naturaleza líquida y se prepara poniendo en contacto la fuente de magnesio con organohaluro y alcohol en presencia del disolvente en una sola etapa.

En una realización, el precursor a base de magnesio es de naturaleza sólida y se prepara poniendo primero en contacto la fuente de magnesio con organohaluro en presencia de agente solvatante como primera etapa y después seguido de la adición de alcohol. El precursor sólido a base de magnesio se obtiene mediante la eliminación del agente de solvatación o mediante la metodología de precipitación.

La presente invención describe el procedimiento de preparación de catalizador. El catalizador sólido se prepara a través del procedimiento que requiere poner en contacto el precursor a base de magnesio con metal de transición en presencia de disolvente. En una realización, el precursor a base de magnesio se pone en contacto con disolvente antes del contacto con el metal de transición. En otra realización, el disolvente puede ser de naturaleza aromática o alifática y polar o no polar, siendo ejemplos benceno, decano, queroseno, etilbenceno, clorobenceno, diclorobenceno, tolueno, o-clorotolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, ciclohexano. En otra realización, el tiempo de contacto con el disolvente es inmediato a 5h. En una de las realizaciones preferidas, el tiempo de contacto con el disolvente es inmediato a 1 h. En una de las realizaciones más preferidas, el tiempo de contacto con el disolvente es inmediato a 0,5 h. En otra realización, la temperatura de contacto es de 10°C a 200°C. En una de las realizaciones preferidas, la temperatura de contacto es de 20°C a 120°C.

El precursor a base de magnesio se pone en contacto con el disolvente, donde o bien se puede agregar el precursor al disolvente o se puede agregar el disolvente al precursor.

La presente invención describe el procedimiento de preparación de catalizador. En una realización, el precursor a base de magnesio en el disolvente se trata con metal de transición seleccionado de compuestos representados por $M(OR)_pX_{4-p}$, donde M es un metal de transición y se selecciona de un grupo que comprende Ti, V, Zr y Hf, preferiblemente Ti; X es un átomo de halógeno; R es un grupo hidrocarbilo y p es un número entero que tiene un valor igual o menor que 4. En otra realización más de la presente invención, el compuesto de metal de transición representado por $M(OR)_pX_{4-p}$ se selecciona de un grupo que comprende tetrahaluro de metal de transición, trihaluro de alcoxi metal de transición / trihaluro de ariloxi metal de transición, dihaluro de dialcoxi metal de transición, monohaluro de trialcoxi metal de transición, tetraalcoxi metal de transición y mezclas de ellos; en donde:

(a) el tetrahaluro de metal de transición se selecciona de un grupo que comprende tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio y los análogos para V, Zr y Hf;

(b) trihaluro de alcoxi metal de transición / trihaluro de ariloxi metal de transición se selecciona de un grupo que comprende tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de butoxititanio y tricloruro de fenoxititanio y los análogos para V, Zr y Hf;

(c) el dihaluro de dialcoxi metal de transición es dicloruro de dietoxi titanio y los análogos para V, Zr y Hf;

(d) el monohaluro de trialcoxi metal de transición es cloruro de trietoxi titanio y los análogos para V, Zr y Hf;

(e) el metal de transición tetraalcoxi se selecciona de un grupo que comprende tetrabutoxi titanio y tetraetoxi titanio y los análogos para V, Zr y Hf.

La temperatura de contacto con el compuesto de metal de transición está entre aproximadamente -50 °C y aproximadamente 150 °C. En una de las realizaciones preferidas, la temperatura de contacto con el compuesto de metal de transición está entre aproximadamente -30°C y aproximadamente 120°C.

5 Un experto en la presente técnica sabe que las relaciones molares de titanio a magnesio utilizadas para la síntesis del catalizador son de aproximadamente 20 a 80 moles. En una realización, el compuesto de titanio se añade en cantidades que están en el intervalo de aproximadamente al menos 1 a 20 moles, con respecto a un mol de magnesio. En una de las realizaciones preferidas, el compuesto de titanio se agrega en cantidades que están en el intervalo de aproximadamente al menos 5 a 15 moles, con respecto a un mol de magnesio. Sin embargo, el uso de más compuesto de titanio no es ventajoso ni perjudicial para el procedimiento de síntesis del catalizador.

10 Un experto en la presente técnica sabe que la puesta en contacto del precursor a base de magnesio con un compuesto de metal de transición se hace generalmente dos veces o más. En la presente invención, el contacto del precursor a base de magnesio con un compuesto de metal de transición en presencia del disolvente es único.

En una realización, el compuesto de metal de transición se puede usar tanto neto como en un disolvente que puede ser aromático o alifático, clorado o no clorado, por ejemplo, benceno, decano, queroseno, etilbenceno, clorobenceno, diclorobenceno, tolueno, o clorotueno, xileno, diclorometano, cloroformo, ciclohexano, que comprende de 40 a 60 por ciento en volumen. En otra realización, este tratamiento puede ser mediante una inyección o gota a gota o controlado.

En una realización preferida, este sistema de reacción se calienta gradualmente hasta la temperatura eficaz para llevar a cabo la reacción, preferiblemente de aproximadamente -50°C a aproximadamente 150°C. En una de las realizaciones más preferidas, el sistema de reacción se calienta gradualmente hasta la temperatura eficaz para llevar a cabo la reacción desde aproximadamente -30 °C a aproximadamente 120 °C. El calentamiento se instigó a una velocidad de 0,1 a 10,0 °C/minuto, o a una velocidad de 1 a 5,0 °C/minuto. El resultado es el componente sólido en el disolvente que comprende componentes de magnesio, metal de transición y halógeno.

20 El componente sólido resultante que comprende magnesio, metal de transición y halógeno se puede separar de la mezcla de reacción por filtración o decantación y se lava con disolvente para eliminar el componente que no ha reaccionado y otros productos secundarios. En una realización, el componente sólido resultante se lava una o más veces con un disolvente aromático o alifático clorado o no clorado, por ejemplo, benceno, decano, queroseno, etilbenceno, clorobenceno, diclorobenceno, tolueno, o-clorotolueno, xileno a una temperatura de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 120 °C.

El catalizador sólido se separa del disolvente anterior ya sea por filtración o decantación y finalmente se lava con disolvente inerte para eliminar el componente que no ha reaccionado y otros productos secundarios. Normalmente, el material sólido resultante se lava una o más veces con un disolvente inerte que es típicamente un hidrocarburo, incluido un hidrocarburo alifático como isopentano, isooctano, hexano, pentano o isohexano. En una realización, la mezcla sólida resultante se lava una o más veces con un disolvente a base de hidrocarburo inerte, preferiblemente hexano a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 80°C. En una de las realizaciones más preferidas, la mezcla sólida resultante se lava a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 70°C. El catalizador sólido puede separarse y secarse o suspenderse en un hidrocarburo específicamente hidrocarburo pesado tal como aceite mineral para su posterior almacenamiento o uso.

En una realización, el catalizador incluye de aproximadamente 1,0% en peso a 14% en peso de titanio y el magnesio representa de aproximadamente 10% en peso a 20% en peso.

40 El procedimiento de síntesis de catalizador como se describe en la presente invención es un procedimiento simple en el que se utilizan productos químicos agresivos basados en metales de transición en una cantidad relativamente menor. También es una ventaja de este procedimiento que no requiere temperaturas más altas ni períodos de tiempo más largos para la síntesis del catalizador.

La medición por DRX de un catalizador representativo que se sintetiza a partir del procedimiento descrito en la presente invención proporciona las siguientes características: 1) 9-18°: pico ancho, 2) 27-38°: pico ancho, 3) halo ancho 43°, 4) 48- 54°: pico ancho, y 5) 57-67°: halo ancho. Los picos y halos anchos emergen debido a la distorsión en la estructura del $MgCl_2$ atribuida a los cambios en la disposición regular de las capas triples de Cl-Mg-Cl en $MgCl_2$ que proporciona el $MgCl_2$ deseado activo/desordenado requerido para catalizadores de alta actividad. La desconvolución de DRX permitió el cálculo del tamaño de los cristales que cae en el rango de 5-15 nm. La Figura 1 muestra los datos de DRX de dicho catalizador de la presente invención.

La presente invención proporciona el sistema catalítico para la polimerización y/o copolimerización de etileno. En la realización, se proporciona el método del procedimiento de polimerización en el que el sistema catalítico se pone en contacto con etileno, típicamente en presencia de hidrógeno, en condiciones de polimerización. El sistema catalítico incluye dicho catalizador, compuestos de organoaluminio y/o dadores de electrones externos. El co-catalizador puede incluir hidruros, organoaluminio, litio, zinc, estaño, cadmio, berilio, magnesio y combinaciones de ellos. En una realización, los compuestos de organoaluminio son el co-catalizador preferido.

En una realización, los compuestos de organoaluminio incluyen alquilaluminios tales como trialquilaluminio,

preferiblemente trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio; trialquenilaluminios tales como triisoprenil aluminio; haluros de dialquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y bromuro de dietilaluminio; sesquihaluros de alquilaluminio tales como sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de butilaluminio y sesquibromuro de etilaluminio; hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de dibutilaluminio; alquilaluminio parcialmente hidrogenado tal como dihidruro de etilaluminio y dihidruro de propilaluminio y aluminóxano tal como metilaluminóxano, isobutilaluminóxano, tetraetilaluminóxano y tetraisobutilaluminóxano; etóxido de dietilaluminio.

La razón molar de aluminio a titanio es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 500:1. En una de las realizaciones preferidas, la razón molar de aluminio a titanio es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 250:1. En una de las realizaciones más preferidas, la razón molar de aluminio a titanio es de aproximadamente 25:1 a aproximadamente 100:1.

En una realización, el etileno se polimeriza en condiciones suaves en un medio hidrocarbonado inerte. En otra realización, el medio hidrocarbonado inerte incluye hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, olefinas líquidas y mezclas de ellos.

El sistema catalítico se pone en contacto con olefina en condiciones de polimerización para producir los productos poliméricos deseados. El procedimiento de polimerización se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante polimerización en suspensión usando un disolvente hidrocarbonado inerte como diluyente, o polimerización en masa usando el monómero líquido como medio de reacción, y en fase gaseosa que opera en uno o más reactores de lecho fluidizado o mecánicamente agitado. En una realización, la polimerización se lleva a cabo tal cual. En otra realización, la copolimerización se lleva a cabo utilizando al menos dos zonas de polimerización. En particular, dicho catalizador se puede usar para producir, los siguientes productos, como el polietileno de alta densidad (HDPE, que tiene una densidad superior a 0,940 g/cm³), que incluye homopolímero de etileno y copolímero de etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, con una densidad inferior a 0,940 g/cm³), y polietileno de muy baja densidad y densidad ultra baja (ULDPE y VLDPE, con una densidad inferior a 0,920 g/cm³, y tan baja como 0,880 g/cm³), que consiste en el copolímero de etileno y una o más α -olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, en donde el contenido molar de la unidad derivada de etileno es superior al 80%; copolímero elastomérico de etileno y propileno, y terpolímeros elastoméricos de etileno, propileno y buteno-1, así como diolefinas en una pequeña proporción, en donde el contenido en peso de la unidad derivada de etileno está entre aproximadamente 30% y 70%.

La polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 250 °C, preferiblemente de 20 a 200 °C. Cuando la polimerización se realiza en fase gaseosa, la presión de operación generalmente está en el rango de 5 a 100 bar, preferiblemente de 10 a 50 bar. La presión de operación en la polimerización en suspensión generalmente está en el rango de 1 a 10 bar, preferiblemente de 2 a 7 bar. La presión de operación en la polimerización en solución generalmente está en el rango de 1 a 10 bar, preferiblemente de 2 a 7 bar. El hidrógeno se puede utilizar para controlar el peso molecular de los polímeros.

El catalizador descrito en la presente invención proporciona polietileno con una distribución estrecha de tamaño de partícula, excelente densidad aparente y una amplia distribución de pesos moleculares.

En la presente invención, el catalizador descrito puede añadirse directamente al reactor para polimerización o puede prepolimerizarse, es decir, el catalizador se somete a una polimerización en un grado de conversión inferior antes de agregarse al reactor de polimerización. La prepolimerización se puede realizar con etileno, donde la conversión se controla en el rango de 0,2 a 500 gramos de polímero por gramo de catalizador.

En la presente invención, los inventores sorprendentemente encontraron que el catalizador descrito muestra una excelente respuesta al hidrógeno incluso en ausencia de dador interno y/o dador externo con amplias distribuciones de peso molecular.

En una realización, los polietilenos producidos por dicho catalizador descrito tienen índices de fluidez (M1, medidos de acuerdo con la norma ASTM D 1238) desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 3,000 dg/min, preferiblemente desde aproximadamente 0,005 hasta aproximadamente 1,000 dg/min, más preferiblemente, de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 10 dg/min.

La razón de índices de fluidez (MFR) o $I_{21,6}/I_{2,16}$ se determina por la norma ASTM D1238 donde $I_{21,6}$ es un índice de fusión del polímero a 190 °C bajo una carga de 21,6 kg y $I_{2,16}$ es un índice de fusión del polímero a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg. Mayor MFR indica una amplia distribución de pesos moleculares. En otra realización, los polietilenos producidos por dicho catalizador descrito muestran una MFR más alta.

La presente invención proporciona el sistema catalítico. El sistema de catalizadores cuando polimeriza etileno proporciona polietileno con densidades aparentes (BD) de al menos aproximadamente 0,35 cc/g.

Habiendo descrito los aspectos básicos de la presente invención, los siguientes ejemplos ilustran una realización

específica de la misma.

A – Síntesis de precursor a base de magnesio

Ejemplo 1: Precursor a base de magnesio líquido

En un reactor de vidrio de 500 ml mantenido a 25 °C, se pesó y se añadió al reactor la cantidad calculada de magnesio (polvo o virutas), seguido de la adición de la cantidad calculada de organohaluro seguida de alcohol en tolueno. Esta mezcla se agitó y se calentó gradualmente a 90 °C ± 3. Después de la activación de la reacción, la mezcla se mantuvo a la misma temperatura durante 6 h. La solución resultante era de naturaleza viscosa. Los compuestos de organomagnesio sintetizados por el procedimiento anterior se han tabulado en la Tabla 1.

Tabla 1: Precursor líquido

Precursor	Proporción de Mg	Proporción de cloruro de bencilo	Proporción de alcohol	Disolvente	Alcohol	Mg (% en peso)
MGP#PM-018	1	1,1	1,2	tolueno	2-etil-1-hexanol	1,1

Ejemplo 2: Precursor sólido a base de magnesio

En un reactor de vidrio de 500 ml mantenido a 0 °C, se pesó y se añadió al reactor la cantidad calculada de magnesio (polvo o virutas), seguido de la adición de la cantidad calculada de organohaluro seguida de éter dietílico. Esta mezcla se agitó y después de la activación de la reacción, se dejó que la mezcla se mantuviera a la misma temperatura hasta que todo el magnesio hubiera reaccionado. A la disolución resultante, se añadió gota a gota la cantidad calculada de alcohol durante un período de 1-2 h. Una vez completada la adición, la solución se dejó agitar durante otras 0,5 h. Finalmente, se evaporó el éter y se analizó el compuesto sólido. En el caso de la metodología de precipitación, la disolución resultante preparada por el uso de magnesio y organohaluro en dietil éter se precipitó en la cantidad deseada de mezcla de alcohol/hexano.

Tabla 2: Precursor sólido a base de magnesio

Precursor	Proporción de Mg	Proporción de cloruro de bencilo	Proporción de alcohol	Disolvente	Alcohol	Mg (% en peso)	Cl (% en peso)
MGP #106	1	1	1,1	éter dietílico	etanol	17,1	30,1
MGP #169	1	1	1,2	éter dietílico	Isobutanol	14,2	23,6
MGP #172	1	1	1,2	éter dietílico	2-etil-1-hexanol	12,0	18,1
MGP #175	1	1	1,2	éter dietílico	etanol	17,5	30,3
MGP #176	1	1	1,2	éter dietílico	etanol	17,6	30,5
MGP # PM-007	1	1	1,2	éter dietílico	etanol	16,9	29,4

B - Síntesis del catalizador

En un reactor de 500 ml con camisa y tres bocas, se añadió una cantidad pesada de precursor a base de magnesio y 100 ml de clorobenceno seco y se agitó durante 10-15 minutos a 40 °C. A esto se añadieron 60 ml de TiCl₄ puro y la temperatura se incrementó de 40 °C a 110 °C. Esta mezcla se calentó a 110 °C durante 2 h. La mezcla se dejó sedimentar seguida de decantación. El componente sólido se lavó con clorobenceno a 110 °C y se dejó sedimentar de nuevo, seguido de decantación. El componente sólido se lavó con hexano cuatro veces a 65 °C y se secó bajo nitrógeno hasta que se obtuvo un polvo que fluía libremente.

Tabla 3: Síntesis del catalizador

PEC # 123, PEC # 124, PEC # 125 y PEC # 135 son ejemplos comparativos						
Nº catalizador	MGP #	Disolvente para dispersión	Titanación	Mg% en peso	Ti% en peso	D50
PEC #31	MGP #106	clorobenceno	2 h @ 110 °C	16,8	7,5	10,5
PEC #113	MGP # 175 (4,6 g)	clorobenceno	1 h @ 110 °C	15,2	5,9	10,3
PEC #114	MGP # 175 (4,4 g)	clorobenceno	4 h @ 110 °C	19,0	7,0	11,0
PEC #115	MGP # 175 (4,5 g)	clorobenceno	2 h @ 110 °C	15,7	5,8	10,7
PEC #116	MGP # 175 (4,5 g)	clorobenceno	2 h @ 110 °C 30ml TiCl ₄	14,5	6,6	11,5
PEC #117	MGP # 176 (4,6 g)	clorobenceno	2 h @ 110 °C	19,5	6,2	16,3
PEC #118	MGP # 175 (4,5 g) Adición de cloruro de benzoilo	clorobenceno;	2 h @ 110 °C	16,7	1,4	11,1
PEC #119	MGP # 175 (5,7 g)	clorobenceno	2 h @ 110 °C	17,4	6,4	10,0
PEC #122	MGP # 169 (4,5g)	clorobenceno	2 h @ 110 °C	15,6	8,8	35,6
PEC #109	MGP # 172 (15,6g)	clorobenceno	2 h @ 110 °C	13,0	7,8	26,2
PEC #123	MGP # 169 (4,5g)	clorobenceno	2 Titanaciones 1 h @ 110 °C	17,1	4,7	59,6
PEC #124	MGP # 175 (4,5g)	clorobenceno	2 Titanaciones 1 h @ 110 °C.	16,0	5,1	10,6
PEC #125	MGP # 172 (4,6g)	clorobenceno	2 Titanaciones 1 h @ 110 °C	16,6	3,9	63,5
PEC #126	MGP # 176 (4,5g)	clorobenceno	2 h @ 110 °C	17,2	5,6	20,7
PEC #127	MGP # 175 (4,6g)	clorobenceno	2 h @ 110 °C	16,6	6,3	10,0
PEC #128	MGP # 175 (4,6g)	clorobenceno	2 h @ 110 °C	16,0	5,2	9,6
PEC #129	MGP # 175 (4,5g)	clorobenceno	2 h @ 110 °C	16,6	5,5	10,0
PEC #135	MGP # 178 (4,5 g) Tetraetoxisilano/etilbenzoato como dador interno	clorobenceno	2 h @ 110 °C	15,0	2,3	11,6
PEC #174	MGP # PM-007 (6,6g)	clorobenceno	2 h @ 110 °C	17,2	5,8	11,2

La Tabla 4 describe el catalizador sintetizado utilizando el mismo precursor y en condiciones similares

Tabla 4:

PEC # 160 es un ejemplo comparativo						
Nº catalizador	MGP #	Disolvente para dispersión	Titanación	Mg% en peso	Ti% en peso	D50 micrómetros
PEC #156	MGP # PM-007 (6,6g)	clorobenceno	2 h @ 110 °C	18,2	5,3	10,2
PEC #160	MGP # PM-007 (6,6g) Benzoato de etilo como dador interno	clorobenceno	2 h @ 110 °C	20,1	2,5	20,4

5

Al añadir un dador interno, aumenta el tamaño de partícula medio del catalizador (D50).

La Tabla 5 muestra la evaluación de catalizadores anterior para la polimerización de etileno.

Tabla 5:

PEC # 160 es un ejemplo comparativo								
CATALIZADOR		POLIMERIZACIÓN			ANÁLISIS DE POLÍMERO			
Nº catalizador	Peso del catalizador (mg)	Proporción Al/Ti	H2 Kg/cm ²	Actividad kgPE/gcat	IMF a 5kg dg/min	MFR l _{21,6} /l _{2,16}	Solubles en hexano % en peso	Densidad aparente g/cc
PEC #156	50,0	80	1	2,9	20,1	36	0,3	0,42
PEC #160	50,4	80	1	1,5	1,7	ND*	0,2	0,41

La tabla anterior muestra claramente la mayor actividad con una mejor respuesta al hidrógeno para el catalizador tal como se prepara mediante el procedimiento descrito en la invención en comparación con el catalizador que tiene un dador interno.

C - Polimerización de etileno

La polimerización del etileno se llevó a cabo en un reactor Buchi de 500 ml que se acondicionó previamente bajo nitrógeno. El reactor se cargó con 250 ml de hexano seco que contenía una solución trietilaluminio al 10% en peso y se calculó la cantidad de catalizador sólido. El reactor se presurizó con hidrógeno a 97905 Pa (14,2 psi) y luego se cargó con 489 528 Pa (71 psi) de etileno bajo agitación a 750 rpm. El reactor se calentó y luego se mantuvo a 70°C durante 2 horas. Al final, el reactor se ventiloó y el polímero se recuperó en condiciones ambientales.

El rendimiento del catalizador y las propiedades del polímero se tabulan en la Tabla 6.

Tabla 6: Polimerización de etileno

PEC # 123, PEC # 124, PEC # 125 y PEC # 135 son ejemplos comparativos								
CATALIZADOR		POLIMERIZACIÓN			ANÁLISIS DE POLÍMERO			
Nº Catalizador	Peso del catalizador (mg)	Proporción Al/Ti	H2 Kg/cm ²	Actividad kgPE/gcat	IMF a 5kg dg/min	MFR l _{21,6} /l _{2,16}	Solubles en hexano% en peso	Densidad aparente g/cc
PEC #113	15,1	80	1	5,8	3,0	33,8	0,13	0,39
	15,2	80	2	3,3	16,4	35,4	0,92	0,40
PEC #114	15,4	80	1	6,6	7,0	37,9	0,43	0,40
	15,3	80	2	4,2	55,7	ND*	1,3	0,40
PEC #115	15,4	80	1	6,4	6,0	34,5	0,93	0,40
	15,6	80	2	4,2	47,5	3,6	0,70	0,40
PEC #116	15,6	80	1	4,8	2,5	35,5	0,30	0,39
	15,4	80	2	4,4	50,4	3,5	1,30	0,40
PEC #117	15,7	80	1	4,2	1,9	36,9	0,27	0,39
	15,4	80	2	1,4	ND*	11,4	0,54	0,37
PEC #119	15,2	80	1	5,7	3,4	34,8	0,69	0,40
PEC #122	15,0	80	1	1,5	0,4	56,7	0,91	0,32
PEC #109	15,1	80	1	1,8	ND*	45,2	0,61	0,38
PEC #123	15,2	80	1	0,4	ND*	ND*	0,6	ND*
PEC #124	15,1	80	1	5,2	4,2	36,4	0,30	0,40
PEC #125	15,4	80	1	0,5	ND*	ND*	0,40	ND*
PEC #126	15,3	80	1	4,6	3,5	37,3	0,24	0,40
PEC #127	15,2	80	1	6,3	7,2	24,9	0,40	0,40

PEC # 123, PEC # 124, PEC # 125 y PEC # 135 son ejemplos comparativos								
CATALIZADOR		POLIMERIZACIÓN			ANÁLISIS DE POLÍMERO			
Nº Catalizador	Peso del catalizador (mg)	Proporción Al/Ti	H2 Kg/cm ²	Actividad kgPE/gcat	IMF a 5kg dg/min	MFR I _{21,6} /I _{2,16}	Solubles en hexano% en peso	Densidad aparente g/cc
	15,3	80	2	3,5	22,4	39,4	0,90	0,40
PEC #135	25	80	1	1,6	ND*	ND*	0,06	0,40
PEC #178	50,2	80	1	3,2	18,7	ND*	0,3	0,38
[* ND - No determinado]								

D - Respuesta al hidrógeno

La Tabla 7 muestra la respuesta al hidrógeno de dicho catalizador de la presente invención

Tabla 7:

CATALIZADOR		POLIMERIZACIÓN			ANÁLISIS DE POLÍMERO			
Nº catalizador	Peso del catalizador (mg)	Proporción Al/Ti	H2 Kg/cm ²	Actividad kgPE/gcat	IMF a 5 kg dg/min	MFR I _{21,6} /I _{2,16}	Solubles hexano% en peso	Densidad aparente g/cc
PEC #174	50,4	80	0,5	2,3	2,8	ND*	0,3	0,39
	50,3	80	1	2,2	19,4	ND*	0,4	0,38
	50,4	80	1,5	1,7	64,8	ND*	1,2	0,37
	50,0	80	2	1,3	119,5	ND*	1,6	0,37

- 5 Dicho catalizador de la presente invención muestra una buena respuesta al hidrógeno como se indica anteriormente en la tabla. A medida que aumenta la concentración de hidrógeno, la actividad del catalizador disminuye mientras que el flujo de masa fundida aumenta, lo que indica que se está formando polietileno de peso molecular más bajo a concentraciones más altas de hidrógeno, pero los solubles en hexano no aumentan más allá del 2% en peso.

E- Copolimerización

- 10 Dicho catalizador de la presente invención se evaluó para la copolimerización de etileno con 1-buteno. La Tabla 8 describe las condiciones de polimerización y los datos de análisis de polímeros. La tendencia de la adición del monómero fue 1-buteno seguido de hidrógeno y luego etileno. El 1-buteno se cargó a través de MFC y el catalizador se cargó a 10 ° C.

Tabla 8:

CATALIZADOR		POLIMERIZACIÓN				ANÁLISIS DE POLÍMERO			
Nº catalizador	Peso del catalizador (mg)	Proporción Al/Ti	H2 Kg/cm ²	Actividad kgPolímero/gcat	1-buteno L	IMF @ 2.16 kg dg/min	Solubles en hexano% en peso	Densidad aparente g/cc	Tc °C
PEC #31	15,1	80	2	6,4	4,4	15,5	4,6	ND	126,7
	15,5	80	2	4,6	2	18,9	2,2	0,35	129,7
	15,2	80	2	5,1	3	28,7	1,3	0,3	128,8
	15,1	80	2	4,6	1	23,9	1,6	0,31	128,7
*PE#237									

15

La incorporación de 1-buteno y el porcentaje de incorporación en el copolímero se determinaron a través de ¹³C RMN. La tabla 9 describe los datos.

Tabla 9:

S. No.	Br/1000 C	Buteno-1 mol%	Tipo de Ramificación
PE#237	12,9	2,7	Etilo

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un catalizador para la polimerización de etileno que consiste esencialmente en las etapas de:

(i) poner en contacto un precursor a base de magnesio con un disolvente; y

5 (ii) después poner en contacto el precursor a base de magnesio en el disolvente con un compuesto de metal de transición para obtener el catalizador,

en donde la etapa (ii) es una etapa de contacto único; y

en donde no se añade dador de electrones interno durante la preparación del catalizador;

en donde el precursor a base de magnesio es de naturaleza líquida o sólida; y

10 en donde el precursor líquido a base de magnesio se prepara poniendo en contacto la fuente de magnesio con organohaluro y alcohol en presencia del disolvente en una sola etapa; o en donde el precursor sólido a base de magnesio se prepara poniendo en contacto primero la fuente de magnesio con organohaluro en presencia de agente solvatante como primera etapa y después seguido de la adición de alcohol.

15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el disolvente es de naturaleza aromática o alifática y polar o no polar, y se selecciona del grupo que comprende benceno, decano, queroseno, etilbenceno, clorobenceno, diclorobenceno, tolueno, o-clorotolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, ciclohexano y combinaciones de ellos.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el tiempo de contacto con el disolvente en la etapa (i) es inmediato a 5 h.

20 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la temperatura de contacto con el disolvente en la etapa (i) es de 10 °C a 200 °C.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal de transición está representado por $M(OR)_pX_{4-p}$, donde M se selecciona de un grupo que comprende Ti, V, Zr y Hf; X es un átomo de halógeno; R es un grupo hidrocarbilo y p es un número entero que tiene un valor igual o menor que 4, el compuesto de metal de transición se selecciona de un grupo que comprende tetrahaluro de metal de transición, trihaluro de alcoxi metal de transición / trihaluro de ariloxi metal de transición, dihaluro de dialcoxi metal de transición, monohaluro de trialcoxi metal de transición, tetraalcoxi metal de transición y mezclas de ellos; en donde:

30 (a) el tetrahaluro de metal de transición se selecciona de un grupo que comprende tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, tetracloruro de vanadio, tetrabromuro de vanadio, tetrayoduro de vanadio, tetracloruro de circonio, tetrabromuro de circonio, tetrayoduro de circonio, tetracloruro de hafnio, tetrabromuro de hafnio, tetrayoduro de hafnio;

35 (b) trihaluro de alcoxi metal de transición / trihaluro de ariloxi metal de transición se selecciona entre un grupo compuesto por tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de butoxititanio, tricloruro de fenoxititanio, tricloruro de metoxivanadio, tricloruro de etoxivanadio, tricloruro de butoxivanadio, tricloruro de fenoxivanadio, tricloruro de metoxicirconio, tricloruro de etoxicirconio, tricloruro de butoxicirconio, tricloruro de fenoxicirconio, tricloruro de metoxihafnio, tricloruro de etoxihafnio, tricloruro de butoxihafnio y tricloruro de fenoxihafnio;

(c) el dihaluro de dialcoxi metal de transición se selecciona de un grupo que comprende dicloruro de dietoxi titanio, dicloruro de dietoxi vanadio, dicloruro de dietoxi circonio y dicloruro de dietoxi hafnio;

(d) el monohaluro de trialcoxi metal de transición se selecciona de un grupo que comprende cloruro de trietoxi titanio, cloruro de trietoxi vanadio, cloruro de trietoxi circonio y cloruro de trietoxi hafnio; y

40 (e) el tetraalcoxi metal de transición se selecciona de un grupo que comprende tetrabutoxi titanio, tetraetoxi titanio, tetrabutoxi vanadio, tetraetoxi vanadio, tetrabutoxi circonio, tetraetoxi circonio, tetrabutoxi hafnio y tetraetoxi hafnio.

6. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la temperatura de contacto con el compuesto de metal de transición en la etapa (ii) está entre -50 °C y 150 °C.

45 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el compuesto de titanio se añade en cantidades que oscilan entre 1 y 20 moles con respecto a un mol de magnesio.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal de transición se usa ya sea neto o en disolvente y en donde el disolvente se selecciona de un grupo que comprende hidrocarburo aromático clorado, hidrocarburo aromático no clorado, hidrocarburo alifático clorado, hidrocarburo alifático no clorado y combinaciones de ellos.

9. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el disolvente representa de 40 a 60 por ciento en volumen y se selecciona de un grupo que comprende benceno, decano, queroseno, etilbenceno, clorobenceno, diclorobenceno, tolueno, o-clorotolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, ciclohexano y combinaciones de ellos.

5 10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de contacto con el compuesto de metal de transición en la etapa (ii) está entre -50 °C y 150 °C y el calentamiento se inicia a una velocidad de 0,1 a 10,0 °C/minuto.

11. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el catalizador así obtenido comprende del 1,0% en peso al 14% en peso de titanio y del 10% en peso al 20% en peso de magnesio.

10 12. Un procedimiento para la preparación de un sistema catalítico, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto el catalizador obtenido según la reivindicación 1 con al menos un cocatalizador, y opcionalmente con un dador de electrones externo para obtener el sistema catalítico.

13. Un procedimiento de polimerización y/o copolimerización de etileno para obtener un polietileno, dicho procedimiento comprende la etapa de poner en contacto un etileno en condiciones de polimerización con el sistema catalítico obtenido según la reivindicación 12.

15

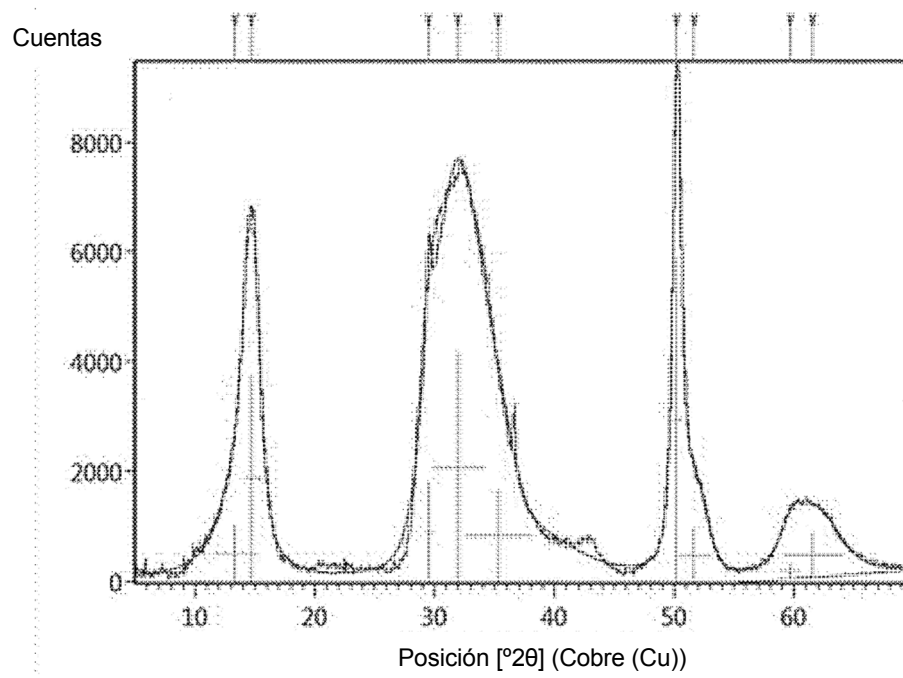


Figura 1