

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 251**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2009 E 09793547 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2370477**

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

30 Prioridad:

29.12.2008 EP 08172960

09.01.2009 US 204696 P

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

27.03.2013

73 Titular/es:

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

Via Soperga 14/A

20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

GUNDERT, FRIEDHELM y

SCHNEIDER, MARTIN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 399 251 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. La invención se refiere en particular a componentes de catalizador apropiados para la obtención de homopolímeros y copolímeros de etileno y a los catalizadores obtenidos a partir de los mismos.

10 En particular, la presente invención se refiere a componentes de catalizador sólido, que contienen titanio, magnesio y halógeno, y pueden obtenerse por reacción con compuestos específicos dadores de electrones.

Los catalizadores de la invención se emplean de modo apropiado para los procesos de (co)polimerización de etileno con el fin de obtener (co)polímeros que tengan una distribución estrecha de pesos moleculares (MWD) y una actividad elevada. La MWD es una característica importante de los polímeros de etileno, ya que afecta no solo el comportamiento reológico, y por lo tanto la procesabilidad, sino también las propiedades mecánicas finales. En particular, los polímeros que tienen una MWD estrecha son apropiados para la fabricación de láminas por colada y para el moldeo por inyección, ya que quedan minimizados los problemas de deformación y contracción de los artículos fabricados. La amplitud de la distribución de pesos moleculares de los polímeros de etileno se expresa por lo general en forma de relación de 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 medido con un peso de 2,16 kg (índice de fluidez E). Las mediciones del índice de fluidez se efectúan con arreglo a la norma ASTM D-1238 y a 190°C.

25 Los componentes de catalizador que tienen la capacidad de generar polímeros con distribución estrecha de pesos moleculares son también útiles para fabricar composiciones de polímeros con una distribución ancha de pesos moleculares. De hecho, uno de los métodos más frecuentes para fabricar polímeros de una MWD ancha consiste en un proceso de múltiples pasos, basado en la producción de fracciones de polímeros de pesos moleculares diferentes en cada paso, formando sucesivamente macromoléculas de diferentes longitudes sobre las partículas del catalizador.

30 El control del peso molecular obtenido en cada paso puede llevarse a cabo 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 suspensión o en fase gaseosa. Sin embargo, este último tipo de proceso es muy preferido, no solo por la gran calidad del polímero obtenido, sino también por los bajos costes de fabricación que conlleva.

35 Se ha observado que las composiciones finales de propiedades óptimas pueden obtenerse cuando se emplea un catalizador capaz de generar polímeros con una distribución MWD estrecha y diferentes Mw promedio en cada paso individual que, cuando se combinan entre sí, dan lugar a composiciones finales con una distribución ancha de pesos moleculares. En estos procesos de múltiples pasos, un paso crítico es aquel, en el que se obtiene la fracción de polímero de peso molecular promedio bajo. De hecho, una de las características importantes, que deberá tener el catalizador, es la llamada "respuesta al hidrógeno", es decir, la capacidad de reducir el peso molecular de polímero producido a medida que aumenta la concentración de hidrógeno. Una mayor respuesta al hidrógeno significa que se requiere una cantidad menor de hidrógeno para producir un polímero que tenga un peso molecular determinado. A su vez, un catalizador con buena respuesta al hidrógeno normalmente desplegará también una mayor actividad en la polimerización del etileno, debido al hecho de que el hidrógeno tiene un efecto represor de la actividad del catalizador.

50 Además, debido a las condiciones de polimerización y a las características del polímero producido en este paso (una fragilidad intrínsecamente mayor), el sistema de catalizador/polímero se suele fragmentar en partículas muy pequeñas, que reducen la densidad aparente del polímero y crean una gran cantidad de partículas finas ("finos"), que dificultan el funcionamiento de la planta, en especial en el caso de la polimerización en fase gaseosa.

55 Por consiguiente, en vista de lo anterior sería útil disponer de componente de catalizador capaz de generar polímeros de etileno con distribución estrecha de pesos moleculares, combinada con un buen equilibrio entre la actividad de polimerización y la estabilidad morfológica.

60 Se han realizado varios intentos de preparación de catalizadores capaces de cumplir unas condiciones de polimerización tan exigentes. En WO 2008/074674 se ha descrito que un catalizador, que tenga una buena estabilidad morfológica y capacidad de cumplir las condiciones drásticas (extremas) de polimerización, podría obtenerse por ejemplo sometiendo un catalizador poroso ya formado previamente a un tratamiento térmico y/o un paso de contacto con un compuesto de alquil-aluminio. Aunque los resultados son buenos en términos de estabilidad morfológica, se ha observado que este tratamiento, además de reducir la actividad de polimerización, hace más complejo del proceso de preparación del catalizador.

65

Un componente de catalizador para obtener (co)polímeros de etileno que tienen una distribución MWD estrecha se ha descrito en la solicitud de patente europea EP-A-553806. El catalizador, formado por Ti, Mg, halógeno, grupos OR¹, se caracteriza por una proporción OR/Ti por lo menos de 0,5, por una porosidad (determinada con un porosímetro de mercurio) de 0,35 a 0,7, que tiene además una distribución específica de poros. Dicho catalizador se obtiene por un proceso bastante largo, que consiste en la obtención del aducto de MgCl₂-alcohol, que tiene unos 3 moles de alcohol y que en primer lugar se desalcoholiza térmicamente para lograr un contenido intermedio de alcohol y después se desalcoholiza químicamente hasta un grado prácticamente completo. A continuación se hace reaccionar el compuesto previo de síntesis poroso generado de este modo con un compuesto de alcoxi-titanio, en presencia de un agente halogenante y, opcionalmente, de un agente reductor. El catalizador así obtenido es capaz de producir (co)polímeros de etileno de una distribución MWD estrecha, pero las propiedades morfológicas del catalizador no son óptimas. En EP 553805 se describe un componente de catalizador obtenido por un proceso que consiste en la obtención de un aducto de MgCl₂-alcohol que tiene unos 3 moles de alcohol y que se desalcoholiza térmicamente para formar un contenido intermedio de alcohol y después se hace reaccionar con tetracloruro de titanio con el compuesto previo que contiene Mg y está parcialmente desalcoholizado en una proporción molar comprendida entre 0,3 y 3. El catalizador resultante tiene una actividad elevada, pero la distribución MWD no es lo suficientemente estrecha.

Por consiguiente ahora se ha encontrado de modo sorprendente que un método de obtención diferente es apropiado para sintetizar el componente de catalizador provisto de las características mencionadas previamente. Es, pues, objeto de la presente invención un componente de catalizador para la polimerización de olefinas, formado por Mg, Ti y Cl, obtenido por un proceso que consta de los pasos siguientes:

(a) hacer reaccionar un compuesto previo de síntesis de la fórmula MgCl₂.mEtOH, en la que $m \leq 1,5$ y que tiene una porosidad debida a los poros de radio inferior a 1 μm superior a 0,4 cm^3/g , con un alcohol de la fórmula R¹OH, en la que R¹ es un resto alquilo diferente del etilo, un resto cicloalquilo o arilo, que tenga 3-20 átomos de carbono, dicho R¹OH se hace reaccionar con dicho compuesto previo de síntesis aplicando una proporción molar R¹OH/Mg comprendida entre 0,01 y 10; y

(b) hacer reaccionar el compuesto obtenido en (a) con TiCl₄ empleando una proporción molar Ti/Mg comprendida entre 0,01 y 15.

Con preferencia, en el paso (a) la proporción molar R¹OH/Mg se sitúa entre 0,05 y 4, y con mayor preferencia entre 0,1 y 2 y en especial entre 0,1 y 1,5. Con preferencia, la reacción se lleva a cabo en un medio hidrocarburo líquido, elegido oportunamente entre los hidrocarburos saturados líquidos. R¹ se elige con preferencia entre alquilos secundarios C3-C12 y más en especial entre cicloalquilo C3-C8, siendo especialmente preferido el ciclohexilo. La fórmula R¹OH incluye también a los compuestos polihidroxi, por ejemplo los glicoles y otros alcoholes bi- y polifuncionales, por ejemplo el butanodiol y pentanodiol.

El compuesto previo de síntesis de la fórmula MgCl₂.mEtOH tiene con preferencia una porosidad debida a los poros de radio inferior a 1 μm superior a 0,5 cm^3/g y con mayor preferencia comprendida entre 0,6 y 1,4 cm^3/g . Además, en dicho compuesto previo de síntesis, m es con preferencia menor que 1, con mayor preferencia menor que 0,5 y situándose en especial entre 0,01 y 0,3.

El compuesto previo de síntesis MgCl₂.mEtOH puede obtenerse sometiendo un MgCl₂.mEtOH, en el que m tenga un valor superior a 1,5 y menor que 4,5 a un proceso térmico y/o químico de desalcoholación. El proceso de desalcoholación térmica se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno a una temperatura comprendida entre 50 y 150°C, hasta que el contenido de alcohol se haya reducido al valor deseado. La desalcoholación química se efectúa con reactivos capaces de reaccionar con los grupos OH del alcohol y de eliminarse posterior por lavado del producto de reacción sólido. Normalmente después de la desalcoholación química, la cantidad final de EtOH se ha reducido hasta valores que por lo general son inferiores a 0,5 moles. Los aductos pueden desalcoholarse también en gran medida reduciendo el contenido de alcohol hasta valores inferiores a 0,05 moles. El tratamiento químico puede llevarse a cabo después del tratamiento térmico o en su lugar. El tratamiento con agentes químicos desalcoholantes se realiza empleando una cantidad de dicha agente que sea suficientemente grande para reaccionar con los grupos OH presentes en el alcohol contenido en el aducto. El tratamiento se realiza con preferencia empleando un ligero exceso de dicho agente, que después se elimina antes de realizar la reacción identificada como paso a). Es preferible efectuar la desalcoholación química del aducto MgCl₂.EtOH empleando un compuesto alquil-Al, por ejemplo el trietil-Al, triisobutil-aluminio, triisoprenil-aluminio o un compuesto de alquil-aluminio halogenado, por ejemplo el dicloruro de etil-aluminio o el cloruro de dietil-aluminio.

Los compuestos MgCl₂.mEtOH, en los que m adopta un valor superior a 1,5 e inferior a 4,5, pueden obtenerse en general mezclando un alcohol y cloruro magnésico en presencia de un hidrocarburo inerte, inmiscible con el aducto, trabajando con agitación y en la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). A continuación se enfría rápidamente la emulsión, lo cual provoca la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Los métodos representativos de obtención de estos aductos esféricos se han descrito por ejemplo en las patentes US-4,469,648, US-4,399,054 y WO 98/44009. Otro método aplicable de esferulización consiste en el enfriamiento por atomización, descrito por ejemplo en las patentes US-5,100,849 y 4,829,034. Los aductos que tienen el contenido final de alcohol deseado pueden obtenerse empleando directamente la cantidad seleccionada de alcohol durante el proceso de

obtención del aducto. Sin embargo, si se quieren obtener aductos de mayor porosidad, entonces es conveniente preparar en primer los aductos que tengan más de 1,7 moles de alcohol por moles de $MgCl_2$ y después eliminar total o parcialmente el alcohol efectuando una desalcoholación térmica o química. Un proceso de este tipo se ha descrito en EP 395083.

5 En el paso (b), que realiza también con preferencia en un medio hidrocarburo líquido, se emplea el $TiCl_4$ con preferencia en cantidades tales, que de ellas resulte una proporción molar Ti/Mg comprendida entre 0,1 y 10 y con mayor preferencia entre 0,15 y 5 y en especial comprendida entre 0,2 y 4. La reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50 y 140°C, con preferencia entre 60 y 120°C y con mayor preferencia entre 65 y 110°C durante un período de tiempo comprendido entre 10 minutos y 10 horas, con preferencia entre 30 minutos y 5 horas.

15 Se lava una vez el componente de catalizador recuperado en el paso (b), se seca y puede utilizarse tal cual o someterse a un tratamiento de preactivación con hidrocarbilo-aluminio que tenga de 1 a 6 átomos de carbono en el resto hidrocarbilo, p.ej. trietil-aluminio, triisobutil-aluminio, triisohexil-aluminio, trisoprenil-aluminio. Son preferidos el trietil-aluminio, triisobutil-aluminio y trisoprenil-aluminio. Pueden utilizarse también los haluros de alquil-aluminio y en particular los cloruros de alquil-aluminio, por ejemplo el cloruro de dietil-aluminio (DEAC), el cloruro de diisobutil-aluminio, el sesquicloruro de aluminio y el cloruro de dimetil-aluminio (DMAC).

20 El mezclado de los dos reactivos puede realizarse en un reactor provisto de agitador, a una temperatura comprendida entre -30°C 150°C, antes de la polimerización.

25 Los componentes de catalizador de la invención, sea cual sea el método de su preparación, forman catalizadores para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR^{III}$, en las que R^{III} es hidrógeno o un resto hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, por reacción con compuestos orgánicos de Al. Son preferidos en particular los compuestos de trialquil-Al, por ejemplo trimetil-Al, trietil-Al, tri-n-butil-Al, triisobutil-Al. La proporción Al/Ti es mayor que 1 y se sitúa en general entre 5 y 800. Pueden utilizarse también haluros de alquil-aluminio y en particular cloruros de alquil-aluminio, por ejemplo el cloruro de dietil-aluminio (DEAC), el cloruro de diisobutil-aluminio, el sesquicloruro de aluminio y el cloruro de dimetil-aluminio (DMAC). Es también posible emplear, lo cual es preferido en algunos casos, mezclas de compuestos trialquil-aluminio y haluros de alquil-aluminio. entre ellas son preferidas en especial las mezclas TEA/DEAC y TIBA/DEAC.

35 El anterior componente de catalizador sólido y el alquil-aluminio pueden introducirse en el reactor por separado, dentro del cual podrán desplegar su actividad en la condiciones de polimerización. No obstante, tal como se ha mencionado anteriormente, una forma especialmente ventajosa de ejecución consiste en que los componentes se pongan en contacto previamente, opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de olefinas, durante un período de tiempo comprendido entre 0,1 y 120 minutos, con preferencia entre 1 y 60 minutos.

40 Es posible además introduce el o los compuestos alquil-Al en los reactores de polimerización en dos o más partes alícuotas. Por ejemplo, puede utilizarse una primera parte alícuota para formar el sistema de catalizador en la sección de precontacto junto con el componente de catalizador sólido y después introducirse en el reactor para el paso de polimerización I y puede añadirse una segunda parte alícuota al sistema en un paso ulterior II.

45 Los componentes de la invención y los catalizadores obtenidos a partir de los mismos pueden destinarse a aplicaciones en los procesos de fabricación de varios tipos de polímeros de olefinas.

50 Tal como se ha mencionado antes, los catalizadores de la invención están provistos de una estabilidad morfológica especialmente elevada, gran actividad y capacidad de generar polímeros de etileno con distribución estrecha de pesos moleculares. Debido a estas características son especialmente indicados para la utilización los procesos de polimerización en cascada o sucesivos, para la fabricación de polímeros de etileno de peso molecular amplio, tanto en fase suspensión como en fase gaseosa. En general, el catalizador puede utilizarse para fabricar: 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%. Otra ventaja adicional del catalizador descrito en la presente solicitud es que puede utilizarse tal cual para el proceso de polimerización introduciéndolo directamente en el reactor sin necesidad de prepolimerizarlo. Esto permite simplificar la configuración de la planta y trabajar con un proceso más sencillo de preparación del catalizador.

Los siguientes ejemplos se facilitan para describir con mayor detalle la presente invención. Las propiedades se determinan con arreglo a los métodos siguientes:

65 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.

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 (1,10² 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 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.

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.

Ti: fotométricamente a través del complejo peróxido
Mg, Cl: por valoración por métodos gravimétricos tradicionales

Las propiedades del producto, el polímero en polvo, recogidas en las tablas se determinan aplicando los métodos siguientes:

MFR_{2,16/190}: índice de fluidez másico según norma EN ISO 1133, peso nominal = 2,16 kg y temperatura de ensayo = 190°C

FRR_{2,16/190}: proporción entre índices de fluidez según norma EN ISO 1133; $FRR_{2,16/190} = (MFR_{21,6/190}/MFR_{2,16/190})$

densidad aparente: según norma DIN EN ISO 60

d₅₀ (diámetro medio de partícula): según normas DIN 53477 y DIN 66144

valor s (= ln(d₅₀/d₁₀)) : según normas DIN 53477 y DIN 66144

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se obtiene 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 desalcoholiza el aducto resultante por tratamiento térmico, en una corriente de nitrógeno, en el intervalo de temperaturas de 50 a 150°C, formándose un producto previo de síntesis que tiene la composición siguiente: 18,9 % en peso de Mg, 24,2 % en peso de EtOH y 1,9 % en peso de H₂O. El tamaño medio de partícula es de 58 μm.

a) desalcoholización química del aducto de MgCl₂*EtOH con trietil-aluminio

En un matraz de cuatro bocas de 1 dm³ equipado con condensador de reflujo, agitador y tubo de entrada de gas inerte (Ar), se suspenden 27,0 g del anterior producto previo de síntesis, equivalentes a 0,21 moles de Mg, en 0,27 dm³ de gas-oil que tiene un intervalo de ebullición comprendido entre 140 y 170°C (fracción de petróleo hidrogenada). Se enfrían a -10°C, se les añaden por goteo con agitación 0,17 moles de trietil-aluminio (TEA) diluidos hasta 0,4 dm³ con gas-oil durante un período de 1 hora. Durante un período de tiempo de 2 horas, se calienta lentamente la suspensión a 85°C. Se continúa la reacción durante 1 hora y se enfría la suspensión a 70°C. Una vez ha sedimentado el sólido, se decanta la fase del líquido sobrenadante (aguas madres). A continuación se suspende de nuevo el sólido en gas-oil fresco (fracción de petróleo hidrogenado que tiene un intervalo de ebullición de 140 a 170°C) y después de un período de agitación de 15 minutos y posterior sedimentación completa del sólido, se decanta de nuevo la fase del líquido sobrenadante. Se repite este procedimiento de lavado una segunda vez. Después se enfría la suspensión a temperatura ambiente y se efectúa el procedimiento de lavado otras tres veces, del modo recién indicado. El volumen final de la suspensión del aducto así desalcoholizado es de 0,4 dm³.

b) Preparación del componente de catalizador

Se calienta la suspensión descrita en a) hasta 85°C. Después se le añaden por goteo durante un período de 1 hora 0,063 moles de ciclohexanol diluidos hasta 0,1 dm³ con gas-oil. Se continúa la reacción durante 1 hora y se añaden por goteo durante un período de 0,5 horas 0,21 moles de TiCl₄ diluidos hasta 0,05 dm³ con gas-oil. Se continúa la reacción durante 2 horas y se enfría la suspensión a 60°C. Se para el agitador, se deja precipitar el sólido y se decanta el líquido sobrenadante (aguas madres). A continuación se suspende de nuevo el sólido en gas-oil fresco

(fracción de petróleo hidrogenado que tiene un intervalo de ebullición de 140 a 170°C), se agita durante 15 minutos y, una vez sedimentado el sólido por completo, se decanta de nuevo la fase del líquido sobrenadante. Se repite este procedimiento de lavado 40 hasta que la concentración de titanio en las aguas madres sea menor que 10 mmoles/dm³.

5 Se enfría la suspensión a temperatura ambiente. El contenido de titanio del componente de catalizador sólido es del 6,8 % en peso (= 0,71 kg de catalizador por cada moles de titanio). La proporción molar es de

10 Mg:Ti:Cl ≈ 1:0,17:2,21.

10 c) Polimerización de etileno en suspensión

15 En un reactor de 1,5 dm³ se introducen 800 cm³ de gas-oil (fracción de petróleo hidrogenado que tiene un intervalo de ebullición de 140 a 170°C). Se calienta el contenido del reactor a 75°C y, en atmósfera de gas inerte nitrógeno, se introducen en el reactor 2 mmoles de trietil-aluminio como cocatalizador y a continuación el componente de catalizador obtenido del modo descrito en el ejemplo 1b en una cantidad equivalente a 0,015 mmoles de titanio, en forma de suspensión diluida con gas-oil. Después se presuriza el reactor con 3,0 bares de hidrógeno y 7,0 bares de etileno. Se mantiene constante una presión total de 10 bares durante un tiempo de polimerización de 2 horas, reemplazando el etileno, que se va consumiendo. La polimerización interrumpe expulsando el etileno alimentado y ventilando los gases. Se separa el polímero en polvo del medio de dispersión por filtración y secado.

20 Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

25 Ejemplo 2

25 Se prepara el catalizador con arreglo al mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto que ahora se emplean 0,031 moles de ciclohexanol.

30 El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 3,7 % en peso (1,30 kg de catalizador por cada mol de titanio). La proporción molar es de Mg:Ti:Cl ≈ 1:0,08:2,11.

35 La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1, excepto que el componente de catalizador se introduce en el reactor en una cantidad correspondiente a 0,0075 mmoles de titanio en forma de suspensión diluida con gas-oil. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

35 Ejemplo 3

40 Se obtiene el catalizador por el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto que ahora se emplean 0,052 moles de ciclohexanol.

40 El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 5,2 % en peso (0,92 kg de catalizador por mol de titanio). La proporción molar es Mg:Ti:Cl ≈ 1:0,13:2,22.

45 La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

Ejemplo 4

50 Se obtiene el catalizador por el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto que ahora se emplean 0,042 moles de ciclohexanol y excepto que se añaden 0,525 moles de TiCl₄ diluidos hasta 0,1 dm³ con gas-oil.

El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 4,3 % en peso (1,12 kg de catalizador por mol de titanio). La proporción molar es de Mg:Ti:Cl ≈ 1:0,11:2,23.

55 La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1, excepto que el componente de catalizador se introduce en el reactor en una cantidad equivalente a 0,0075 mmoles de titanio en forma de suspensión diluida con gas-oil. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

60 Ejemplo 5

60 Se obtiene el catalizador por el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto que antes de la adición del ciclohexanol, se trata la suspensión a 120°C durante 20 horas, excepto que ahora se emplean 0,042 moles de ciclohexanol y excepto que se añaden 0,525 moles de TiCl₄ diluido hasta 0,1 dm³ con gas-oil.

65 El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 5,0 % en peso (0,96 kg de catalizador por mol de titanio). La proporción molar es de Mg:Ti:Cl ≈ 1:0,12:2,16.

La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1, excepto que el componente de catalizador se introduce en el reactor en una cantidad equivalente a 0,0075 mmoles de titanio en forma de suspensión diluida con gas-oil. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

5

Ejemplo 6

Se obtiene el catalizador por el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto que ahora se emplea el isoprenil-aluminio (IPRA) en lugar del TEA para la desalcoholización y excepto que ahora se emplean 0,126 moles de ciclohexanol.

10

El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 9,8 % en peso (0,49 kg de catalizador por mol de titanio). La proporción molar es de Mg:Ti:Cl \approx 1:0,29:2,40.

15

La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1, excepto que ahora se introduce el componente catalizador en el reactor en una cantidad equivalente a 0,045 mmoles de titanio en forma de suspensión diluida con gas-oil. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

Ejemplo 7

20

a) Desalcoholización química del aducto $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EtOH}$ con trietil-aluminio

En un matraz de 2 dm³ equipado con condensador de reflujo, agitador y entrada de gas inerte (Ar) se suspenden 103 g del aducto $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EtOH}$ descrito en el ejemplo 1, equivalentes a 0,80 moles de Mg, en 1,0 dm³ de gas-oil que tiene un intervalo de ebullición de 140 a 170°C (fracción de petróleo hidrogenado). Se enfría a -10°C, y se añaden por goteo con agitación 0,32 moles de trietil-aluminio (TEA) diluidos hasta 0,5 dm³ con gas-oil durante un período de 1 hora.

25

Se continúa la reacción durante 0,5 horas y se calienta la suspensión a 20°C. Una vez ha sedimentado el sólido, se decanta el líquido sobrenadante (aguas madres). A continuación se suspende de nuevo el sólido en gas-oil fresco (fracción de petróleo hidrogenado que tiene un intervalo de ebullición de 140 a 170°C), se agita durante 15 minutos, y una vez sedimentado el sólido por completo, se decanta de nuevo la fase del líquido sobrenadante. Se repite este procedimiento de lavado tres veces. Se enfría de nuevo la suspensión a -10°C, se añade el TEA y se continúa la reacción y se repite dos veces el proceso de lavado. Seguidamente se lava la suspensión dos veces más del modo descrito previamente.

30

35

b) Preparación de componente de catalizador

Se calienta a 85°C la suspensión descrita en a). A continuación se le añaden por goteo durante un período de 1 hora 0,16 moles de ciclohexanol diluidos hasta 0,1 dm³ con gas-oil. Se continúa la reacción durante 1 hora, se añaden por goteo durante un período de 0,5 horas 0,80 moles de TiCl_4 diluidos hasta 0,2 dm³ con gas-oil. Se continúa la reacción durante 2 horas y se enfría la suspensión a 60°C. Se para el agitador y, una vez sedimentado el sólido, se decanta el líquido sobrenadante (aguas madres). A continuación se suspende de nuevo el sólido en gas-oil fresco (fracción de petróleo hidrogenado que tiene un intervalo de ebullición de 140 a 170°C), se agita durante 15 minutos y, una vez sedimentado el sólido por completo, se decanta de nuevo la fase del líquido sobrenadante. Se repite este procedimiento de lavado hasta que la concentración de titanio en las aguas madres sea menor que 10 mmoles/dm³.

40

45

Se enfría la suspensión a temperatura ambiente. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 3,6 % en peso (1,33 kg de catalizador por mol de titanio). La proporción molar es de Mg:Ti:Cl \approx 1:0,10:2,24.

50

c) Preactivación del componente de catalizador

Se preactiva el componente de catalizador descrito en el apartado b) con trietil-aluminio. A tal efecto se añade el TEA a la suspensión en una cantidad equivalente a una proporción molar de TEA/Ti = 0,85:1. Se efectúa la preactivación a 60°C en un período de tiempo de 2 horas. Después se lava con hexano y se seca en un aparato de filtración con atmósfera de gas inerte (Ar).

55

d) Polimerización de etileno en suspensión

La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1, excepto que ahora se introduce el componente de catalizador en el reactor en una cantidad equivalente a 0,0075 mmoles de titanio en forma de suspensión diluida con gas-oil. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

60

Ejemplo 8

65

Se prepara el catalizador con arreglo al mismo procedimiento descrito en el ejemplo 7, excepto que ahora se añade

ES 2 399 251 T3

el TiCl_4 a una temperatura $T = 100^\circ\text{C}$ y después se continúa la reacción a 100°C durante dos horas.

El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 4,1 % en peso (1,18 kg de catalizador por mol de titanio). La proporción molar es de $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0,10:2,16$.

5 La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1, excepto que ahora se introduce el componente de catalizador en el reactor en una cantidad equivalente a 0,0075 mmoles de titanio en forma de suspensión diluida con gas-oil. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

10 Ejemplo 9

Se prepara el catalizador con arreglo al mismo procedimiento descrito en el ejemplo 7, excepto que ahora se preactiva el componente de catalizador con el isoprenil-aluminio (IPRA) en lugar del TEA. Se añade el IPRA a la suspensión en una cantidad equivalente a una proporción molar de $\text{Al}/\text{Ti} = 0,5:1$. Se efectúa la preactivación a 50°C durante un periodo de tiempo de 2 horas.

15 El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 4,1 % en peso (1,16 kg de catalizador por mol de titanio). La proporción molar es de $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0,11:2,36$.

20 La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1, excepto que ahora se introduce el componente de catalizador en el reactor en una cantidad equivalente a 0,0075 mmoles de titanio en forma de suspensión diluida con gas-oil. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

25 Ejemplo 10

Se prepara el catalizador con arreglo al mismo procedimiento descrito en el ejemplo 7, excepto que ahora se emplea el butanodiol-1,4 en lugar del ciclohexanol.

30 El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 1,9 % en peso (2,56 kg de catalizador por mol de titanio). La proporción molar es de $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0,05:2,20$.

La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1, excepto que ahora se introduce el componente de catalizador en el reactor en una cantidad equivalente a 0,0075 mmoles de titanio en forma de suspensión diluida con gas-oil. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

35 Ejemplo 11

Se prepara el catalizador con arreglo al mismo procedimiento descrito en el ejemplo 7, excepto que ahora se emplea un aducto $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EtOH}$ diferente, que tiene la siguiente composición inicial: 18,5 % en peso de Mg, 24,4 % en peso de EtOH y 3,1 % en peso de H_2O . El tamaño medio de partícula es de $58 \mu\text{m}$. Se prepara este soporte en una corriente de nitrógeno, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 50 y 150°C , por tratamiento térmico de un aducto de cloruro magnésico y alcohol que contiene aprox. 3 moles de alcohol, que a su vez se obtiene 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.

45 El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 3,7 % en peso (1,29 kg de catalizador por mol de titanio). La proporción molar es de $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0,10:2,26$.

La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1, excepto que ahora se introduce el componente de catalizador en el reactor en una cantidad equivalente a 0,0075 mmoles de titanio en forma de suspensión diluida con gas-oil. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

50 Ejemplo 12

El aducto $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EtOH}$ empleado tiene la siguiente composición inicial: 18,7 % en peso de Mg, 23,5 % en peso de EtOH y 3,4 % en peso de H_2O . El tamaño medio de partícula es de $43 \mu\text{m}$. Se obtiene este aducto en una corriente de nitrógeno, en un intervalo de temperaturas de 50 - 150°C , por tratamiento térmico de un aducto de cloruro magnésico y alcohol que contiene aprox. 3 moles de alcohol, que a su vez se obtiene con arreglo al método descrito en el ejemplo 2 de la patente US-4,399,054, pero trabajando a 3500 rpm en lugar de 10000 rpm. En un bucle de vidrio se somete este aducto a tratamiento térmico en una corriente continua de nitrógeno a una temperatura de hasta $T = 130^\circ\text{C}$. Se da por finalizado el tratamiento cuando el contenido de EtOH se ha reducido al 2,7 % en peso de y el contenido de H_2O se ha reducido al 4,6 % en peso. El contenido de Mg aumenta al 23,6 % en peso. El tamaño medio de partícula se mantiene en el valor $d_{50} = 43 \mu\text{m}$.

65 En un matraz de cuatro bocas de 1 dm^3 equipado con condensador de reflujo, agitador y tubo de entrada de gas inerte (Ar), se suspenden 27 g del aducto desalcoholizado físicamente, equivalentes a 0,26 moles de Mg, en $0,3 \text{ dm}^3$ de gas-oil que tiene un intervalo de ebullición comprendido entre 140 y 170°C (fracción de petróleo hidrogenada). Se

calienta la suspensión a 85°C y se le añaden por goteo durante un período de 1 hora 0,04 moles de ciclohexanol diluidos hasta 0,1 dm³ con gas-oil. Se continúa la reacción durante 1 hora y se añaden por goteo durante un período de 0,5 horas 0,13 moles de TiCl₄ diluidos hasta 0,05 dm³ con gas-oil. Se continúa la reacción durante 2 horas y se enfría la suspensión a 60°C. Se para el agitador, se deja sedimentar el sólido y se decanta el líquido sobrenadante (aguas madres). A continuación se suspende de nuevo el sólido en gas-oil fresco (fracción de petróleo hidrogenado que tiene un intervalo de ebullición de 140 a 170°C), se agita durante 15 minutos más, se deja sedimentar el sólido por completo y se decanta de nuevo la fase del líquido sobrenadante. Se repite este procedimiento de lavado hasta que la concentración de titanio de las aguas madres sea inferior a 10 mmoles/dm³. Se enfría la suspensión a temperatura ambiente. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 4,4 % en peso (1,09 kg de catalizador por mol de titanio). La proporción molar es de Mg:Ti:Cl ≈ 1:0,11:2,03.

La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1, excepto que ahora se introduce el componente de catalizador en el reactor en una cantidad equivalente a 0,01 mmoles de titanio en forma de suspensión diluida con gas-oil. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

Ejemplo 13

Se obtiene el catalizador por el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 13, excepto que ahora se emplean 0,039 moles de ciclohexanol y excepto que se añaden 0,077 moles de TiCl₄.

El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 3,5 % en peso (1,39 kg de catalizador por mol de titanio). La proporción molar es de Mg:Ti:Cl ≈ 1:0,10:2,10.

La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

Ejemplo 14

Se obtiene el catalizador por el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 13, excepto que ahora se suspenden 15,0 g del aducto desalcoholizado equivalente a 0,14 moles de Mg, excepto que ahora se emplean 0,014 moles de ciclohexanol y excepto que se añaden 0,043 moles de TiCl₄.

El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido es del 3,0 % en peso (1,60 kg de catalizador por mol de titanio). La proporción molar es de Mg:Ti:Cl ≈ 1:0,07:2,06.

La polimerización se lleva a cabo del modo descrito en el ejemplo 1 excepto que ahora se introduce el componente de catalizador en el reactor en una cantidad equivalente a 0,01 mmoles de titanio en forma de suspensión diluida con gas-oil. Los resultados de la polimerización se recogen en la tabla 1.

Tabla 1: Ensayos de polimerización realizados en un reactor de 1,5 dm³, 2 mmoles de trietil-aluminio, 0,8 dm³ de gas-oil, temperatura de polimerización: 75°C, 3,0 bares de H₂, 7,0 bares de C₂ (total presión: 10 bares), tiempo de polimerización: 2 h

ej.	rendimiento kg/g de cat.	MFR _{2,16} g/10 min	FRR _{21,6/2,16}	BD g/dm ³	d50 µm	valor de s
1	9,7	0,64	22,0	295	1325	0,296
2	12,0	0,48	32,5	289	1406	0,272
3	13,1	0,67	31,0	298	1350	0,291
4	12,5	0,47	28,3	293	1426	0,255
5	10,2	0,39	27,7	295	1336	0,293
6	4,9	0,60	30,6	326	1135	0,333
7	9,8	0,65	33,1	342	1427	0,238
8	10,6	0,66	25,0	316	1263	0,301
9	12,4	0,62	32,4	301	1397	0,211
10	8,6	0,34	31,9	278	923	0,404
11	9,0	0,48	31,3	321	1441	0,211
12	9,1	0,34	30,9	401	958	0,276
13	5,3	0,26	31,6	387	811	0,276
14	6,7	0,29	29,4	383	830	0,327

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un componente de catalizador para la polimerización de olefinas que contiene Mg, Ti y Cl, obtenido por un proceso que consta de los pasos siguientes:
- (a) hacer reaccionar un compuesto previo de síntesis de la fórmula $MgCl_2 \cdot mEtOH$, en la que $m \leq 1,5$ y que tiene una porosidad debida a los poros de radio inferior a $1 \mu m$ superior a $0,4 \text{ cm}^3/g$, con un alcohol de la fórmula R^1OH , en la que R^1 es un resto alquilo diferente del etilo, un resto cicloalquilo o arilo, que tenga 3-20 átomos de carbono, dicho R^1OH se hace reaccionar con dicho compuesto previo de síntesis aplicando una proporción molar R^1OH/Mg comprendida entre 0,01 y 10; y
- 10 (b) hacer reaccionar el compuesto obtenido en (a) con $TiCl_4$ empleando una proporción molar Ti/Mg comprendida entre 0,01 y 15.
2. El componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que la proporción molar R^1OH/Mg en el paso (a) se sitúa entre 0,05 y 4.
3. El componente de catalizador según la reivindicación 2, en el que la proporción molar R^1OH/Mg en el paso (a) se sitúa entre 0,1 y 2.
- 20 4. El componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que R^1 se elige entre alquilos secundarios C3-C12.
5. El componente de catalizador según la reivindicación 4, en el que R^1 se elige entre cicloalquilos C3-C8.
6. El componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que el compuesto previo de síntesis de la fórmula $MgCl_2 \cdot mEtOH$ tiene una porosidad, debida a los poros de radio inferior a $1 \mu m$, superior a $0,5 \text{ cm}^3/g$.
- 25 7. El componente de catalizador según la reivindicación 6, en el que, en dicho compuesto previo de síntesis, m tiene un valor inferior a 1.
8. El componente de catalizador según la reivindicación 7, en el que el compuesto previo de síntesis se obtiene por desalcoholación química de aductos de la fórmula $MgCl_2 \cdot mEtOH$, en la que m tiene un valor comprendido entre 1,5 y 4,5.
- 30 9. El componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que en el paso (b) se emplea el $TiCl_4$ en cantidades tales que resulte una proporción molar Ti/Mg comprendida entre 0,1 y 10.
- 35 10. El componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que el paso (b) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50 y $140^\circ C$.
- 40 11. El componente de catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque se somete a un tratamiento de preactivación con un hidrocarbilo-aluminio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el resto hidrocarbilo (= hidrocarburo).
- 45 12. Catalizador para la polimerización de olefinas obtenido por reacción del componente de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 con un compuesto orgánico de Al.
13. Proceso para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR^{III}$, en el que R^{III} es hidrógeno o un resto hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, que se lleva a cabo en presencia del catalizador de la reivindicación 12.

50