

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 768**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2010 E 10739918 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2462170**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un componente de catalizador, para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

06.08.2009 EP 09167320

13.08.2009 US 274145 P

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

25.09.2014

73 Titular/es:

**BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)
Brühler Strasse 60
50389 Wesseling, DE**

72 Inventor/es:

**GUNDERT, FRIEDHELM;
SCHNEIDER, MARTIN;
BERTHOLD, JOACHIM y
MARCZINKE, BERND LOTHAR**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 498 768 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 la preparación de un componente de catalizador, para la polimerización de olefinas

5 La presente invención, se refiere a un procedimiento para la preparación de un componente de catalizador, para la polimerización de olefinas, de una forma particular, etileno, y sus mezclas con olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde, R, es un radical alquilo, cicloalquilo ó arilo, que tiene 1 – 12 átomos de carbono, el cual comprende un componente de catalizador, sólido, que comprende Ti, Mg, halógeno, y que tiene un factor de relación molar específico.

10 De una forma adicional, la presente invención, se refiere a un procedimiento para la preparación de homopolímeros y copolímeros de etileno, caracterizados por un alto valor del factor de relación o coeficiente de los índices o tasas de fluidez del fundente ($\text{FRR}_{21,6/5}$), el cual es el factor de relación entre el índice de fluidez, medido con una carga de 21,6 kg, y el índice de fluidez medido con una carga de 5 kg, determinado a una temperatura de 190 °C, en concordancia con la norma ISO 1133, los cuales pueden prepararse con el componente de catalizador sólido
15 obtenido. El citado factor de relación o coeficiente $\text{FRR}_{21,6/5}$, se considera, de una forma general, como una indicación de la amplitud o anchura de la distribución del peso molecular.

La MWD (distribución del peso molecular), es una característica importante para los (co)polímeros de etileno, debido al hecho de que ésta afecta a ambos, al comportamiento biológico y, así, por lo tanto, a la procesabilidad del
20 fundente, y a las propiedades mecánicas. Las poliolefinas las cuales tienen una ancha MWD, de una forma particular, acopladas con un peso molecular medio relativamente alto, son las que se prefieren, en los procesos de extrusión a alta velocidad, y en el moldeo por soplado, en cuyas condiciones, una estrecha MWD, podría provocar la fractura del fundente, y una más alta contracción / deformación.

25 Los sistemas de catalizadores capaces de producir polímeros de etileno, con una amplia distribución del peso molecular, se encuentran descritos en el documento de patente estadounidense USP 4.447.587. El catalizador, se obtiene procediendo a hacer reaccionar alcoholatos de magnesio con tetracloruro de titanio, a una temperatura relativamente baja, y procediendo a someter la mezcla de reacción de esta forma obtenida, a un prolongado
30 tratamiento térmico, a una temperatura bastante alta, con objeto de escindir los cloruros de alquilo.

Los alcoholatos de magnesio, se hacen reaccionar, de una forma típica, con un exceso molar de TiCl_4 , a una temperatura correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 50 °C hasta los 100 °C y, a continuación, éstos se someten a un tratamiento térmico, el cual se lleva a una temperatura correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 110 °C hasta los 200 °C,
35 durante un transcurso de tiempo que, según se dice, es el correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde las 10 horas hasta las 100 horas, pero que, de una forma concreta, en los ejemplos, éste es de por lo menos 45 horas, con la evolución del cloruro de alquilo, hasta que ya, no se escinda más cloruro de alquilo adicional. Después de proceder al filtrado y al lavado del sólido obtenido, éste muestra una composición, en la cual, el factor de relación atómico Cl / Ti, es menor de 3, y, de una forma más típica, de un valor comprendido
40 dentro de unos márgenes situados entre 2,5 – 2,8.

En una forma preferida de presentación, el componente catalizador, es preactiva con triisobutil aluminio (TIBA), antes de la (co)polimerización de etileno, en suspensión, la cual se lleva a cabo con un compuesto de triisobutil aluminio adicional (triisobutil aluminio ó triisopentil aluminio). El catalizador de esta forma obtenido, es apto para
45 ofrecer una amplia distribución del peso molecular, pero, la actividad de polimerización, no es suficiente.

La actividad de polimerización, es un factor muy importante en cualquier proceso de polimerización. Para un sistema catalizador dado, ésta puede depender de las condiciones de polimerización, tales como las consistentes en la temperatura, la presión, y la concentración del regulador del peso molecular. No obstante, una vez que se han fijado
50 las condiciones de polimerización, la actividad, depende entonces estrictamente del sistema catalizador y, cuando la actividad no es satisfactoria, entonces, la cantidad de catalizador introducida en el reactor, debe incrementarse o, bien, debe prolongarse su tiempo de permanencia. En cualquier caso, está claro que, la solución anteriormente descrita, arriba, penaliza la operabilidad de la planta, desde el punto de vista económico, ya que, el incremento del catalizador introducido, incrementa el coste por unidad de polímero producido, mientras que, el incremento del
55 tiempo de permanencia, se traduce en una productividad más baja de la planta de producción.

En vistas de estos importantes factores, existe una carencia en cuanto al hecho de poder incrementar la actividad del catalizador. Los catalizadores de Ziegler – Natta, se obtienen, de una forma general, procediendo a hacer reaccionar un compuesto de alquil aluminio, con un componente de catalizador sólido, el cual comprende un haluro
60 de magnesio y un compuesto de titanio, el cual contiene por lo menos un enlace o eslabón de Ti – halógeno. Puesto que, el componente de catalizador es responsable para ambas, la actividad, y las propiedades del polímero, una vez que se ha elegido el sistema catalizador, para la producción industrial, se procede a cambiarlo por otro diferente, el cual tenga una mayor actividad, únicamente, si el nuevo, mantiene las propiedades del polímero básicamente inalteradas. Esta es la razón, por la cual, es necesario el modificar la actividad del catalizador, de un cierto sistema
65 catalizador, sin cambiar su capacidad de producir un polímero con ciertas propiedades.

Por otro lado, el documento de publicación de patente internacional WO 2006 / 087 170, da a conocer la preparación de un componente de catalizador, procediendo a hacer reaccionar alcoholatos de magnesio, con tetracloruro de titanio, a una temperatura relativamente baja, y procediendo a someter la mezcla de reacción de esta forma obtenida, a un corto tratamiento térmico, a una temperatura correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes de 90 °C – 200 °C, de una forma preferible, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes de 100 °C – 140 °C, durante un transcurso de tiempo de 20 – 180 minutos, de una forma preferible, durante un transcurso de tiempo de 30 – 90 minutos. Un tratamiento térmico de 4 horas (ejemplo comparativo 1), se considera ya, como impactando de una forma negativa, sobre los resultados productivos del catalizador.

Se ha encontrado, de una forma sorprendente, el hecho de que, las modificaciones en la fórmula, que se describen en el documento de patente estadounidense USP 4.447.587, son capaces de producir un componente de catalizador, el cual tiene una composición diferente, y que muestra una actividad mucho mayor.

Es por lo tanto un objeto de la presente invención, un procedimiento para la preparación de un componente de catalizador sólido, el cual comprende (a) el proceder a hacer reaccionar un compuesto de alcoholato de magnesio de la fórmula $Mg(OR_1)(OR_2)$, en el cual, R_1 y R_2 , son idénticas o diferentes, y son, cada uno de ellas, un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, con un tetracloruro de titanio, el cual se lleva cabo en un hidrocarburo, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de 50 °C – 100 °C, y un factor de relación molar de Ti / Mg, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1,5 a 4, (b) someter la mezcla de reacción obtenida en (a), a un tratamiento térmico, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 100 °C hasta los 140 °C, durante un transcurso de tiempo comprendido dentro de unos márgenes que van desde las 5 horas hasta las 25 horas, (c) aislando y lavando con un hidrocarburo, el sólido obtenido en (b), teniendo, el citado catalizador sólido, un factor de relación molar Cl / Ti, mayor de 2,5, y un factor de relación molar de Mg : Ti : Cl, igual a 1 : 0,8 – 1,5 : 3,2 – 4,2.

En la preparación del componente de catalizador (A), R_1 y R_2 , son, de una forma preferible, grupos alquilo, los cuales tienen de 2 a 10 átomos de carbono, o un radical $-(CH_2)_nOR_3$, en donde, R_3 , es un radical alquilo C_1-C_4 , y n , es un número entero de 2 a 6. De una forma preferible, R_1 y R_2 , son un radical alquilo C_1-C_2 . Los ejemplos de tales tipos de alcóxido de magnesio, son: dimetóxido de magnesio, dietóxido de magnesio, di-*i*-propóxido de magnesio, di-*n*-propóxido de magnesio, di-*n*-butóxido de magnesio, metóxido etóxido de magnesio, etóxido *n*-propóxido de magnesio, di(2-metil-1-pentóxido) de magnesio, di(2-metil-1-exóxido) de magnesio, di(2-etil-1-heptóxido) de magnesio, di(2-propil-1-heptóxido) de magnesio, di(2-metoxi-1-etóxido) de magnesio, di(3-metoxi-1-propóxido) de magnesio, di(4-metoxi-1-butóxido) de magnesio, di(6-metoxi-1-hexóxido) de magnesio, di(2-etoxi-1-etóxido) de magnesio, di(3-etoxi-1-propóxido) de magnesio, di(4-etoxi-1-butóxido) de magnesio, di(6-etoxi-1-hexóxido) de magnesio, dipentóxido de magnesio, dihexóxido de magnesio. Se da preferencia al uso de los alcóxidos de magnesio simples, tales como el dietóxido de magnesio, al di-*n*-propóxido de magnesio y al di-isobutóxido de magnesio. El dietóxido de magnesio, es el que se prefiere, de una forma especial.

El alcóxido de magnesio, puede utilizarse como una suspensión o como una dispersión en forma de gel, en un medio de hidrocarburo. El uso del alcóxido de magnesio, como una dispersión en gel, constituye una forma preferida. De una forma general, los alcóxidos de magnesio comercialmente disponibles en el mercado y, de una forma particular, el $Mg(OC_2H_5)_2$, tienen un diámetro de partícula correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 200 μm hasta los 1.200 μm y, de una forma preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 500 μm hasta los 700 μm . Con objeto de obtener unos resultados óptimos en la preparación del catalizador, es preferible el hecho de reducir, de una forma substancial, su tamaño de partícula. Con objeto de actuar de este modo, el alcoholato de magnesio, se suspende en un hidrocarburo saturado, inerte, creando con ello una suspensión en hidrocarburo. La suspensión, puede someterse a unas condiciones de tensión de alto cizallamiento, por mediación de un dispersador de alta velocidad (como, por ejemplo, un dispersador del tipo Ultra-Turrax ó Dispax, de la firma IKA-Maschinenbau Janke & Kunkel GmbH), el cual trabaja bajo una atmósfera inerte (de Ar ó de N_2). De una forma preferible, la tensión de cizallamiento, se aplica hasta que se obtiene una dispersión parecida a un gel. Esta dispersión, difiere de una suspensión estándar, en el cual, ésta es, de una forma substancial, más viscosa que la suspensión y es semejante a un gel. En comparación con el alcoholato de magnesio suspendido (es decir, en suspensión), el alcoholato de magnesio dispersado (es decir, en dispersión), sedimenta de una forma mucho más lenta, y en una extensión que es mucho menor.

Tal y como se ha explicado anteriormente, arriba, en la primera etapa, se procede a hacer reaccionar el alcóxido de magnesio con $TiCl_4$, en un medio inerte.

La reacción del alcóxido de magnesio con $TiCl_4$, se lleva a cabo a un factor de relación molar correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1,5 a 4, siendo, dicho factor de relación molar, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1,75 a 2,75, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 50 °C hasta los 100 °C, siendo dicha temperatura, de una forma preferible, la correspondiente aun valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 60 °C hasta los 90 °C. El tiempo de reacción, en la primera etapa es de 0,5 horas hasta 8 horas, de una forma preferible, desde 2 horas hasta 6 horas.

El hidrocarburo utilizado en el medio de suspensión, para las reacciones anteriormente mencionadas, arriba, incluye a los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como los consistentes en el butano, el pentano, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el isooctano, y asimismo, también, los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno y el xileno. Pueden también utilizarse, asimismo, las fracciones del petróleo consistentes en el espíritu de petróleo, y el gasóleo hidrogenado, las cuales se han liberado, de una forma cuidadosa, del oxígeno, de los compuestos del azufre, y de la humedad.

En la etapa sucesiva (b), la mezcla de reacción de esta forma obtenida, la cual contiene el producto de la reacción entre el alcoholato de magnesio y el compuesto de metal de transición, se somete a un tratamiento térmico, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 100 °C hasta los 140 °C, durante un transcurso de tiempo que va desde las 5 horas hasta las 25 horas, siendo dicho transcurso de tiempo, de una forma preferible, de 5 horas a 15 horas, antes de que se complete el proceso de escisión del cloruro de alquilo. Al final del proceso de preparación, el tamaño de partícula del componente catalizador (A), es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 5 µm hasta los 30 µm, siendo el tamaño de partícula, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 7 µm hasta los 15 µm.

Después de haberse completado la etapa (b), pueden llevarse a cabo los lavados con hidrógeno, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 60 °C hasta los 80 °C, hasta que el licor madre del sobrenadante, tenga unas concentraciones de Cl y Ti, correspondientes a un valor inferior a los 10 mmol / l. Tal y como se ha explicado anteriormente, arriba, el sólido que se ha obtenido al final de la etapa de lavado (c), tiene un factor de relación molar Cl / Ti, correspondiente a un valor de por lo menos 2,5, siendo dicho factor de relación molar Cl / Ti, de una forma preferible, el correspondiente a un valor de por lo menos 3, y de una forma más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 3 hasta 5. El sólido obtenido, tiene la siguiente composición típica: Mg : Ti : Cl = 1 : (0,8 – 1,5) : (3,2 – 4,2).

En algunos casos, el cloruro de alquil aluminio, se selecciona, de una forma preferible, de entre los monocloruros de dialquil aluminio de la fórmula R_2^3AlCl ó el sesquicloruro de alquil aluminio de la fórmula $R_3^3Al_2Cl_3$, en las cuales, R^3 , pueden ser radicales alquilo, idénticos o diferentes, los cuales tengan de 1 a 16 átomos de carbono. Como ejemplos de éstos, pueden mencionarse los siguientes: $(C_2H_5)_2AlCl$, $(isobutil)_2AlCl$, y $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, (sesquicloruro de etil aluminio), siendo, éste último, el que se prefiere. La reacción, puede llevarse a cabo en un recipiente agitado, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0 °C hasta los 150 °C, de una forma preferible, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 30 °C hasta los 100 °C, durante un transcurso de tiempo que va desde las 0,5 horas hasta las 5 horas.

El compuesto de cloruro de alquilo y aluminio, se utiliza en unas cantidades tales que, el factor de relación molar Al / Ti (calculado con referencia al contenido de Ti del componente catalizador sólido, de la forma que éste se ha obtenido mediante la etapa previa), sea el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,05 hasta 1, siendo éste, de una forma preferible, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,1 hasta 0,5.

Tal y como se ha explicado anteriormente, arriba, estas últimas reacciones, generan un componente catalizador sólido final, en el cual el factor de relación molar Cl / Ti, se encuentra incrementado, siendo éste, de una forma preferible, el correspondiente a un valor de por lo menos 3 y, de una forma mayormente preferible, de un valor mayor de 3,5.

Como consecuencia de haber llevado a cabo esta última etapa (d), una cierta extensión de los átomos de titanio, pueden reducirse, desde el estado de oxidación Ti^{+4} , al estado de oxidación Ti^{+III} .

El componente de catalizador de esta forma obtenido, se utiliza conjuntamente con un compuesto de organo-aluminio (B), en la polimerización del etileno.

El compuesto de organo-aluminio (B), se selecciona, de una forma preferible, de entre los compuestos de trialquil aluminio, tales como, por ejemplo, de entre el trimetil aluminio (TMA), el trietil aluminio (TEAL), el triisobutil aluminio (TIBA), el tri-n-butil aluminio, el tri-n-hexil aluminio, el tri-n-octil aluminio, el triisoprenil aluminio. Asimismo, además, pueden utilizarse también los haluros de alquil aluminio y, de una forma particular, los cloruros de alquil aluminio, tales como los consistentes en el cloruro de dietil aluminio (DEAC), el cloruro de diisobutil aluminio, el sesquicloruro de Al, y el cloruro de dimetil aluminio (DMAC), en mezcla con los citados tri- alquilos de aluminio. Se prefiere el uso del TEAL y del TIBA.

Se prefiere, también, el hecho de prepolimerizar, en primer lugar, el sistema catalizador preactivado, con alfa-olefinas, de una forma preferible, 1- alquenos C_1-C_{10} , lineales, y de una forma particular, etileno ó propileno, y a continuación, el utilizar el sólido catalizador prepolimerizado, en la polimerización principal. El factor de relación de masas, del sólido catalizador utilizado en la prepolimerización, con respecto al monómero polimerizado en éste, es, de una forma usual, el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1 : 0,1 hasta 1 : 20.

Los sistemas de catalizadores, son particularmente apropiados para los procesos de polimerización en fase líquida. De hecho, el reducido tamaño medio de partícula, tal como el correspondiente un tamaño medio de partícula de menos de 30 μm y, de un forma preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van desde 7 μm hasta 15 μm , es particularmente apropiado para la polimerización en suspensión, en un medio inerte, la cual puede llevarse a cabo en reactor de tanque agitado, o en reactores de bucle. El proceso de polimerización de etileno, puede llevarse a cabo en dos o más reactores de bucle o reactores de tanque agitado, en cascada, produciéndose polímeros con diferentes pesos moleculares y / o diferente composición, en cada reactor, mostrando, con ello, globalmente, en su conjunto, una amplia distribución del peso molecular y / o composición de monómero. Tal y como se ha explicado anteriormente, arriba, los catalizadores, son capaces de producir, en un alto rendimiento productivo, con respecto al catalizador dado a conocer en la publicación del documento de patente estadounidense US 4.447.587, polímeros de etileno, los cuales tienen una amplia distribución del peso molecular, y que son apropiados para su uso en el sector de aplicación del moldeo por soplado.

De una forma adicional a los homopolímeros y copolímeros de etileno mencionados anteriormente, arriba, los catalizadores de la presente invención, son también apropiados para preparar polietilenos de muy bajo densidad, y de densidad ultrabaja (VLDP y ULDPE – [del inglés, very-low-density y ultra-low density, respectivamente] – los cuales tienen densidades más bajas de 0,920 g / cm^3 , hasta 0,880 g / cm^3), consistentes en 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 del etileno, mayor de un porcentaje del 80 %; copolímeros elastoméricos de etileno y propileno y terpolímeros elastoméricos de etileno y propileno, con unas proporciones más pequeñas de un dieno, que tiene un contenido en peso, de unidades derivadas de etileno, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre aproximadamente un 30 % y aproximadamente un 70 %.

Los ejemplos que se facilitan a continuación, se proporcionan con objeto de describir adicionalmente la presente invención, en una forma no limitativa.

EJEMPLOS

Los resultados, para la composición elemental de los catalizadores que se encuentran descritos y que se reportan en los ejemplos, se obtuvieron mediante los siguientes métodos analíticos:

Ti: fotométricamente, vía el complejo de peróxido

Mg, Cl: titrimétricamente, mediante los procedimientos de costumbre

MFR_{5/190} : tasa de flujo de la masa (fundida) (índice de fluidez), en concordancia con la norma ISO 1133, carga nominal = 5 kg, y temperatura del test de ensayo = 190 °C.

FRR_{21,6/5} : factor de relación de los índices de fluidez ; cociente entre MFR_{21,6/5} y MFR_{5/190}

Densidad aparente : en concordancia con la norma DIN EN ISO 60

d₅₀ (tamaño medio de partícula) : en concordancia con las normas DIN 53477 y DIN 66144

M_w / M_n (polidispersidad): Medida de la amplitud de la distribución de la masa molar (M_w = media referida a peso, M_n = media numérica), determinado mediante procedimiento de GPC, en concordancia con la norma DIN 55672. Las mediciones, se llevaron a cabo a una temperatura de 135 °C, mediante la utilización de triclorobenceno, como disolvente.

Ejemplo 1 (no en concordancia con la invención)

a) Preparación del componente catalizador A :

Se procedió a tratar una suspensión de 4,0 kg (= 35 mol) de Mg(OC₂H₅)₂, en 25 dm³ de aceite de gasóleo, el cual tenía un punto de ebullición correspondiente a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que iban de 140 °C a 170 °C (fracción de petróleo hidrogenado en un dispersador de alta velocidad Krupp Supraton®, tipo S200), a una temperatura de 60C, durante un transcurso de tiempo de 16 horas, formando así, de este modo, un dispersión semejante a un gel. Esa dispersión de Mg(OC₂H₅)₂, se transfirió a un reactor de 130 dm³ de capacidad, equipado con un agitador de impulsión y con deflectores, y que ya contenía 19 dm³ de aceite de gasóleo. Después de proceder al lavado, con 5 dm³ de aceite de gasóleo, se añadieron 7,6 dm³ (= 70 mol) de TiCl₄, diluido a 10 dm³, con aceite de gasóleo, a una temperatura de 70 °C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas, a una velocidad de agitación de 80 r. p. m. Después, se procedió a calentar la mezcla, a una temperatura T = 120 °C, durante un transcurso de tiempo de 5 horas. A continuación, se procedió a añadir 50 dm³ de aceite de gasóleo, el cual tenía un punto de ebullición correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C (fracción de petróleo hidrogenado) y, la mezcla, se enfrió a una temperatura T = 65 °C. Después de que el sólido, se hubo precipitado, se procedió a recoger la fase del sobrenadante, líquida (licor madre) y, a

continuación, se decantó, a un volumen de residual de 50 dm³. Se procedió, a continuación, a introducir 50 dm³ de aceite de gasóleo, fresco (fracción de petróleo hidrogenado, con un punto de ebullición correspondiente a un rango de valores comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C). Después de un tiempo de agitación de 20 minutos, y período de sedimentación de 90 minutos, se procedió a decantar otra vez el sobrenadante líquido, a un volumen total de 50 dm³. Se procedió a repetir este procedimiento de lavado, hasta que la concentración de titanio del licor madre, fuese entonces inferior a un valor de 10 mmol / dm³.

La suspensión, se enfrió, a continuación, a la temperatura ambiente. El contenido de titanio, era de 0,25 g de catalizador / mmol de Ti y, el factor de relación molar del sólido (= componente catalizador A) era :

$$\text{Mg} : \text{Ti} : \text{Cl} \approx 1,0 : 8,4 : 3,18.$$

b) Polimerización del etileno en suspensión :

Los experimentos de la polimerización, se llevaron a cabo de una forma discontinua (mediante lotes), en un reactor de 200 dm³ de capacidad. Este reactor, se encontraba equipado con un agitador de impulsión y con deflectores. La temperatura en el reactor, se midió, y ésta se mantuvo constante de una forma automática. La temperatura de polimerización, era de 85 ± 1 °C.

La reacción de polimerización, se llevó a cabo del siguiente modo:

Se procedió a emplazar 100 dm³ de aceite de gasóleo (fracción de petróleo hidrogenado, con un punto de ebullición correspondiente a un rango de valores comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C), en el reactor inertizado con N₂, y se calentó a una temperatura de 85 °C. Bajo la acción de la inertación de gas inerte (N₂), se procedió a añadir 60 mmol de trietil aluminio, diluido a 200 cm³, con aceite de gasóleo, como cocatalizador (componente catalizador B), y a continuación, se procedió a introducir, en el reactor, el componente catalizador A, preparado de la forma que se describe a), en una cantidad correspondiente a 8,0 mmol de titanio, como una suspensión diluida con aceite de gasóleo. El factor de relación molar de aluminio / titanio, era, así, de este modo, el correspondiente a un valor de 12,5 : 1.

Se procedió a presurizar el reactor, un gran número de veces, con H₂ (hidrógeno), a una presión de 8 bar, y éste se despresurizó otra vez, con objeto de eliminar completamente el nitrógeno, del reactor (el procedimiento, se controló, mediante la medición de la concentración del H₂, en el espacio de gas existente en el reactor, el cual, finalmente, indicaba un porcentaje del 95 %, en volumen). La polimerización, se inició, procediendo a abrir la entrada de etileno. El etileno, se introdujo a razón de un caudal correspondiente a un valor de 8,0 kg / hora, durante la totalidad del tiempo de polimerización, subiendo ligeramente la presión en el reactor. La concentración de hidrógeno, en el espacio de gas del reactor, se midió de una forma continua, y, la proporción en volumen, se mantuvo constante, mediante la introducción de cantidades apropiadas de nitrógeno (% en volumen de H₂O, aprox. = 55).

La polimerización, se paró, después de un transcurso de tiempo de 225 minutos (con un total de 30 kg de gas de etileno introducido). Para la cuantificación de la productividad del catalizador, se procede a determinar el metraje (rendimiento productivo) específico, de la siguiente forma:

$$\text{Metraje específico} = \text{kg polietileno} / (\text{g de catalizador} * \text{bar}_{\text{etileno}} * \text{tiempo de polimerización, en horas})$$

Los resultados de la polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (en concordancia con la invención)

El ejemplo 2, se llevó a cabo de la misma forma que la que se ha descrito en el ejemplo 1), excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la mezcla, se calentó, durante un transcurso de tiempo de 7,5 horas, a una temperatura de 120 °C.

El contenido de titanio, era de 0,22 g catalizador / mmol de Ti, y el factor de relación molar del sólido (componente catalizador A), era el siguiente:

$$\text{Mg} : \text{Ti} : \text{Cl} \approx 1 : 1,06 : 3,36.$$

La polimerización, se llevó a cabo de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que se introdujeron, en el reactor, 50 mmol de trietil aluminio como cocatalizador (componente catalizador B) y, subsiguientemente, se introdujo el componente catalizador A, preparado de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 2, en una cantidad correspondiente a 3 mmol de titanio (= 0,66 g de catalizador), como una suspensión diluida con aceite de gasóleo. El factor de relación molar aluminio / titanio, era así, de este modo, el correspondiente a un valor de 16,7 : 1. Los resultados de la polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 1.

Ejemplo 3 (en concordancia con la invención)

Se procedió a preactivar el componente catalizador A, de la forma que se ha descrito en el ejemplo 2, con sesquicloruro de aluminio (EASC). El factor de relación molar Al / Ti, era de 0,25 aluminio / titanio, era el correspondiente a un valor de 0,25 : 1. La reacción, se llevó a cabo a una temperatura de 85 °C, durante un transcurso de tiempo de 2 horas.

El contenido de titanio, era de 0,27 g de catalizador / mmol de Ti, y el factor de relación molar del sólido (componente catalizador A), era el siguiente:

$$\text{Mg} : \text{Ti} : \text{Cl} \approx 1 : 1,01 : 3,96.$$

La polimerización, se llevó a cabo de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que se introdujeron, en el reactor, 56 mmol de trietil aluminio, como cocatalizador (componente catalizador B) y, subsiguientemente, se introdujo el componente catalizador A, preparado de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 3, en una cantidad correspondiente a 4,5 mmol de titanio (= 1,2 g de catalizador), como una suspensión diluida con aceite de gasóleo. El factor de relación molar aluminio / titanio, era así, de este modo, el correspondiente a un valor de 12,5 : 1. Los resultados de la polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 1.

Ejemplo 4 (en concordancia con la invención)

Se procedió a prepolimerizar con etileno, el componente catalizador A, preactivado, de la forma que se ha descrito en el ejemplo 3. Al mismo tiempo que se encontraba en régimen de agitación, se procedió a rociar el reactor, tres veces, con un hidrógeno, a una presión de 2 bar y, a continuación, se presurizó con 3 bar de hidrógeno. A continuación, se procedió a dosificar etileno, a una temperatura de 65 °C, a una tasa correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que iban desde los 0,5 kg / h, hasta los 1,0 kg / h. Después de un período de tiempo de polimerización de 3 horas, la prepolimerización, se paró, y ésta se enfrió. Después de que el sólido, se hubo precipitado, se procedió a recoger la fase del sobrenadante, líquida (licor madre) y, a continuación, se decantó, a un volumen de residual de 50 dm³. Se procedió, a continuación, a introducir 50 dm³ de aceite de gasóleo, fresco (fracción de petróleo hidrogenado, con un punto de ebullición correspondiente a un rango de valores comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 170 °C). Después de un tiempo de agitación de 20 minutos, y período de sedimentación de 90 minutos, se procedió a decantar otra vez el sobrenadante líquido, a un volumen total de 50 dm³. Se procedió a repetir este procedimiento de lavado, hasta que la concentración de cloro, del licor madre, fuese entonces inferior a un valor de 10 mmol / dm³. El contenido de titanio, era de 0,38 g de catalizador / mmol de Ti.

La polimerización, se llevó a cabo de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que se introdujeron, en el reactor, 50 mmol de trietil aluminio, como cocatalizador (componente catalizador B) y, subsiguientemente, se introdujo el componente catalizador A, preparado de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 4, en una cantidad correspondiente a 4,7 mmol de titanio (= 1,8 g de catalizador), como una suspensión diluida con aceite de gasóleo. El factor de relación molar aluminio / titanio, era así, de este modo, el correspondiente a un valor de 10,6 : 1. Los resultados de la polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 1.

Ejemplo 5 (en concordancia con la invención)

El ejemplo 5, se llevó a cabo de la misma forma que la que se ha descrito en el ejemplo 1), excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la mezcla, se calentó, durante un transcurso de tiempo de 10 horas, a una temperatura de 120 °C.

El contenido de titanio, era de 0,20 g de catalizador / mmol de Ti, y el factor de relación molar del sólido (componente catalizador A), era el siguiente:

$$\text{Mg} : \text{Ti} : \text{Cl} \approx 1 : 1,22 : 3,39.$$

La polimerización, se llevó a cabo de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que se introdujeron, en el reactor, 125 mmol de trietil aluminio, como cocatalizador (componente catalizador B) y, subsiguientemente, se introdujo el componente catalizador A, preparado de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 5, en una cantidad correspondiente a 10,0 mmol de titanio (= 2,0 g de catalizador), como una suspensión diluida con aceite de gasóleo. El factor de relación molar aluminio / titanio, era así, de este modo, el correspondiente a un valor de 12,5 : 1. Los resultados de la polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 1.

Ejemplo 6 (en concordancia con la invención)

El ejemplo 6, se llevó a cabo de la misma forma que la que se ha descrito en el ejemplo 1), excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la mezcla, se calentó, durante un transcurso de tiempo de 12 horas, a una temperatura de

120 °C. El contenido de titanio, era de 0,22 g de catalizador / mmol de Ti, y el factor de relación molar del sólido (componente catalizador A), era el siguiente:

$$\text{Mg} : \text{Ti} : \text{Cl} \approx 1 : 1,34 : 3,81.$$

5 La polimerización, se llevó a cabo de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que se introdujeron, en el reactor, 187 mmol de trietil aluminio, como cocatalizador (componente catalizador B) y, subsiguientemente, se introdujo el componente catalizador A, preparado de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 6, en una cantidad correspondiente a 15 mmol de titanio (= 3,3 g de catalizador), como una suspensión diluida con aceite de gasóleo. El factor de relación molar aluminio / titanio, era así, de este modo, el correspondiente a un valor de 12,5 : 1.

Ejemplo 7 (en concordancia con la invención)

15 Se procedió a preactivar el componente catalizador A, de la forma que se ha descrito en el ejemplo 6, con sesquicloruro de aluminio (EASC). El factor de relación molar Al // Ti, era el correspondiente a un valor de 0,25 : 1. La reacción, se llevó a cabo a una temperatura de 85 °C, durante un transcurso de tiempo de 2 horas,

20 El contenido de titanio, era de 0,22 g de catalizador / mmol de Ti, y el factor de relación molar del sólido (componente catalizador A), era el siguiente:

$$\text{Mg} : \text{Ti} : \text{Cl} \approx 1 : 1,40 : 4,38.$$

25 La polimerización, se llevó a cabo de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que se introdujeron, en el reactor, 125 mmol de trietil aluminio, como cocatalizador (= componente catalizador B) y, subsiguientemente, se introdujo el componente catalizador A, preactivado, preparado de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 7, en una cantidad correspondiente a 10,0 mmol de titanio (2,2 g de catalizador), como una suspensión diluida con aceite de gasóleo. El factor de relación molar aluminio / titanio, era así, de este modo, el correspondiente a un valor de 12,5 : 1. Los resultados de la polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 1.

Ejemplo 8 (en concordancia con la invención)

35 El ejemplo 8, se llevó a cabo de la misma forma que la que se ha descrito en el ejemplo 1), excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la mezcla, se calentó, a una temperatura de 120 °C durante un transcurso de tiempo de 25 horas.

40 El contenido de titanio, era de 0,19 g de catalizador / mmol de Ti, y el factor de relación molar del sólido (componente catalizador A), era el siguiente:

$$\text{Mg} : \text{Ti} : \text{Cl} \approx 1 : 1,19 : 3,27.$$

45 La polimerización, se llevó a cabo de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que se introdujeron, en el reactor, 187 mmol de trietil aluminio, como cocatalizador (= componente catalizador B) y, subsiguientemente, se introdujo el componente catalizador A, preparado de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 2, en una cantidad correspondiente a 15 mmol de titanio (2,9 g de catalizador), como una suspensión diluida con aceite de gasóleo. El factor de relación molar aluminio / titanio, era así, de este modo, el correspondiente a un valor de 12,5 : 1.

Ejemplo comparativo 1

50 El ejemplo comparativo 1, se llevó a cabo de la misma forma que la que se ha descrito en el ejemplo 1), excepto en cuanto a lo referente al hecho de que se utilizaron 4,5 kg (= 39,4 mol) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ y de que se utilizaron 11 dm³ (98,4 mol) de TiCl_4 y, adicionalmente, además, con la excepción de que, la mezcla, se calentó únicamente durante un transcurso de tiempo de 1 hora, a una temperatura de 120 °C.

55 El contenido de titanio, era de 0,15 g de catalizador / mmol de Ti, y el factor de relación molar del sólido (componente catalizador A), era el siguiente:

$$\text{Mg} : \text{Ti} : \text{Cl} \approx 1 : 0,16 : 2,34.$$

60 La polimerización, se llevó a cabo de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que se introdujeron, en el reactor, 50 mmol de trietil aluminio, como cocatalizador (componente catalizador B) y, subsiguientemente, se introdujo el componente catalizador A, preparado de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, en una cantidad correspondiente a 3 mmol de titanio (= 3,15 g de catalizador), como

ES 2 498 768 T3

una suspensión diluida con aceite de gasóleo. El factor de relación molar aluminio / titanio, era así, de este modo, el correspondiente a un valor de 16,7 : 1. Los resultados de la polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

El ejemplo 2, se llevó a cabo de la misma forma que la que se ha descrito en el ejemplo 1), excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la mezcla, se calentó, durante un transcurso de tiempo de 50 horas, a una temperatura de 120 °C. El contenido de titanio, era de 0,17 g de catalizador / mmol de Ti, y el factor de relación molar del sólido (componente catalizador A), era el siguiente:

$$\text{Mg} : \text{Ti} : \text{Cl} \approx 1 : 1,44 : 3,49.$$

La polimerización, se llevó a cabo de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que se introdujeron, en el reactor, 187 mmol de trietil aluminio, como cocatalizador (componente catalizador B) y, subsiguientemente, se introdujo el componente catalizador A, preparado de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo comparativo 2, en una cantidad correspondiente a 15 mmol de titanio (2,6 g de catalizador), como una suspensión diluida con aceite de gasóleo. El factor de relación molar aluminio / titanio, era así, de este modo, el correspondiente a un valor de 12,5 : 1. Los resultados de la polimerización, se encuentran recopilados en la Tabla 1.

Tabla1:

Ejemplo	Metraje específico	MFR _{5/190}	FRR _{21,6/5}	M _w /M _n	Densidad aparente	d ₅₀
	Kg PE / (g _{cat} *P _{c2} *h)	g/10 min	21,6 / 5		g / dm ³	µm
1*	2,48	15,7	12,5	11,3	332	181
2	2,57	13,4	11,5	9,0	326	290
3	2,35	9,2	12,3	9,3	350	242
4	1,84	5,7	12,6	10,6	272	300
5	0,90	15,8	11,5	10,7	357	222
6	0,88	14,7	11,7	10,5	384	195
7*	0,97	4,0	12,1	11,9	316	271
8	1,00	14,9	11,1	8,1	396	184
C1	1,61	17,2	11,0	7,4	417	175
C2	0,69	12,1	11,4	9,3	376	216

*no en concordancia con la invención

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un procedimiento para la preparación de un componente de catalizador sólido, el cual comprende (a) el proceder a hacer reaccionar un compuesto de alcoholato de magnesio de la fórmula $Mg(OR_1)(OR_2)$, en el cual, R_1 y R_2 , son idénticas o diferentes, y son, cada uno de ellas, un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, con un tetracloruro de titanio, el cual se lleva cabo en un hidrocarburo, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes de 50 °C – 100 °C, y un factor de relación molar de Ti / Mg, correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1,5 a 4, (b) someter la mezcla de reacción obtenida en (a), a un tratamiento térmico, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 100 °C hasta los 140 °C, durante un transcurso de tiempo comprendido dentro de unos márgenes que van desde las 5 horas hasta las 25 horas, (c) aislando y lavando con un hidrocarburo, el sólido obtenido en (b), teniendo, el citado catalizador sólido, un factor de relación molar Cl / Ti, mayor de 2,5, y un factor de relación molar de Mg : Ti : Cl, igual a 1 : 0,8 – 1,5 : 3,2 – 4,2.
- 15 2.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual, el alcoholato de magnesio, es dietóxido de magnesio, y éste se utiliza como una dispersión en gel, en un medio hidrocarburo.
- 20 3.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual, la reacción del alcoholato de magnesio con $TiCl_4$, se lleva a cabo a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 60 °C a los 90 °C, durante un transcurso de tiempo que va de 2 horas a 6 horas.
- 25 4.- El procedimiento según la reivindicación 3, en el cual, el factor de relación molar Ti / Mg, es de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 1,75 a 2,75.
- 30 5.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual, el tratamiento térmico en la etapa (b), se lleva a cabo durante un transcurso de tiempo que va desde las 5 horas hasta a las 15 horas.
- 35 6.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual, el factor de relación molar Cl / Ti, es de por lo menos un valor de 3.
- 40 7.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual, el componente catalizador sólido, se pone adicionalmente en contacto, en una etapa (d), con un haluro de alquil aluminio, seleccionado de entre monocloruros de dialquil aluminio de la fórmula R_2^3AlCl ó los sesquicloruros de alquil aluminio de la fórmula $R_3^3Al_2Cl_3$, en las cuales, R^3 , pueden ser radicales alquilo, idénticos o diferentes, los cuales tengan de 1 a 16 átomos de carbono.
- 8.- El procedimiento, según la reivindicación 7, en el cual, el compuesto de cloruro de alquil aluminio, se utiliza en unas cantidades tales que, el factor de relación molar Al / Ti (calculado con referencia al contenido de Ti del componente catalizador sólido, según se ha obtenido mediante la etapa previa), es de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van 0,05 a 1.
- 9.- El procedimiento según la reivindicación 7, en el cual, después de la etapa (d), el componente de catalizador sólido final, tiene el factor de relación molar Cl / Ti, incrementado, con respecto al que tiene el sólido, antes de la etapa (d).