

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 105**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/649** (2006.01)

**C08F 10/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2009 E 09761674 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2285840**

54 Título: **Sistema catalizador para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

**13.06.2008 EP 08158206**

**18.06.2008 US 132346 P**

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

**05.05.2015**

73 Titular/es:

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

**VIA SOPERGA 14/A**

**20127 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**FUSHIMI, MASAKI;**

**MEIER, GERHARDUS;**

**HERRERA SALINAS, MACLOVIO;**

**SCHNEIDER, MARTIN y**

**MORINI, GIAMPIERO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 535 105 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**

Sistema catalizador para la polimerización de olefinas

5 La presente invención se refiere a un catalizador para la polimerización de olefinas, en particular etileno y sus mezclas con olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en la que R es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene 1-12 átomos de carbono, que comprende un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg y halógeno y que tiene rasgos físicos específicos expresados por un cierto intervalo de porosidad, un compuesto de alquilaluminio y ciertos compuestos alquílicos halogenados específicos.

10 La actividad de polimerización es un factor muy importante en cualquier proceso de polimerización. Para un sistema catalizador dado, puede depender de las condiciones de polimerización, tales como temperatura, presión y concentración del regulador de peso molecular. Sin embargo, una vez fijadas las condiciones de polimerización, la actividad depende estrictamente del sistema catalizador y, cuando la actividad no es satisfactoria, debe aumentarse la cantidad de catalizador alimentada al reactor o alargarse su tiempo de residencia. Ambas soluciones penalizan la operatividad de la planta ya que el aumento de catalizador alimentado significa un aumento del coste por unidad de polímero producido, mientras que el aumento del tiempo de residencia significa una menor productividad de la planta.

15 En vista de esta importancia, existe siempre la necesidad de aumentar la actividad del catalizador. Los catalizadores de Ziegler-Natta se obtienen generalmente haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio con un componente catalizador sólido que comprende un haluro de magnesio y un compuesto de titanio que comprende al menos un enlace Ti-halógeno. Ya que el catalizador determina tanto la actividad como las propiedades del polímero, una vez se ha elegido un sistema catalizador para producción industrial, se cambia por otro diferente con mayor actividad solo si el nuevo mantiene básicamente inalteradas las propiedades del polímero. Esta es la razón por la que existe la necesidad de modificar la actividad de polimerización de un cierto sistema catalizador sin cambiar su capacidad de producir un polímero con ciertas propiedades.

20 Particularmente, en procesos de polimerización de etileno, cuando el sistema catalizador, de forma diferente del catalizador de polipropileno, habitualmente no comprende compuestos donantes externos para aumentar la estereoespecificidad, el intento de aumentar la actividad implica comúnmente el uso de compuestos hidrocarburos halogenados como potenciador de la actividad.

25 Dicho uso se da a conocer, por ejemplo, en los documentos USP 5.863.995 y EP 703246 A1. Los documentos WO03/010211 y WO04/03783 se refieren específicamente a procesos de polimerización en fase gaseosa que emplean un componente catalizador de Ziegler-Natta, un alquilaluminio y un hidrocarburo halogenado saturado a ciertas relaciones específicas. Según la descripción, el catalizador de Ziegler-Natta no es crítico, mientras que el hidrocarburo halogenado puede seleccionarse entre una lista muy amplia. En los ejemplos de polimerización del documento WO03/010211, se usa cloroformo y se muestran los resultados en las tablas 1-3. Para todos los ensayos de los ejemplos 5-21, que incluyen el uso de otros compuestos polihalogenados, no se da información sobre los resultados, como se confirma por la redacción de la página 18, líneas 9-10, que afirma que el aumento de actividad simplemente "se espera".

30 Otro rasgo importante relacionado con el proceso de polimerización en fase gaseosa es la capacidad del catalizador de mantener una buena estabilidad morfológica, concretamente, de poder resistir las condiciones de polimerización y no fragmentarse en partículas demasiado pequeñas que puedan causar problemas operativos en la planta. Dicha tendencia a romperse se observa particularmente cuando el polímero de etileno para producir tiene un peso molecular relativamente bajo expresado por altos valores del índice de fluidez. Los polímeros de dicho tipo se producen comúnmente en uno de dos o más procesos en cascada para la preparación de polímero de etileno de amplia distribución de peso molecular. Para producir dicho polímero de bajo peso molecular, se usa una mayor concentración de regulador del peso molecular (comúnmente hidrógeno), lo que tiene un efecto depresor sobre la actividad del catalizador. En estas condiciones, el agente potenciador de la polimerización que se use debería interaccionar con los demás componentes del catalizador de tal manera que el sistema catalizador resultante fuera capaz de producir un polímero con mayor rendimiento pero que tuviera la misma densidad aparente, o aumentada, con respecto a la obtenible en ausencia del agente potenciador de la actividad de polimerización.

35 La solicitante ha encontrado sorprendentemente por lo tanto que la combinación de un tipo específico de catalizador y un tipo específico de potenciador de la actividad conducía a un proceso de polimerización de etileno en fase gaseosa mejorado.

40 Es por lo tanto un objeto de la presente invención un sistema catalizador particularmente adecuado para el proceso en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, que comprende (A) un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, halógeno y tiene una porosidad ( $P_F$ ), medida mediante el procedimiento de mercurio y debida a poros con un radio menor o igual a  $1 \mu\text{m}$ , de al menos  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ , (B) un compuesto de alquilaluminio y (C) un monohidrocarburo en que el halógeno está ligado a un átomo de carbono secundario. El halógeno se elige preferiblemente entre cloruro y bromuro.

Son compuestos ejemplares no limitantes de (C) cloruro de isopropilo, cloruro de *sec*-butilo, cloruro de ciclopentilo, cloruro de ciclohexilo y bromuro de isopropilo y bromuro de *sec*-butilo. Entre ellos, se prefieren particularmente cloruro de isopropilo, cloruro de *sec*-butilo, cloruro de ciclopentilo y bromuro de isopropilo.

5 El potenciador de la actividad se usa en cantidades tales como para tener una relación molar (B)/(C) mayor de 3, y preferiblemente en el intervalo de 5-20 y más preferiblemente en el intervalo de 5-13.

10 Preferiblemente, los componentes (A) y (C) se usan en cantidades tales para dar una relación molar entre (C) y los átomos de Ti contenidos en (A) mayor de 2,5, preferiblemente mayor de 3 y más preferiblemente mayor de 3,5. En la polimerización en fase gaseosa, es un intervalo particularmente preferido de 3 a 10 y más preferiblemente mayor de 3,5 a 7.

15 El alquilaluminio puede seleccionarse preferiblemente de compuestos de trialquilaluminio tales como, por ejemplo, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEAL), triisobutilaluminio (TIBA)), tri-*n*-butilaluminio, tri-*n*-hexilaluminio y tri-*n*-octilaluminio. También pueden usarse haluros de alquilaluminio y en particular cloruros de alquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio (DEAC), cloruro de diisobutilaluminio, sesquicloruro de aluminio y cloruro de dimetilaluminio (DMAC). También es posible usar, y en ciertos casos se prefiere, mezclas de trialquilaluminio con haluros de alquilaluminio. Según la presente invención, se prefiere particularmente el uso de mezclas entre TEAL y TIBA a relaciones molares en el intervalo de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,5 a 2,5. Cuando se usan mezclas de alquilaluminio, se usa la cantidad molar total de A1 para determinar la relación de (B)/(C).

20 Preferiblemente, el componente catalizador (A) tiene una porosidad  $P_F$  determinada con el procedimiento de mercurio mayor de  $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$  y más preferiblemente mayor de  $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ , habitualmente en el intervalo de  $0,50$ - $0,80 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La porosidad total  $P_T$  puede estar en el intervalo de  $0,50$ - $1,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ , particularmente en el intervalo de  $0,60$  y  $1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

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

La cantidad de Ti es típicamente mayor de 1,5 %, preferiblemente mayor de 3 %, y más preferiblemente mayor o igual a 3,2 % en peso. Lo más preferiblemente, oscila de 3,5 a 8 % en peso.

35 En un aspecto preferido, el componente catalizador de la invención comprende un compuesto de Ti que tiene al menos un enlace Ti-halógeno soportado sobre un cloruro de magnesio, que es preferiblemente dicloruro de magnesio y más preferiblemente dicloruro de magnesio en forma activa. En el contexto de la presente solicitud, el término cloruro de magnesio significa compuestos de magnesio que tienen al menos un enlace de magnesio-cloruro. Como se menciona anteriormente, el componente catalizador puede contener también grupos diferentes de halógeno, en cualquier caso en cantidades menores de 0,5 mol por cada mol de titanio, y preferiblemente menores de 0,3.

40 En el componente catalizador de la invención, el valor medio de radio de poro, para porosidad debida a poros de hasta  $1 \mu\text{m}$ , está en el intervalo de  $6 \cdot 10^{-8} \text{ m}$  a  $12 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  (600 a 1200 Å).

45 Las partículas de componente sólido (A) tienen una morfología sustancialmente esférica y un diámetro medio comprendido entre 35 y  $150 \mu\text{m}$ , preferiblemente de 40 a  $130 \mu\text{m}$  y más preferiblemente de 50 a  $130 \mu\text{m}$ . Se entienden por partículas que tienen morfología sustancialmente esférica aquellas en las que la relación entre el eje mayor y el eje menor es menor o igual a 1,5, y preferiblemente menor de 1,3.

50 El dicloruro de magnesio en forma activa se caracteriza por espectros de rayos X en que la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del cloruro no activo (distancia de retícula de  $2,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  (2,56 Å)) disminuye en intensidad y se ensancha en tal medida que se fusiona total o parcialmente con la línea de reflexión que cae a la distancia de retícula (d) de  $2,95 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  (2,95 Å). Cuando la fusión es completa, el pico ancho individual generado tiene un máximo de intensidad que está desplazado hacia ángulos menores que los de la línea más intensa.

55 Un procedimiento adecuado para la preparación de los componentes esféricos mencionados anteriormente comprende una primera etapa (a) en la que se hace reaccionar un compuesto  $\text{MgCl}_2 \cdot m(\text{R}^{\text{III}}\text{OH})t\text{H}_2\text{O}$ , en la que  $0,3 \leq m \leq 1,7$ , t es de 0,01 a 0,6 y  $\text{R}^{\text{III}}$  es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene 1-12 átomos de carbono, con dicho compuesto de titanio de fórmula  $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{I}})_n\text{X}_{y-n}$ , en que n, y, X y  $\text{R}^{\text{I}}$  tienen el mismo significado definido anteriormente.

60 En este caso,  $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}^{\text{III}}\text{OH}$  representa un precursor de dihaluro de magnesio. Esta clase de compuestos puede obtenerse generalmente mezclando un alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, operando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto ( $100$ - $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Se inactiva entonces rápidamente la emulsión, causando así la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Se reseñan procedimientos representativos para la preparación de dichos aductos esféricos, por ejemplo,

en los documentos USP 4.469.648, USP 4.399.054 y WO98/44009. Otro procedimiento utilizable para la esferificación es el enfriamiento por pulverización descrito, por ejemplo, en los documentos USP 5.100.849 y 4.829.034. Pueden obtenerse aductos que tienen el contenido de alcohol final deseado usando directamente la cantidad seleccionada de alcohol directamente durante la preparación de aducto. Sin embargo, si se van a obtener aductos con porosidad aumentada, es conveniente preparar en primer lugar aductos con no más de 1,7 mol de alcohol por mol de  $MgCl_2$  y someterlos entonces a un proceso de desalcoholización térmica y/o química. El proceso de desalcoholización térmica se lleva a cabo con flujo de nitrógeno a temperaturas comprendidas entre 50 y 150 °C hasta que el contenido de alcohol se reduce a un valor que oscila de 0,3 a 1,7. Se describe un proceso de este tipo en el documento EP 395083.

Generalmente, estos aductos desalcoholizados se caracterizan también por una porosidad (medida por el procedimiento de mercurio) debida a poros de radios de hasta 0,1  $\mu m$  que oscila de 0,15 a 2,5  $cm^3/g$ , preferiblemente de 0,25 a 1,5  $cm^3/g$ .

En la reacción de la etapa (a), la relación molar Ti/Mg es estequiométrica o mayor, preferiblemente esta relación es mayor de 3. Aún más preferiblemente, se usa un gran exceso de compuesto de titanio. Son compuestos de titanio preferidos los tetraháluros de titanio, en particular  $TiCl_4$ . La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo suspendiendo el aducto en  $TiCl_4$  frío (generalmente 0 °C); se calienta la mezcla hasta 80-140 °C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-8, preferiblemente de 0,5 a 3 horas. El exceso de compuesto de titanio puede separarse a altas temperaturas mediante filtración o sedimentación y sifonación.

Aunque no es estrictamente necesario, el componente catalizador sólido (A) puede comprender también un compuesto donante de electrones (donante interno) seleccionado, por ejemplo, entre éteres, ésteres, aminas y cetonas. En particular, el compuesto donante interno de electrones puede seleccionarse de éteres y ésteres de alquilo, cicloalquilo y arilo de ácidos policarboxílicos, tales como por ejemplo ésteres de ácido acético, ftálico, benzoico y succínico, en particular ftalato de n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-octilo, acetato de etilo y benzoato de etilo.

Son otros compuestos donantes de electrones usados ventajosamente los éteres como tetrahidrofurano y 1,3-diéteres dados a conocer particularmente en los documentos EP 361494, EP361493 y EP728769.

Los componentes (A)-(C) anteriormente mencionados pueden alimentarse separadamente al reactor donde, en las condiciones de polimerización, puede aprovecharse su actividad. Puede ser ventajoso llevar a cabo un precontacto de los componentes anteriores, opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de olefinas, durante un periodo de tiempo que oscila de 0,1 a 120 minutos, preferiblemente en el intervalo de 1 a 60 minutos. El precontacto puede llevarse a cabo en un diluyente líquido a una temperatura que oscila de 0 a 90 °C, preferiblemente en el intervalo de 20 a 70 °C.

El sistema catalizador así formado puede usarse directamente en el proceso de polimerización principal o, como alternativa, puede prepolimerizarse con anterioridad. Se prefiere habitualmente una etapa de prepolimerización cuando el proceso de polimerización principal se lleva a cabo en fase gaseosa. La prepolimerización puede llevarse a cabo con cualquiera de las olefinas  $CH_2=CHR$ , en que R es H o un grupo hidrocarburo  $C_1-C_{10}$ . En particular, se prefiere especialmente prepolimerizar etileno, propileno o mezclas de los mismos con una o más  $\alpha$ -olefinas, conteniendo dichas mezclas hasta un 20 % en moles de  $\alpha$ -olefinas y formando cantidades de polímero de aproximadamente 0,1 g por g de componente sólido hasta aproximadamente 1000 g por g de componente catalizador sólido. La etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo a temperaturas de 0 a 80 °C, preferiblemente de 5 a 70 °C, en fase líquida o gaseosa. La etapa de prepolimerización puede efectuarse en línea como parte de un proceso de polimerización continua o separadamente en un proceso por lotes. Se prefiere particularmente la prepolimerización por lotes del catalizador de la invención con propileno para producir una cantidad de polímero que oscila de 0,5 a 20 g por g de componente catalizador. El componente catalizador prepolimerizado puede someterse también a un tratamiento adicional con un compuesto de titanio antes de usarse en la etapa de polimerización principal. En este caso, se prefiere particularmente el uso de  $TiCl_4$ . La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo suspendiendo el componente catalizador prepolimerizado en el compuesto de Ti líquido opcionalmente mezclado con un diluyente líquido; se calienta la mezcla a 60-120 °C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas.

El proceso en fase gaseosa puede llevarse a cabo con el catalizador de la invención en cualquier tipo de reactor de polimerización, tal como reactores en fase gaseosa agitados o de lecho fluidificado. Además, puede llevarse a cabo también en reactores en fase gaseosa que tienen al menos dos zonas de polimerización interconectadas descritos en los documentos EP-A-782587 y EP-A-1012195 o una combinación de los mismos con un reactor agitado o de lecho fluidificado.

El proceso de la invención puede efectuarse también en dos o más reactores que funcionan en diferentes condiciones y opcionalmente mediante reciclaje, al menos parcial, del polímero que se forma en el segundo reactor al primer reactor. Habitualmente, los dos o más reactores funcionan con diferentes concentraciones de regulador del

peso molecular o a diferentes temperaturas de polimerización o ambas cosas. Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo en dos o más etapas que operan con concentraciones diferentes de regulador del peso molecular.

5 Como ya se ha mencionado, los catalizadores de la presente invención muestran una alta actividad de polimerización en la (co)polimerización de etileno.

10 Además de para los homopolímeros y copolímeros de etileno mencionados anteriormente, los catalizadores de la presente invención son también adecuados para preparar polietilenos de muy baja densidad y densidad ultrabaja (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad menor de  $0,920 \text{ g/cm}^3$  hasta  $0,880 \text{ g/cm}^3$ ) consistentes en copolímeros de etileno con una o más  $\alpha$ -olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, que tienen un contenido molar de unidades derivadas de etileno mayor del 80 %; y copolímeros elastoméricos de etileno y propileno y terpolímeros elastoméricos de etileno y propileno con proporciones menores de un dieno que tienen un contenido en peso de unidades derivadas de etileno de entre aproximadamente 30 y 70 %.

15 Se dan los siguientes ejemplos para describir además la presente invención de manera no limitante.

### CARACTERIZACIÓN

20 Se determinan las propiedades según los siguientes procedimientos:

#### Porosidad y área superficial con nitrógeno:

Se determinan según el procedimiento de B.E.T. (aparato usado SORPTOMATIC 1900 de Carlo Erba).

25 Porosidad y área superficial con mercurio:

Se lleva a cabo la medida usando un "porosímetro de serie 2000" de Carlo Erba.

30 Se determina la porosidad mediante la absorción de mercurio a presión. Para esta determinación, se usa un dilatómetro calibrado (diámetro de 3 mm)  $\text{CD}_3$  (Carlo Erba) conectado a un depósito de mercurio y una bomba de alto vacío ( $1 \cdot 10^{-3}$  kPa). Se dispone una cantidad pesada de muestra en el dilatómetro. Se dispone entonces el aparato a alto vacío ( $<0,013$  kPa) y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. Se conecta entonces el dilatómetro con el depósito de mercurio y se deja fluir lentamente el mercurio dentro de él hasta que alcanza 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 entonces gradualmente la presión de mercurio con nitrógeno hasta  $140 \text{ kg/cm}^2$ . Bajo el efecto de la presión, el mercurio entra en los poros y el nivel baja según la porosidad del material.

40 La porosidad ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), tanto total como la debida a poros de hasta  $1 \mu\text{m}$ , la curva de distribución de poros y el tamaño medio de poro se calculan directamente a partir de la curva de distribución integral de poros, que es función de la reducción de volumen del mercurio y los valores de presión aplicados (todos estos datos se proporcionan y elaboran mediante el ordenador asociado al porosímetro que está equipado con el programa "MILESTONE 200/2.04" de C. Erba.

45 Índice de flujo MIE: norma ASTM-D 1238 condición E

Índice de flujo MIF: norma ASTM-D 1238 condición F

Índice de flujo MIP: norma ASTM D 1238 condición P

Densidad aparente: norma DIN-53194

50 Determinación de Mg, Ti (tot) y Al: Se ha llevado a cabo mediante espectroscopia de emisión de plasma acoplada inductivamente (ICP) en un "I.C.P SPECTROMETER ARL Accuris".

55 Se preparó la muestra pesando analíticamente, en un crisol de platino "Fluxy",  $0,1 \pm 0,03$  g de catalizador y 3 g de mezcla de metaborato/tetraborato de litio 1/1. Se dispone el crisol en una llama Bunsen débil durante la etapa de combustión y, después de la adición de algunas gotas de solución de KI, se inserta en un aparato especial "Claisse Fluxy" para la combustión total. Se recoge el residuo con una solución de  $\text{HNO}_3$  al 5 % v/v y se analiza entonces mediante ICP a la siguiente longitud de onda: Magnesio, 279,08 nm; titanio 368,52 nm; aluminio, 394,40 nm.

Determinación de Cl: Se ha llevado a cabo mediante titulación potenciométrica.

Determinación del grupo OR: Mediante análisis de cromatografía de gases

60 Procedimiento general para el ensayo de polimerización de HDPE

65 Se introdujeron en un autoclave de acero inoxidable de 1,5 l, desgasificado bajo corriente de  $\text{N}_2$  a  $70^\circ\text{C}$ , 500 ml de hexano anhidro, el componente catalizador, 1,8 mol de trietilaluminio (TEA) y la cantidad reseñada de compuesto de hidrocarburo halogenado (C). Se agitó la mezcla, se calentó a  $75^\circ\text{C}$  y después de ello se alimentaron 300 kPa de  $\text{H}_2$  y 700 kPa de etileno. La polimerización duró 2 horas. Se alimentó etileno para mantener la presión constante. Al final, se despresurizó el reactor y se secó el polímero así recuperado a vacío a  $70^\circ\text{C}$ .

**EJEMPLOS 1-10 y ejemplo comparativo 1****Preparación del componente sólido (A)**

5 Se preparó un aducto de cloruro de magnesio y alcohol que contiene aproximadamente 3 mol de alcohol siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 2 del documento USP 4.399.054, pero funcionando a 2.000 rpm en lugar de a 10.000 rpm. Se sometió el aducto a un tratamiento térmico en corriente de nitrógeno en un intervalo de temperatura de 50-150 °C hasta alcanzar un contenido en peso del 25 % de alcohol.

10 Se introdujo 1 l de  $TiCl_4$  a 0 °C en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 2 l purgado con nitrógeno. Se añadieron entonces con agitación a la misma temperatura 70 g de un aducto esférico de  $MgCl_2/EtOH$  que contenía un 25 % en peso de etanol y preparado como se describe anteriormente. Se elevó la temperatura a 140 °C en 2 h y se mantuvo durante 60 min. Se suspendió entonces la agitación, se dejó sedimentar el producto sólido y se eliminó por sifonado el líquido sobrenadante. Se lavó entonces el residuo sólido una vez con heptano a 80 °C y 5 veces con hexano a 25 °C, se secó a vacío a 30 °C y se analizó.

15 Se usó el componente catalizador sólido (A) así obtenido en la polimerización de etileno según el procedimiento general usando el tipo y cantidad de compuesto (C) reseñado en la tabla 1 junto con los resultados de la polimerización.

**Ejemplos 11-19 y ejemplo comparativo 2**

20 Se usó el componente catalizador (A) preparado como se describe en el ejemplo 1 en la polimerización de etileno, que se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización general, con la diferencia que la presión de etileno era de 300 kPa y la presión de hidrógeno era de 900 kPa. Las demás condiciones específicas y resultados se reseñan en la tabla 2.

**Ejemplos 20-22 y ejemplo comparativo 3**

25 Se introdujeron 351,5 cm<sup>3</sup> de hexano a 20 °C en un reactor de vidrio de 260 cm<sup>3</sup> dotado de agitador, y con agitación, 7 g del componente catalizador preparado como se describe en el ejemplo 1. Manteniendo constante la temperatura interna, se introdujeron lentamente 5,6 cm<sup>3</sup> de tri-n-octilaluminio (TNOA) en hexano (aproximadamente 370 g/l) en el reactor y se llevó la temperatura a 10 °C. Después de 10 minutos de agitación, se introdujeron cuidadosamente 10 g de propileno en el reactor a la misma temperatura durante un tiempo de 4 horas. Se monitorizó el consumo de propileno en el reactor y se suspendió la polimerización cuando se consideró alcanzada una conversión teórica de 1 g de polímero por g de catalizador. Se filtró entonces todo el contenido y se lavó tres veces con hexano a una temperatura de 20 °C (50 g/l). Después de secar, se analizó el catalizador prepolimerizado (A) y se encontró que contenía 1,1 g de polipropileno por g de catalizador y 2,6 % en peso de átomos de titanio.

30 Se empleó el componente catalizador sólido (A) prepolimerizado así obtenido en la polimerización de etileno según el siguiente procedimiento. Las demás condiciones específicas y resultados se reseñan en la tabla 3.

35 Se usó un reactor de lecho fluidificado de acero inoxidable con un diámetro interno de 200 mm equipado con sistema de circulación de gas, ciclón, intercambiador de calor, sistemas de control de temperatura y presión, tuberías de alimentación para etileno, propano e hidrógeno. Se purificó el reactor en fase gaseosa aclarando con nitrógeno a 120 °C durante 12 horas. Se puso entonces a presión el reactor con propano y se calentó hasta 75 °C. Se estableció entonces la siguiente composición gaseosa: 1360 kPa de propano, 190 kPa de etileno y 950 kPa de hidrógeno. Se dosificaron entonces un catalizador prepolimerizado (1 g/h), una cantidad listada de TIBA/TEA (una mezcla de relación molar 2:1) por catalizador en la tabla 3 y una cantidad listada de CPCL por átomo de Ti en la tabla 3 de modo continuo con propano como diluyente mediante un recipiente de precontacto agitado al reactor. El tiempo de residencia en el recipiente de precontacto era de 60 minutos. Cuando se alcanzó el estado estacionario en el reactor, el reactor descargó 5 kg/h de polietileno. Se controló que la retención en el reactor fuera de 15 kg, dando una residencia de 3 horas en el reactor. Se seca el polímero descargado de modo continuo aclarando con nitrógeno. Se reseñan los resultados en la Tabla 3.

TABLA 1

EJ.	Comp. C	AlR <sub>3</sub> /Hal (relación molar)	Actividad (g/g)	BD (g/l)	MIE
1	Cloruro de propilo	10	20400	221	0,74
2	Cloruro de isopropilo	"	32000	190	0,50
3	Cloruro de butilo	"	17200	199	0,56
4	Cloruro de sec-butilo	"	30000	215	0,91
5	Cloruro de ciclopentilo	"	30400	239	0,46
6	Cloruro de ciclohexilo	"	21900	202	0,69
7	1,2-Dicloroetano	"	19100	218	0,59
8	1,6-Diclorohexano	"	22400	241	0,94
9	Bromopropano	"	24400	225	0,74
10	Bromuro de isopropilo	"	30200	208	0,86
Comp. 1	-	"	14400	231	0,55

5

TABLA 2

EJ.	Comp. C	AlR <sub>3</sub> /Hal (relación molar)	(C)/Ti	Actividad (g/g)	BD (g/l)	MIE
11	Cloruro de ciclopentilo	20	33	5400	280	51,8
12	"	10	66	7100	260	36,6
13	"	7,5	99	7640	252	39,7
14	"	5	132	5600	258	37,9
15	Cloruro de isopropilo	10	66	5740	276	42,2
16	Cloruro de sec-butilo	10	66	5900	272	39,9
17	Cloruro de <i>terc</i> -butilo	10	66	5650	244	7,7
18	Cloruro de ciclohexilo	10	66	5200	274	35
19	1,2-Dicloroetano	10	66	6900	259	40,4
Comp. 2	-			3170	239	36,2

TABLA 3

EJ.	Comp. C	AlR <sub>3</sub> /Hal (relación molar)	Al/Ctz g/g	(C)/Ti	Actividad (g/g)	BD (g/l)	MIE
20	CpCl	7,3	2,5	3,2	4400	458	206
21	"	7,3	2	3,0	4450	459	203
22	"	6,7	2,5	4,4	5650	474	192
Comp. 3	-	-	2		2300	387	241

10

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Sistema catalizador para un proceso en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, que comprende (A) un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, halógeno y que tiene una porosidad ( $P_F$ ), medida mediante el procedimiento de mercurio y debida a poros de radios menores o iguales a  $1 \mu\text{m}$ , de al menos  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; (B) un compuesto de alquilaluminio y (C) un hidrocarburo monohalogenado en que el halógeno está ligado a un átomo de carbono secundario.
- 10 2. El catalizador según la reivindicación 1, en el que en el compuesto (C) el halógeno se elige entre cloruro y bromuro.
3. El catalizador según la reivindicación 1, en que el compuesto (C) se selecciona del grupo consistente en cloruro de isopropilo, cloruro de sec-butilo, cloruro de ciclopentilo, bromuro de isopropilo y cloruro de ciclohexilo.
- 15 4. El catalizador según la reivindicación 1, en que el componente catalizador (A) tiene una porosidad  $P_F$  determinada con el procedimiento de mercurio mayor de  $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$ .
- 20 5. El catalizador según la reivindicación 1, en que las partículas del componente catalizador (A) tienen un diámetro medio comprendido entre  $40$  y  $130 \mu\text{m}$ .
6. El sistema catalizador según la reivindicación 1, en que el compuesto (C) se usa en cantidades tales como para tener una relación molar de (B)/(C) mayor de 3.
- 25 7. El sistema catalizador según la reivindicación 1, en que los componentes (A) y (C) se usan en cantidades tales para dar una relación molar entre (C) y los átomos de Ti contenidos en (A) mayor de 2,5.
8. El sistema catalizador según la reivindicación 1, en que el alquilaluminio (B) se selecciona de compuestos de trialquilaluminio.
- 30 9. El sistema catalizador según la reivindicación 8, en que se usan mezclas entre trietilaluminio y triisobutilaluminio a relaciones molares que oscilan de 0,1 a 10 como compuesto (B).
10. Un proceso para la (co)polimerización en fase gaseosa de etileno llevada a cabo en presencia del sistema catalizador de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.