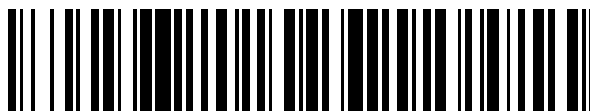


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 456**

51 Int. Cl.:

C08F 4/646 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2009 E 09761677 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015 EP 2285839**

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

30 Prioridad:

13.06.2008 EP 08158231

18.06.2008 US 132344 P

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

28.10.2015

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
VIA SOPERGA 14/A
20127 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**GUNDERT, FRIEDHELM;
SCHNEIDER, MARTIN y
MORINI, GIAMPIERO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 549 456 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 catalítico para la polimerización de olefinas

5 La presente invención se refiere a un proceso para la polimerización de etileno y sus mezclas con olefinas $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, donde R es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo, que tiene 1-12 átomos de carbono, en presencia de un componente catalizador sólido, que comprende Ti, Mg, halógeno, obtenido a partir de un procedimiento específico; un compuesto de aluminio alquilo y ciertos compuestos de halogenuros de alquilo específicos, utilizados en una cantidad específica.

10 La actividad de polimerización es un factor muy importante en cualquier proceso de polimerización. Para un sistema catalizador determinado, puede depender de las condiciones de polimerización, como la temperatura, presión y concentración de regulador de peso molecular. Sin embargo, una vez establecidas las condiciones de polimerización, la actividad depende estrictamente del sistema catalizador y cuando la actividad no es satisfactoria, se debe aumentar la cantidad de catalizador enviado al reactor o su tiempo de residencia. En todo caso, es claro que la solución anterior afecta la operatividad de la planta desde el punto de vista económico, ya que el aumento del catalizador enviado implica un aumento del costo por unidad de polímero producido, mientras que el aumento del tiempo de residencia implica una menor productividad de la planta.

15 En función de la mencionada importancia, siempre existe la necesidad de incrementar la actividad del catalizador. El catalizador Ziegler-Natta generalmente se obtiene mediante la reacción de un compuesto de aluminio alquilo con un componente catalizador sólido, que comprende un haluro de magnesio y un compuesto de titanio, que contiene al menos un enlace Ti-halógeno. Como el componente catalizador es responsable tanto de la actividad como de las propiedades del polímero, una vez que el sistema catalizador ha sido elegido para la producción industrial, se cambia por uno diferente con mayor actividad solo si el nuevo mantiene básicamente inalteradas las propiedades del polímero. Esta es la razón por la que es necesario modificar la actividad del catalizador de un determinado sistema catalizador, sin cambiar su capacidad de producir un polímero con ciertas propiedades.

20 En particular, en los procesos de polimerización de etileno, donde el sistema catalizador normalmente no comprende compuestos donantes externos para aumentar la estereoespecificidad, el intento de aumentar la actividad, por lo general, se refiere al uso de compuestos de hidrocarburos halogenados como potenciadores de la actividad. Dicho uso se describe, por ejemplo, en USP 5,863,995 y EP 703246 A1. La solicitud de patente de Corea KR2007-059621 se refiere a un proceso para la polimerización de olefinas mediante el uso de un sistema catalizador de actividad mejorado, que comprende un catalizador a base de magnesio, un compuesto de aluminio alquilo y un compuesto halogenado aromático o alifático cíclico. Dicho documento describe las ventajas útiles que se derivan de la combinación de compuestos halogenados cíclicos con componentes catalizadores sólidos, que se obtienen a partir de la reacción de MgCl_2 , alcohol y un compuesto de titanio. No menciona ni sugiere el uso de diferentes compuestos halogenados en combinación con componentes catalíticos preparados por diferentes rutas químicas.

30 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso para la polimerización de etileno en presencia de un sistema catalizador, que comprende (A) un componente catalizador obtenido a partir de la reacción de un compuesto $\text{Mg}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)$, donde R_1 y R_2 son idénticos o diferentes y son cada uno un radical alquilo, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, con un compuesto de metal de transición tetravalente, que tiene al menos un enlace metal-halógeno, utilizado en cantidades tales que la relación molar metal/Mg es de 0,05 a 10; (B) un compuesto de aluminio alquilo y (C) un compuesto de alquilo halogenado lineal o ramificado.

35 Preferiblemente, el compuesto (C) tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono y especialmente de 2 a 6 átomos de carbono. El halógeno es preferiblemente cloro, y el uso de compuestos (C) con uno o dos átomos de halógeno constituye una realización preferida. Preferiblemente, el átomo de halógeno está ligado a un átomo de carbono secundario.

40 Los compuestos (C) ejemplares no limitantes incluyen cloroetano cloruro de propilo, i-cloruro de propilo, butilo, s-butilo, t-butilo, cloruro de pentilo, cloruro de i-pentilo, i-propilo bromuro de 1,2-dicloroetano, 1,6-diclorohexano, 1-bromopropano y 2-bromopropano, propilo, butilbromuro, s-butilbromuro, t-butilbromuro, i-butilbromuro i-pentilbromuro, t-pentilbromuro. Entre ellos, se prefieren particularmente cloruro de etilo 2-clorobutano, 1-clorohexano y t-Bu-Cl.

45 El aluminio alquilo se puede seleccionar preferiblemente de los compuestos de trialkilaluminio, como trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEAL), triisobutilaluminio (TIBA)), tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También se pueden utilizar haluros de aluminio alquilo y, en particular, cloruros de alquilaluminio, como cloruro de dietilaluminio (DEAC), cloruro de diisobutilaluminio, dicloruro de etilaluminio (EADC) Al-sesquicloruro y cloruro de dimetilaluminio (DMAC). También es posible, y en ciertos casos preferible, utilizar mezclas de trialkilaluminio con haluros de alquilaluminio, como TEAL/DEAC, TEA/EADC, TIBA/DEAC. También es posible, y en ciertos casos preferible, utilizar el producto de reacción de un hidruro de trialkilaluminio o dialkylaluminio con

isopreno, conocido como isoprenilaluminio. Cuando se usan mezclas de alquilos de aluminio, se usa la cantidad molar total de Al para determinar la relación (B)/(C).

En la preparación del componente catalizador (A), R_1 y R_2 son preferiblemente grupos alquilo, que tienen de 2 a 10 átomos de carbono o un radical $-(CH_2)_nOR_3$, donde R_3 es un radical alquilo C_1-C_4 y n es un número entero de 2 a 6. Preferiblemente, R_1 y R_2 son radical alquilo C_1-C_2 . Los ejemplos de dichos alcóxidos de magnesio incluyen dimetóxido de magnesio, dietóxido de magnesio, magnesio di-*i*-propóxido, magnesio di-*n*-propóxido, magnesio di-*n*-butóxido, etóxido de metóxido de magnesio, etóxido de magnesio *n*-propóxido, magnesio di(2-metil-1-pentóxido), magnesio di(2-metil-1-hexóxido de magnesio di(2-metil-1-heptóxido), magnesio di(2-etil-1-pentóxido), magnesio di(2-etil-1-hexóxido), magnesio di(2-etil-1-heptóxido), magnesio di(2-propil-1-heptóxido), magnesio di(2-metoxi-1-etóxido), magnesio di(3-metoxi-1-propóxido), magnesio di(4-metoxi-1-butóxido de potasio), magnesio di(6-metoxi-1-hexóxido), magnesio di(2-etoxi-1-etóxido), magnesio di(3-etoxi-1-propóxido), magnesio di(4-etoxi-1-butóxido de potasio), magnesio di(6-etoxi-1-hexóxido), dipentóxido de magnesio, dihexaóxido de magnesio. Se da preferencia a la utilización de los alcóxidos de magnesio simples, como dietóxido de magnesio, di-*n*-propóxido de magnesio y di-*n*-butóxido de magnesio. El alcóxido de magnesio se utiliza como una suspensión o como una gel de dispersión. El alcoholato de magnesio se emplea en su forma pura.

En general, el $Mg(OC_2H_5)_2$ comercialmente disponible tiene un diámetro medio de partícula que va desde 200 a 1.200 μm , preferiblemente de aproximadamente 500 μm .

Preferiblemente, antes de la reacción con el haluro de metal de transición el alcoholato de magnesio se suspende en un hidrocarburo saturado inerte. Con la finalidad de reducir el tamaño de partículas del alcoholato de magnesio, la suspensión puede someterse a condiciones de tensión de corte elevada por medio de un dispersor de alta velocidad (por ejemplo, Ultra-Turrax o Dispax, IKA-Maschinenbau Janke y Kunkel GmbH), que trabaja en una atmósfera inerte (Ar o N_2). Preferiblemente, la tensión de corte se aplica hasta que se obtiene una dispersión tipo gel. Esta dispersión difiere de una suspensión estándar en que es sustancialmente más viscosa que la suspensión y se asemeja a un gel. En comparación con el alcoholato de magnesio en suspensión, el alcoholato de magnesio dispersado se sedimenta mucho más lentamente y en un grado mucho menor. El alcóxido de magnesio se hace reaccionar, en primer lugar, con el compuesto de metal de transición tetravalente de fórmula (II)



donde M es titanio, zirconio o hafnio, preferiblemente titanio o zirconio, R_4 es un radical alquilo, que tiene de 1 a 9, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono y X es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, y m es de 1 a 4, preferiblemente de 2 a 4.

Entre los ejemplos, se puede mencionar: $TiCl_4$, $TiCl_3(OC_2H_5)_2$, $TiCl_2(OC_2H_5)_3$, $TiCl(OC_2H_5)_4$, $TiCl_3(OC_3H_7)_2$, $TiCl_2(OC_3H_7)_3$, $TiCl(OC_3H_7)_4$, $TiCl_3(OC_4H_9)_2$, $TiCl_2(OC_4H_9)_3$, $TiCl(OC_4H_9)_4$, $TiCl_3(OC_6H_{13})_2$, $TiCl_2(OC_6H_{13})_3$, $TiCl(OC_6H_{13})_4$, $ZrCl_4$, se otorga preferencia al uso de $TiCl_4$ o $ZrCl_4$. Se otorga particular preferencia a $TiCl_4$.

La reacción del alcóxido de magnesio con los compuestos de metales de transición tetravalentes se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 140°C, preferiblemente de 60 a 90°C, durante un período de 1 a 20 horas. Los medios de suspensión inertes adecuados para las reacciones mencionadas anteriormente incluyen hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, como butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, isooctano y también hidrocarburos aromáticos, como benceno y xileno. También se puede usar éter de petróleo y las fracciones de combustible diésel hidrogenado que se han tratado cuidadosamente para eliminar el oxígeno, los compuestos de azufre y la humedad.

El alcóxido de magnesio y el compuesto de metal de transición tetravalente se pueden hacer reaccionar en una relación molar de metal/Mg, que oscila entre 0,05 y 10, preferiblemente entre 0,2 y 4. La reacción se lleva a cabo en suspensión, bajo agitación, a una temperatura que oscila entre 60 y 200°C, preferiblemente entre 70 y 140°C, o de 0,1 a 10 horas, preferiblemente de 0,5 a 7 horas. Después de la reacción, los lavados de hidrocarburos pueden ser llevados a cabo hasta que el líquido madre sobrenadante tenga concentraciones de Cl y Ti (Zr/Hf) de menos de 10 mmol/l.

Ya sea antes o después del lavado, la mezcla de reacción, que contiene el producto de la reacción entre el alcoholato de magnesio y el compuesto de metal de transición puede sujetarse a un tratamiento térmico a una temperatura, que oscila entre 80°C y 160°C, preferiblemente entre 100°C y 140°C, por un período de tiempo de 0,1 a 100 horas, preferiblemente de 0,5 a 70 horas. Al final del proceso de preparación, el tamaño de una partícula del componente catalizador (A) varía preferiblemente entre 5 y 30 μm .

Como componente catalizador B, se utiliza un trialkilaluminio, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el radical alquilo, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, triisohexilaluminio. Se otorga preferencia al triisobutilaluminio y trietilaluminio.

El componente (C) es precontactado con los dos componentes (A) y (B) inmediatamente antes de la polimerización a una temperatura, que oscila entre 0°C y 150°C, preferiblemente entre 20°C y 100°C. El componente (C) se utiliza en

cantidad suficiente como para obtener una relación molar (C)/M, que oscila entre 0,2 y 5, preferiblemente entre 0,2 y 4.

5 Los sistemas catalizadores de la invención son particularmente adecuados para el proceso de polimerización en fase líquida. De hecho, el reducido tamaño promedio de partícula del componente (A), menor que 30 μm , preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 μm , es particularmente adecuado para la polimerización en suspensión en un medio inerte, que puede llevarse a cabo a través de un reactor de tanque agitado o en reactores de bucle. En una realización preferida, el proceso de polimerización se lleva a cabo en dos o más reactores de bucle en cascada o reactores de tanque agitado, que producen polímeros con diferente peso molecular y/o diferente composición en cada reactor. Además de los homo y copolímeros de etileno mencionados anteriormente, los catalizadores de la presente invención también son adecuados para la preparación de polietilenos de muy baja densidad y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad inferior a 0,920 g/cm^3 , hasta 0,880 g/cm^3), que consisten en copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, que contienen de 3 a 12 átomos de carbono y presentan un contenido molar de unidades derivadas de etileno mayor que el 80%; 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 el 30 y el 70%.

Los siguientes ejemplos no limitantes se incluyen con la finalidad de proporcionar una mayor descripción de la presente invención.

20 EJEMPLOS

Los resultados para la composición elemental de los catalizadores descritos en los ejemplos se obtuvieron a partir de los siguientes métodos analíticos:

25 Ti: fotométricamente a través del complejo de peróxido

Mg, Cl: por titulación mediante técnicas estándar

30 Ejemplo 1

a) Preparación del componente catalizador A:

35 Se trató una suspensión de 4,5 kg (39mol) de Mg (OC_2H_5)₂ comercialmente disponible en 20 dm^3 de combustible diésel, con un intervalo de ebullición 140-170°C (fracción de petróleo hidrogenado), en un dispersor de alta velocidad (Krupp Suprator™ tipo S200) a 60°C durante un período de 16 horas, lo que dio lugar a la formación de una dispersión de tipo gel. Esta dispersión de Mg (OC_2H_5)₂ se transfirió a un reactor de 130 dm^3 , equipado con un agitador impulsor y deflectores, que ya contenía 29 dm^3 de combustible diésel. Después de enjuagar con 5 dm^3 de combustible diésel, se agregaron 18,7 kg (98 mol) de TiCl_4 a 85°C durante un período de 5 horas, a una velocidad de agitación de 100 rpm. Después de un tiempo posterior a la reacción de 0,5 horas, la mezcla se calentó a T = 120°C durante 1 hora. A continuación, se añadieron 40 dm^3 de combustible diésel, con un intervalo de ebullición de 140-170°C (fracción de petróleo hidrogenado) y la mezcla se enfrió a T = 75°C. Después de que el sólido se sedimentó, la fase líquida sobrenadante (líquido madre) decantó a un volumen residual de 50 dm^3 . Luego se introdujeron 55 dm^3 de combustible diésel fresco (fracción de petróleo hidrogenado, que tiene un intervalo de ebullición de 140-170°C). Después de un tiempo de agitación de 20 minutos y un período de sedimentación de ca. 45 minutos, el líquido sobrenadante se decantó de nuevo a un volumen residual de 50 dm^3 . Este procedimiento de lavado se repitió hasta que la concentración de titanio del líquido madre fue menor que 10 mmol/dm^3 .

50 La suspensión se enfrió a temperatura ambiente. La concentración de titanio era de 47 mmol/dm^3 y la relación molar del sólido (= componente catalizador A) fue:

Mg: Ti: Cl \approx 1: 0,11: 2,23.

55 b) Polimerización de etileno en suspensión:

Los experimentos de polimerización se llevaron a cabo de manera discontinua en un reactor de 200 dm^3 . Este reactor se equipó con un agitador impulsor y deflectores. Se midió la temperatura en el reactor y se mantuvo constante automáticamente. La temperatura de polimerización fue de 85 \pm 1°C. La reacción de polimerización se llevó a cabo en la siguiente forma:

60 Se colocaron 100 dm^3 de combustible diésel (fracción de petróleo hidrogenado con un intervalo de ebullición de 140-170°C) en el reactor cubierto con N_2 y se calentaron a 85°C. Bajo un manto de gas inerte (N_2), se añadieron 50 mmol de trietilaluminio diluido a 200 cm^3 con combustible diésel como cocatalizador (componente catalizador B). A una cantidad del componente catalizador A preparado como se describe en a), correspondiente a 2,0 mmol de titanio, se agregaron 0,065 g (0,70 mmol) de cloruro de n-butilo como componente C. Después de la dilución con

combustible diésel a 200 cm^3 , esta mezcla del componente A y C se introdujo en el reactor. La relación molar del componente B/Ti y el componente C/Ti era, por lo tanto, 25:1 y 0,35, respectivamente.

5 El reactor se presurizó una cantidad de veces con H_2 (hidrógeno) a 8 bar y se despresurizó nuevamente para eliminar el nitrógeno completamente del reactor (el procedimiento se monitoreó mediante la medición de la concentración de H_2 en el espacio de gas del reactor, que finalmente indicó un 95% en volumen). La polimerización se inició mediante la apertura de la entrada de etileno. Se introdujo etileno en una cantidad de 8,0 kg/h durante todo el tiempo de polimerización, con un aumento gradual de la presión en el reactor. La concentración de hidrógeno en el espacio de gas del reactor se midió continuamente y la proporción en volumen se mantuvo constante mediante la introducción de cantidades apropiadas de hidrógeno (% en volumen de H_2 alrededor de 55).

10 La polimerización se detuvo después de 225 minutos (total de 30 kg de gas de etileno enviado). Para la cuantificación de la productividad del catalizador se determina el kilometraje específico, como se indica a continuación:

15
$$\text{Kilometraje específico} = \text{kg de polietileno} / (\text{catalizador g} * \text{bar}_{\text{etileno}} * \text{tiempo de polimerización en horas})$$

Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

20 Ejemplo 2

El ejemplo 2 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 0,216 g (2,34 mmol) de cloruro de n-butilo como componente C.

25 En la polimerización, la relación molar componente B/Ti y componente C/Ti fue de 25:1 y 1,17, respectivamente. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

30 El ejemplo 3 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 0,065 g (0,54 mmol) de cloruro de n-hexilo como componente C.

En la polimerización, la relación molar componente B/Ti y componente C/Ti fue de 25:1 y 0,27, respectivamente. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

35 Ejemplo comparativo 1

40 El ejemplo 3 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 1, con la excepción de que no se añadió el componente C. En la polimerización, la relación molar componente B/Ti fue de 25:1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

a) Preparación del componente catalizador A:

45 En un reactor de 130 dm^3 , equipado con un agitador impulsor y deflectores, se suspendieron 4,5 kg (39 mol) de $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ comercialmente disponible en 59 dm^3 de combustible diésel, que tiene un intervalo de ebullición de 140-170°C (fracción de petróleo hidrogenado). A continuación, se añadieron 18,7 kg (98 moles) de TiCl_4 a 85°C durante un período de 5 horas a una velocidad de agitación de 120 rpm. Después de un tiempo posterior a la reacción de 0,5 horas, la mezcla se calentó a $T = 120^\circ\text{C}$ durante 1 hora. A continuación, se añadieron 40 dm^3 de combustible diésel, con un intervalo de ebullición de 140-170°C (fracción de petróleo hidrogenado) y la mezcla se enfrió a $T = 75^\circ\text{C}$.

50 Después de que el sólido se sedimentó, la fase líquida sobrenadante (líquido madre) decantó a un volumen residual de 50 dm^3 . Luego, se introdujeron 55 dm^3 de combustible diésel fresco (fracción de petróleo hidrogenado, que tiene un intervalo de ebullición 140-170°C). Después de un tiempo de agitación de 20 minutos y un período de sedimentación de ca. 45 minutos, el líquido sobrenadante se decantó de nuevo a un volumen residual de 50 dm^3 .

55 Este procedimiento de lavado se repitió hasta que la concentración de titanio del líquido madre fue menor que 10 mmol/dm^3 .

La suspensión se enfrió a temperatura ambiente. La concentración de titanio era de 53 mmol/dm^3 y la relación molar del sólido (componente catalizador A) fue:

60
$$\text{Mg: Ti: Cl} \approx 1: 0,105: 2,18.$$

b) Polimerización de etileno en suspensión:

Se realizó la polimerización de etileno del componente catalizador A como se describe en el ejemplo 1), con la excepción de que se añadieron 0,063 g (0,68 mmol) de cloruro de sec-butilo como componente C. En la polimerización, la relación molar de componente B/Ti y componente C/Ti fue de 25:1 y 0,34, respectivamente. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

5

Ejemplo 5

El ejemplo 5 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 4, con la excepción de que se añadieron 0,063g (0,68 mmol) de cloruro de terc-butilo como componente C.

10 En la polimerización, la relación molar componente B/Ti y componente C/Ti fue de 25:1 y 0,34, respectivamente. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

15 El ejemplo comparativo 2 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 4, con la excepción de que no se añadió el componente C. En la polimerización, la relación molar componente B/Ti fue de 25:1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

20

a) Preactivación del componente catalizador A:

La preactivación del componente catalizador A como se describe en el ejemplo 1a se llevó a cabo con trietilaluminio (TEA). La relación molar Al/Ti fue 0,85:1. La reacción se realizó a 60°C durante un período de tiempo de 2 horas.

25

b) Polimerización de etileno en suspensión:

Se realizó la polimerización de etileno del componente catalizador preactivado A como se describe en el ejemplo 1) con cloruro de n-butilo como componente C.

30

En la polimerización, la relación molar componente B/Ti y componente C/Ti fue de 25:1 y 0,34, respectivamente. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

35

El ejemplo 7 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 6), con la excepción de que se añadieron 0,053g (0,57 mmol) de cloruro de sec-butilo como componente C. En la polimerización, la relación molar de componente B/Ti y componente C/Ti fue de 25:1 y 0,29, respectivamente. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

40

Ejemplo 8

El ejemplo 8 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 6, con la excepción de que se añadieron 0,132g (1,43 mmol) de cloruro de sec-butilo como componente C.

45 En la polimerización, la relación molar componente B/Ti y componente C/Ti fue de 25:1 y 0,71, respectivamente. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9

50 El ejemplo 9 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 6), con la excepción de que se añadieron 0,198 g (2,14 mmol) de cloruro de sec-butilo como componente C. En la polimerización, la relación molar de componente B/Ti y componente C/Ti fue de 25:1 y 1,07, respectivamente. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 10

El ejemplo 10 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 6), con la excepción de que se añadieron 0,396 g (4,28 mmol) de cloruro de sec-butilo como componente C. En la polimerización, la relación molar de componente B/Ti y componente C/Ti fue de 25:1 y 2,14, respectivamente. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

60

Ejemplo 11

El ejemplo 11 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 6), con la excepción de que se añadieron 0,396 g (4,28 mmol) de cloruro de terc-butilo como componente C. En la polimerización, la relación molar

65

de componente B/Ti y componente C/Ti fue de 25:1 y 2,14, respectivamente. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

5 El ejemplo comparativo 3 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 6, con la excepción de que no se añadió el componente C. En la polimerización, la relación molar componente B/Ti fue de 25:1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

10 Ejemplo 12 (no de conformidad con la presente invención)

a) Preparación del componente catalizador preactivado A:

15 En un reactor de 130 dm³ equipado con un agitador impulsor y deflectores se suspendieron 4,5 kg (39 mol) de Mg(OC₂H₅)₂ comercialmente disponible en 59 dm³ de combustible diésel que tiene un intervalo de ebullición de 140-170°C (fracción de petróleo hidrogenado). A continuación se añadieron 18,7 kg (98 mol) de TiCl₄ a 85°C durante un período de 5 horas a una velocidad de agitación de 80 rpm. Después de un tiempo posterior a la reacción de 0,5 horas, la mezcla se calentó a T = 120°C durante 1 hora. A continuación, se añadieron 40 dm³ de combustible diésel, con un intervalo de ebullición de 140-170°C (fracción de petróleo hidrogenado) y la mezcla se enfrió a T = 75°C. Después de que el sólido se sedimentó, la fase líquida sobrenadante (líquido madre) decantó a un volumen residual de 50 dm³. Luego, se introdujeron 55 dm³ de combustible diésel fresco (fracción de petróleo hidrogenado, que tiene un intervalo de ebullición 140-170°C). Después de un tiempo de agitación de 20 minutos y un período de sedimentación de ca. 45 minutos, el líquido sobrenadante se decantó de nuevo a un volumen residual de 50 dm³. Este procedimiento de lavado se repitió hasta que la concentración de titanio del líquido fue menor que 10 mmol/dm³. La suspensión se enfrió a temperatura ambiente. La relación molar del sólido (componente catalizador A) fue:

$$\text{Mg: Ti: Cl} \approx 1: 0,086: 2,26.$$

30 La suspensión se diluyó en combustible diésel a una concentración de titanio de 25 mmol/dm³ y, posteriormente, 53 dm³ de esta suspensión del componente catalizador A se preactivaron con 1126 mmol de TEA (2,0 dm³ de 10p-% de la solución en hexano) a 60°C para un periodo de tiempo de 2 horas. La relación molar Al/Ti fue 0,85:1. Mediante la decantación de 33 dm³ de combustible diésel, la suspensión del componente catalizador preactivado A se concentró a una concentración de titanio de 48 mmol/dm³.

35 Después del muestreo de 1 dm³ para el experimento comparativo, se añadieron 139 g (1,5 mol) de cloruro de sec-butilo como componente C, lo que lleva a una relación molar de componente C/Ti 1,4. Luego, se tomó nuevamente una muestra de 1 dm³. Después de un tiempo de maduración de 4 días, se llevó a cabo la polimerización de esta muestra, como se describe en el ejemplo 1), pero sin añadir un componente C.

Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 2.

40 Ejemplo 13 (no de conformidad con la presente invención)

45 A la mezcla de la suspensión del catalizador del componente A y el componente C descrito en el ejemplo 12 se añadieron 260 g (2,8 mol) adicionales de cloruro de sec-butilo como componente C, lo que lleva a una relación molar total de componente C/Ti = 4,4. Luego, se tomó nuevamente una muestra de 1 dm³. Después de un tiempo de maduración de 4 días, se llevó a cabo la polimerización de esta muestra, como se describe en el ejemplo 1), pero sin añadir un componente C. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 14 (no de conformidad con la presente invención)

5 A la mezcla de la suspensión del catalizador del componente A y el componente C descrito en el ejemplo 13 se añadieron 121 g (1,3 mol) adicionales de cloruro de sec-butilo como componente C, lo que lleva a una relación molar total de componente C/Ti = 5,5. Luego, se tomó nuevamente una muestra de 1 dm³. Después de un tiempo de maduración de 5 y 12 días, respectivamente, se realizaron las polimerizaciones como se describe en el ejemplo 1), pero sin añadir un componente C. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 15 (no de conformidad con la presente invención)

10 A la mezcla de la suspensión del catalizador del componente A y el componente C descrito en el ejemplo 14 se añadieron 115 g (1,2 mol) adicionales de cloruro de sec-butilo como componente C, lo que lleva a una relación molar total de componente C/Ti = 7,7. Luego, se tomó nuevamente una muestra de 1 dm³. Después de un tiempo de maduración de 6 y 28 días, respectivamente, se realizaron las polimerizaciones, como se describe en el ejemplo 1), pero sin añadir un componente C. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 16 (no de conformidad con la presente invención)

20 A la mezcla de la suspensión del catalizador del componente A y el componente C descrito en el ejemplo 15 se añadieron 109 g (1,1 mol) adicionales de cloruro de sec-butilo como componente C, lo que lleva a una relación molar total de componente C/Ti = 9,7. Luego, se tomó nuevamente una muestra de 1 dm³. Después de un tiempo de maduración de 6 y 28 días, respectivamente, se realizaron las polimerizaciones, como se describe en el ejemplo 1), pero sin añadir un componente C. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 4

25 La polimerización de muestra comparativa como se describe en el Ejemplo 12 se lleva a cabo como se describe en el ejemplo 1, sin añadir el componente C. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 2.

30 Tabla 1:

Ejemplo	Comp. C	masa C	mol C	Relación C/Ti	Recorrido en millas específico
		[g]	[mmol]	[mol/mol]	[kgPE/(gcat* barC2*h)]
Ej.1	cloruro de n-butilo	0,065	0,70	0,35	2,04
Ej.2	cloruro de n-butilo	0,216	2,34	1,17	2,10
Ej.3	cloruro de n-hexilo	0,065	0,54	0,27	1,85
Comp.1	-	-	-	-	1,67
Ej.4	cloruro de sec-butilo	0,063	0,68	0,34	2,76
Ej.5	cloruro de terc-butilo	0,063	0,68	0,34	2,10
Comp.2	-	-	-	-	1,79
Ej.6	cloruro de n-butilo	0,065	0,70	0,35	2,13
Ej.7	cloruro de sec-butilo	0,053	0,57	0,29	2,05
Ej.8	cloruro de sec-butilo	0,132	1,43	0,71	2,42
Ej.9	cloruro de sec-butilo	0,198	2,14	1,07	2,57
Ej.10	cloruro de sec-butilo	0,396	4,28	2,14	2,68
Ej.11	cloruro de terc-butilo	0,396	4,28	2,14	2,09
Comp.3	-	-	-	-	1,53

Tabla 2:

Ejemplo	Comp. C	masa C	Σ mol C	Relación C/Ti	Madurez	Kilometraje específico
		[g]	[mol]	[mol/mol]	[días]	[kgPE/(gcat*barC2*h)]
Ej. 12*	cloruro de sec-butilo	139	1,5	1,4	4	1,62
Ej. 13*	cloruro de sec-butilo	127	4,3	4,4	4	1,68
Ej. 14*	cloruro de sec-butilo	121	5,6	5,5	5	2,23
					12	2,08
Ej. 15*	cloruro de sec-butilo	115	6,9	7,7	6	2,73
					28	2,59
Ej. 16*	cloruro de sec-butilo	109	8,0	9,7	6	2,81
					28	3,04
Comp. 4	-	-	-	-	-	1,51

*no de conformidad con la presente invención

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la polimerización de etileno y sus mezclas con olefinas $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, donde R es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo radical, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, llevado a cabo en fase líquida en presencia de un sistema catalizador obtenido por precontacto, inmediatamente antes de la polimerización, a una temperatura que oscila entre 0°C y 150°C , un componente catalizador (A) obtenido por reacción de un compuesto de Mg (OR_1) (OR_2), donde R_1 y R_2 son idénticos o diferentes y son cada uno un radical alquilo, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, con un compuesto de metal de transición tetravalente, que tiene al menos un enlace metal-halógeno en una relación molar de metal/Mg, que oscila entre 0,05 y 10; un compuesto de aluminio alquilo (B) y (C),
10 un compuesto de alquilo halogenado lineal o ramificado, donde el componente (C) se utiliza en cantidades tales que la relación molar (C)/metal oscila entre 0,2 y 5.
2. Un proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde la relación molar (C)/metal oscila entre 0,2 y 4.
- 15 3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde el compuesto (C) tiene de 1 a 10 átomos de carbono.
4. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde en el compuesto (C), el halógeno es cloro.
- 20 5. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde en el compuesto (C), el átomo de halógeno está unido a un átomo de carbono secundario.
6. El proceso de conformidad con la reivindicación 3, donde el compuesto (C) tiene de 2 a 6 átomos de carbono.
- 25 7. El proceso de conformidad con la reivindicación 3, donde el compuesto (C) es cloruro de etilo o cloruro de sec-butilo.
8. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde el compuesto (B) se selecciona a partir de compuestos de trialquilaluminio.
- 30 9. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde R_1 y R_2 son grupos alquilo que tienen de 2 a 10 átomos de carbono.
10. El proceso de conformidad con la reivindicación 9, donde el compuesto Mg (OR_1) (OR_2) es dietóxido de magnesio.
35
11. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde el compuesto de metal de transición tetravalente, que tiene al menos una enlace metal-halógeno es TiCl_4 .
- 40 12. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde el tamaño de partícula del componente catalizador (A) oscila entre 5 y $30\mu\text{m}$.