

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 456**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2002 PCT/EP2002/014463**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2004 WO04055068**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2002 E 02808244 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 1572760**

54 Título: **Método para la preparación de un soporte de catalizador de polimerización de olefinas y un catalizador de polimerización de olefinas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2017

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:

**GAROFF, THOMAS;
WALDVOGEL, PÄIVI y
PESONEN, KARI**

74 Agente/Representante:

LLAGOSTERA SOTO, María Del Carmen

ES 2 609 456 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

MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE UN SOPORTE DE CATALIZADOR DE POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS Y UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS.

5 La presente invención se refiere a un soporte de catalizador, a un proceso de preparación del mismo, a un catalizador Ziegler-Natta, así como a la utilización del catalizador para la polimerización de olefinas.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

10 Los catalizadores de poliolefina Ziegler-Natta (ZN) son bien conocidos en el campo de los polímeros. En general, comprenden (a) al menos un componente de catalizador formado a partir de un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC), Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989), un compuesto de metal del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC), y, opcionalmente, un compuesto del grupo 13 de la Tabla periódica (IUPAC) y/o un compuesto donante interno. El catalizador ZN puede comprender también (b) otro(s) componente(s) de catalizador(es), como por ejemplo un co-catalizador y/o un donante externo.

15 Se han desarrollado diversos métodos para la preparación de catalizadores de ZN. En un método los componentes del catalizador se impregnan sobre un material de soporte en partículas, como por ejemplo sílice, para obtener un sistema catalizador de ZN sólido. Por ejemplo en el documento WO 01 55230 de Borealis en primer lugar se prepara una solución de un compuesto que contiene cloro, por ejemplo, dicloruro de etilaluminio, y un compuesto de hidrocarbiloxi de magnesio y la solución obtenida se impregna junto con un compuesto de metal de transición en un soporte poroso.

20 Los catalizadores ZN sólidos, en los que no se utiliza ningún soporte externo, como por ejemplo sílice, también son conocidos en este campo. La patente de Estados Unidos nº 4 496 660 de Dow da a conocer un soporte de catalizador formado por reacción en un diluyente inerte de (A) el producto de reacción de (1) un componente orgánico de magnesio, (2) un compuesto que contiene oxígeno y/o nitrógeno, opcionalmente disuelto o dispersado a un compuesto que contiene un haluro de un metal de transición; y (B) una fuente de haluro libre de metal de transición. En los ejemplos, el compuesto (1) se combina con el compuesto (2) y un compuesto de aluminio libre de halógenos y, a continuación se añade un compuesto de metal de transición. Los sólidos obtenidos se hacen reaccionar después con el compuesto (B). EP 591 922 de Mitsui da a conocer un catalizador de titanio que se prepara poniendo en contacto (A) una solución de un compuesto de magnesio que contiene halógeno, un alcohol que tiene al menos 6 átomos de carbono y un disolvente de hidrocarburo, con un compuesto de organoaluminio para formar un complejo sólido que es tratado con un compuesto de titanio tetravalente (B).

35 WO 99 55741 de Fina describe un procedimiento para preparar un catalizador de Ziegler-Natta (i) mezclando en un disolvente hidrocarburo un compuesto de magnesio de dialquilo con un agente de cloración para precipitar un derivado de dicloruro de magnesio. El agente de cloración es obtenible a partir de la reacción entre un alcohol ROH y un cloruro de alquil aluminio. El precipitado se lava o se hace reaccionar para eliminar las especies reductoras no deseadas y el derivado de dicloruro de magnesio obtenido se titaniza. WO 99 58584 de Borealis describe un método adicional para preparar un catalizador ZN, en el que un compuesto de Mg se hace reaccionar primero con un alcohol y se añade el complejo obtenido a una solución de cloro que contiene un compuesto de aluminio para formar un producto de reacción sólido. La suspensión obtenida se utiliza como tal en la siguiente fase y para ello se añade tetracloruro de titanio en suspensión. EP 197 166 de Dow describe una solución de catalizador, en que (A) un compuesto orgánico de magnesio, (B) un compuesto que contiene grupos OH orgánicos, (C) una fuente de haluro reductor de Al o B y un compuesto de metal de transición (D) en el orden (A), (B), (C) y (D); o (A), (B), (D) y (C), y la solución de reacción obtenida se utiliza como tal para la polimerización. 40 Tampoco en este caso se llevan a cabo fases de lavado entre las adiciones ni se efectúa la separación del producto de reacción final del medio de reacción. US 4,496,660 describe un catalizador para polimerizar olefinas como un producto de reacción de (A) el producto de reacción de (1) el producto de reacción de (a) un compuesto de alquilo magnesio como por ejemplo dibutilmagnesio, con (b) un compuesto que contiene hidrógeno o que contiene nitrógeno, como por ejemplo alcohol n-propil o isopropilamina, con (2) una fuente de haluros como por ejemplo tetracloruro de titanio o tetracloruro de sílice; y (B) un compuesto de metal de transición como por ejemplo tetracloruro de titanio y (C) un agente reductor como por ejemplo triisobutilaluminio. 45 50

55 De acuerdo con ello, aunque se ha realizado mucho trabajo de desarrollo en el campo de los catalizadores Ziegler-Natta, sigue existiendo una búsqueda continua de métodos alternativos o mejorados de producción de catalizadores ZN con propiedades deseables, como por ejemplo la morfología.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un procedimiento adicional para la preparación de un soporte de catalizador sólido, y un componente de catalizador ZN basado en dicho soporte, con un efecto inesperado. También se proporcionan adicionalmente un soporte de catalizador sólido adicional y un componente de catalizador ZN con propiedades mejoradas.

Un aspecto adicional de la invención es proporcionar un proceso de polimerización de olefinas usando el catalizador ZN preparado de acuerdo con el proceso de preparación de la invención.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

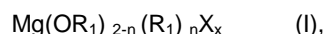
Sorprendentemente, se ha encontrado que cuando se forma un producto de reacción sólido a partir de un compuesto de magnesio y un compuesto del Grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989, que se utiliza también más adelante) , y el producto sólido obtenido se recupera a partir de la mezcla de reacción, se puede obtener un precursor de catalizador sólido, referido en el presente documento como un material de soporte de catalizador, con i.a. la morfología notablemente mejorada. El material de soporte de la invención puede entonces ser tratado con otro (s) compuesto (s) catalíticamente activo (s), por ejemplo con uno o más compuestos de metales de transición, para obtener un componente de catalizador para la polimerización de olefinas.

Debido a las propiedades beneficiosas del material de soporte de la invención, la óptima morfología se mantiene durante la fase de tratamiento del soporte con otros compuestos catalíticamente activos, con lo cual también el componente de catalizador final resultante tiene una excelente morfología, como por ejemplo un tamaño de partícula deseable y una distribución de tamaños de partícula estrecha (PSD).

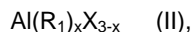
Además, el catalizador final de la invención muestra una alta actividad catalítica y el producto de polímero producido con el mismo tiene i.a. una disminución en la cantidad de finas (es decir, partículas con un tamaño <100 µm), es decir, por debajo del 15%, preferentemente por debajo del 10% de finas. Incluso se puede obtener un contenido de finas por debajo del 6%.

De acuerdo con el método de la invención, se prepara en primer lugar un soporte de catalizador en partículas para ser utilizado como un componente de catalizador de polimerización (a) poniendo en contacto una solución de un compuesto de magnesio (compuesto (1)) con (b) una solución de un halógeno que contiene el compuesto de un elemento del Grupo 13 de la Tabla periódica (IUPAC) (compuesto (2)) para obtener un producto de reacción sólido en partículas, caracterizado porque el producto de reacción sólido se forma

(i) añadiendo una solución de un compuesto de magnesio de una fórmula (I):



en que cada R_1 representa independientemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} ; X es un halógeno; $0 \leq n < 2$ y puede o puede no ser un número entero; $x < 2$ y puede o puede no ser un número entero; la suma de $(2-n)$, n , y x es 2 para una solución de un compuesto de la fórmula (II):



en que cada R_1 , independientemente representa un alquilo de hasta 4 átomos de carbono; X es cloruro y $0 \leq x < 3$, y

(ii) recuperando el producto de reacción solidificado a partir de la mezcla de reacción separando el producto de sólido de la mezcla de reacción del medio de reacción líquido; y

(iii) lavando el producto de reacción sólido con una solución de lavado hasta que la relación molar de aluminio por magnesio tenga un valor de al menos 0.3.

En una forma de realización preferente de la invención se añade la solución del/de los compuesto(s) (1) a la solución del/de los compuesto(s) (2) para provocar la solidificación (precipitación) del producto de reacción sólido. Se prefiere una adición lenta bajo mezcla. Mediante la adición lenta se entiende en el presente documento que la solución (1) se añade gradualmente, por ejemplo, gota a gota o por otros medios similares, para provocar una reacción de solidificación uniforme tal como se conoce en la técnica. La fase de solidificación puede efectuarse convenientemente a la temperatura ambiente.

Se ha encontrado que con el fin de obtener las propiedades beneficiosas del material de soporte, el producto de reacción sólido obtenido debe ser recuperado de la mezcla de reacción de la solución (1) y (2) antes de su utilización como soporte. La fase de recuperación se puede efectuar de diversas maneras, incluyendo la separación del medio de reacción líquido del producto de reacción sólido, por ejemplo por filtración, decantación o succión, y/o lavando el producto sólido con una solución de lavado, por ejemplo, de una manera conocida en la técnica, antes de que se utilice como un material de soporte. Así, la posible fase de lavado puede ser llevada a cabo después de que los sólidos se separen del medio líquido o, alternativamente, sin ninguna separación de los sólidos de la mezcla de reacción (o el medio de reacción líquido se elimina sólo parcialmente), mediante la adición de la solución de lavado directamente a la mezcla de reacción. La fase de recuperación de la invención cubre también la dilución de la mezcla de reacción y la utilización de la suspensión de soporte diluida en la siguiente fase para la preparación del componente del catalizador.

Es evidente para un experto en la materia que la eficiencia de lavado se puede variar dentro del alcance de la invención en función del efecto de lavado deseado y se puede controlar, por ejemplo, a través del número de fases de lavado, la temperatura, el / los disolvente(s) utilizado(s) para el lavado, la cantidad de la solución de lavado y el tiempo de lavado. La temperatura de lavado puede ser, por ejemplo 0-100 °C, adecuadamente 20-100 °C, por ejemplo 40-80 °C, como por ejemplo 55-70 °C. Por lo tanto la duración de un lavado (por ejemplo, el tiempo de mezcla de la suspensión en una solución de lavado) depende del efecto deseado y se puede elegir en consecuencia.

Otras fases de tratamiento del producto de reacción sólido también pueden ser posibles después de la combinación de las soluciones (1) y (2) antes o durante la fase de recuperación de la invención. Dicho tratamiento incluye, por ejemplo, una fase de calentamiento de la mezcla de reacción después de la solidificación a una temperatura elevada, por ejemplo, hasta 100 °C., como por ejemplo 40 a 80 °C., adecuadamente 50 a 75 °C., durante un período de tiempo adecuado, como por ejemplo entre 5 minutos y 24 horas, por ejemplo, de 10 a 120 minutos, como por ejemplo 20 a 60 minutos, antes de la fase de recuperación.

En una forma de realización preferente, la relación molar de aluminio por magnesio en el material de soporte del catalizador de la invención es de al menos 0.3 (≥ 0.3). Preferentemente, la relación molar de aluminio por magnesio es de al menos 0.4 (≥ 0.4), o preferentemente al menos de 0.5 (≥ 0.5), o al menos de 0.6 (≥ 0.6). Dicho resultado de la relación es un catalizador con muy buena morfología y una cantidad reducida de contenido de finas del producto de polímero producido. En una realización adicional de la invención, dicha relación molar puede ser incluso de al menos 0.7 (≥ 0.7) o 0.80 (≥ 0.80), como por ejemplo 0.85 (≥ 0.85), dependiendo de las propiedades deseadas para el catalizador. En principio, el límite superior de dicho intervalo de relación no está limitado, pero puede ser, por ejemplo, 1.1. En una forma de realización preferente, dicho límite superior de dicha relación molar es de 0.99. La relación molar anteriormente indicada se puede determinar de una manera conocida, por ejemplo, utilizando el método de absorción atómica de llama, con, por ejemplo, una llama de óxido nitroso/acetileno.

En consecuencia, la fase de recuperación ya mejora i.a. la morfología del catalizador y el polímero producido en comparación con las prácticas de la técnica anterior, en que el producto de reacción no se ha recuperado (es decir, la mezcla de reacción se utiliza como tal o los sólidos se separan del medio de reacción y se utilizan sin ninguna fase de lavado). Y dicha relación molar preferente del material de soporte puede proporcionar ventajas adicionales, tales como una morfología preferente con, por ejemplo rendimientos deseables del componente de catalizador.

En general, es sabido que dicha relación molar del soporte de catalizador obtenido puede depender de la sustancia de partida utilizada, del método de preparación del material de soporte utilizado, de las condiciones de reacción y de las fases de tratamiento del producto de reacción después de la combinación de las soluciones (1) y (2), y puede ser elegido en consecuencia para conseguir la relación deseada.

Preferentemente, la relación molar del elemento del compuesto (2) por magnesio en el material de soporte se ajusta a un intervalo deseado por medio de la fase de recuperación de la invención, es decir, mediante la separación de los sólidos del medio de reacción líquido y/o por medio del lavado de los sólidos tal como se ha descrito anteriormente. En particular, el producto de reacción sólido obtenido se lava con una solución de lavado, y el procedimiento de lavado se puede repetir, si es necesario, hasta que se obtiene la relación deseada. La relación se puede controlar entre los lavados, si es necesario, por ejemplo, mediante el análisis de las muestras de soporte de una manera convencional de los contenidos pertinentes del producto de reacción o del medio de reacción, por ejemplo, el % en moles de Mg y el % en moles del elemento del Grupo 13 de la Tabla Periódica en el material de soporte formado.

Adecuadamente, se efectúa un lavado moderado para conseguir la relación molar de la invención. Así, el tratamiento de lavado de la invención proporciona medios convenientes para el ajuste de la relación de

los elementos de soporte al nivel preferente (en general, el lavado más completo obtiene la relación más baja).

Se cree que la citada relación molar del material de soporte de la invención proporciona una carga beneficiosa de las especies activas en el componente de catalizador final.

5 Después de la fase de recuperación de la invención, el producto de reacción sólido se puede utilizar como un material de soporte para otros compuestos catalíticamente activos, como por ejemplo uno o más compuesto(s) de metal de transición para formar un componente de catalizador de polimerización final, como el componente de catalizador ZN de la invención. El término "material de soporte sólido/en partículas" significa en este documento un precursor intermedio, es decir, de catalizador, que se trata con otros compuestos de formación de catalizador tal como se define a continuación para obtener el
10 componente de catalizador final. Preferentemente, el soporte sólido de la invención se forma primero en ausencia del compuesto de metal de transición que forma el catalizador, y después de la formación del mismo tratado con dicho compuesto de metal de transición.

15 En consecuencia, en el método de la invención para la preparación de un componente de catalizador Ziegler-Natta, el soporte de catalizador de la invención, preferentemente preparado de acuerdo con el presente método, se suspende en un disolvente orgánico y se trata al menos con un compuesto de metal de transición. La fase de tratamiento se efectúa preferentemente de una manera conocida en la técnica. En general, en las partículas de catalizador sólido final, la relación molar de Mg: Ti puede ser, por ejemplo entre 10:1 a 1:10, preferentemente menor que 5:1, como por ejemplo entre (menos de 5:1) y 1:1. La
20 relación molar de Ti: Al puede ser, por ejemplo entre 10:1 a 1:2, por ejemplo, 3:1 a 1:1. Las relaciones se pueden determinar de una manera conocida en la técnica.

El componente de catalizador final, por ejemplo, el componente de catalizador ZN, obtenido de este modo se puede combinar con más componente (s) de catalizador utilizados convencionalmente en la técnica, como por ejemplo un cocatalizador (por ejemplo, compuestos de alquil aluminio) y/o un compuesto donante externo seleccionado entre silanos y donantes de electrones (internos) tal como se define a continuación. Dicho(s) otro(s) componente(s) de catalizador se pueden combinar con el presente
25 componente de catalizador durante el procedimiento de preparación del presente componente de catalizador, o durante el método de polimerización real mediante la adición del componente de catalizador de la invención y el otro componente(s) por separado en un reactor.

30 De esta manera, la invención proporciona un método controlable para obtener partículas de catalizador activas con i.a. la carga deseable de las especies activas y la morfología altamente preferente, por ejemplo, una distribución de tamaño de partícula estrecha y un contenido de finas marcadamente reducido en el polímero. El soporte de catalizador y el catalizador final preparado a partir del mismo también son nuevos con propiedades mejoradas y por lo tanto forman parte de la invención.

35 Dependiendo de las condiciones de reacción elegidas, el tamaño medio de las partículas de catalizador de la invención puede variar entre 1 a 500 μm , por ejemplo, 5 a 500 $\text{m}\mu$, ventajosamente de 5 a 200 $\text{m}\mu$ o de 10 a 150 μm . Incluso un tamaño medio de entre 5 a 50 $\text{m}\mu$, como por ejemplo de 10 a 20 μm es posible. El tamaño de partícula que se puede utilizar depende de la polimerización en la que se utiliza el catalizador.

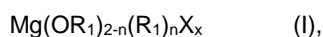
40 En una forma de realización adicional más de la invención, el/los componente(s) del catalizador se puede (n) prepolimerizar antes de la fase de polimerización real.

Compuestos de Partida para el Material de Soporte

45 La idea básica de la invención reside en la fase de post-tratamiento específico de un producto de reacción formado a partir de Mg y el elemento del Grupo 13, que reúne las ventajas de la invención. De esta manera, el material de partida para el soporte del catalizador de la invención se puede elegir entre uno o más compuestos de magnesio, y entre uno o más compuestos del Grupo 13 de la Tabla Periódica, que puedan ser utilizados para la formación de un catalizador ZN y que se pueden introducir en una solución y que, cuando entran en contacto entre sí en condiciones adecuadas, forman un producto de reacción que se solidifica en dicho medio de reacción. Dichos compuestos, las soluciones de los mismos, así como las
50 condiciones de reacción para obtener el producto de reacción sólido de los mismos, están dentro de las habilidades de una persona que trabaja en el campo de la química de Ziegler-Natta.

En consecuencia, el soporte de catalizador de la invención comprende un producto de reacción formado al menos a partir de:

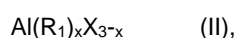
55 1) El compuesto (1): Un compuesto de magnesio de una fórmula general (I):



en que cada R_1 es independientemente un grupo hidrocarbilo C_{1-20} , por ejemplo, un grupo C_{2-15} , preferentemente un grupo C_{3-10} , como por ejemplo un grupo C_{4-10} , adecuadamente un grupo C_{4-10} , por ejemplo, un alquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, arilalquilo, o alquilarilo, en que "alquilo" que se utiliza solo o como parte de otra opción puede ser lineal o ramificado y "arilo" es preferentemente de 5-12 átomos de anillo de carbono, de forma adecuada fenilo o naftilo; por ejemplo, cada R_1 es, independientemente, un etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo; cada X es independientemente un halógeno, preferentemente cloro; $0 \leq n < 2$ y n pueden o no ser un número entero; $0 \leq x < 2$ y puede o no ser un número entero; y la suma de $(2-n)$, n y x es 2.

En una forma de realización preferente de la invención, se utiliza un compuesto de magnesio de fórmula $Mg(OR_1)_{2-n}(R_1)_nX_x$ (I), en que cada R_1 y X son independientemente como se ha definido anteriormente; x es 0 y $0 \leq n < 2$, que puede estar disponible comercialmente o, preferentemente, es una mezcla de reacción de un compuesto de alquil magnesio de fórmula $Mg(R_1)_2$ (III), en que cada R_1 independientemente es tal como se ha definido anteriormente, con un alcohol R_1OH , en el que R_1 es tal como se ha definido anteriormente; y

2) El compuesto (2): Un compuesto de un elemento del Grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC), de fórmula (II):



en que cada R_1 es independientemente un alquilo de hasta 4 átomos de carbono; y cada X es cloruro; $0 \leq x < 3$ y x pueden o no ser un número entero; por ejemplo, cloruro de dialquil aluminio, como por ejemplo cloruros de dimetil aluminio, cloruro de dietil aluminio, cloruro de diisobutil aluminio, o dicloruro de alquil aluminio, como por ejemplo dicloruro de etil-aluminio (EADC) o dicloruro de metil aluminio;

La relación molar de aluminio por Mg utilizado puede estar entre 0.5:1 y 2:1, preferentemente 0.8:1 a 1.2:1, como por ejemplo 1:1.

Opcionalmente, el material de soporte actual comprende además compuestos catalíticamente activos, por ejemplo los que son útiles en un catalizador ZN, como por ejemplo uno o más donantes (internos) de electrones, por ejemplo, los conocidos en la técnica para la (co) polimerización de propileno y olefinas superiores, incluyendo compuestos orgánicos que contienen oxígeno, nitrógeno, azufre y/o fósforo, como por ejemplo ácidos orgánicos, anhídridos de ácidos orgánicos, ésteres de ácidos orgánicos; alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, aminas, óxidos de aminas, amidas, tioles, varios ésteres de ácidos de fósforo y amidas, y similares, añadidos como tales o formadas in situ, y dicho(s) compuesto(s) se pueden añadir en una de las soluciones de (1) y (2) antes de la combinación de las soluciones, o en el medio de reacción de los compuestos (1) y (2). Preferentemente, el soporte consiste en el producto de reacción del compuesto (1), preparado opcionalmente a partir del compuesto (III) y R_1OH tal como se ha definido anteriormente, y del compuesto (2).

Alternativamente, dicho al menos un donante de electrones (interno) o más compuesto(s) se pueden añadir después de la formación del producto de soporte, por ejemplo cuando se trata el soporte obtenido con el compuesto de metal de transición.

Soluciones de los Compuestos de Partida

El término "solución" se entiende en este documento ampliamente para incluir soluciones preparadas a partir de (a) uno o más de los compuestos de formación de soporte en forma líquida (líquido a la temperatura ambiente o una masa fundida preparada a una temperatura superior), y/o (b) a partir de un disolvente(s) orgánico(s).

Las soluciones se forman adecuadamente utilizando un disolvente orgánico que disuelve los compuestos. Los disolventes preferidos incluyen hidrocarburos inertes, por ejemplo hidrocarburos C_{5-20} alifáticos, alicíclicos o aromáticos lineales o ramificados, preferentemente hidrocarburos C_{6-12} , en que los sistemas de anillos pueden contener hidrocarburos, por ejemplo, sustituyentes de alquilo C_{1-6} , como por ejemplo ciclohexano, hexano, heptano, octano o tolueno, o se puede utilizar cualquier mezcla de los mismos, por ejemplo, alcanos lineales o ramificados, por ejemplo hexano, heptano u octano.

Solución de Lavado

Como solución de lavado se puede utilizar, por ejemplo, cualquier disolvente orgánico o mezclas de los mismos conocido en la técnica. Los disolventes preferentes incluyen hidrocarburos tal como se han definido anteriormente, por ejemplo, pentano, hexano o heptano, en particular heptano.

Componente de Catalizador para la Polimerización de Olefinas

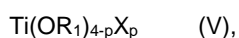
La invención proporciona además un componente de catalizador, que comprende el soporte de catalizador de la invención tratado con uno o más compuesto(s) catalíticamente activo(s), como por ejemplo uno o más compuestos de metal de transición, por ejemplo, los clásicamente utilizados en los catalizadores ZN, metallocenos, los complejos de tipo metalloceno, compuestos de cromo, etc., o cualquiera de sus mezclas, y/o un cocatalizador.

Preferentemente se proporciona un componente de catalizador Ziegler-Natta, en el que dicho soporte se trata con al menos:

3) Un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 10, preferentemente de Grupo 4 a 6, más preferentemente de Grupo 4, de la Tabla Periódica (IUPAC). El compuesto de metal de transición es adecuadamente un compuesto de Ti. En particular, se puede utilizar un compuesto de Ti tetravalente. Ejemplos de tales compuestos son:



en que cada X se define independientemente tal como se ha indicado anteriormente en la fórmula (I), como por ejemplo Cl; y



en que cada X y R_1 son tal como se han definido anteriormente en la fórmula (I) p es 0, 1, 2 o 3;

Preferentemente, se utiliza tetracloruro de titanio.

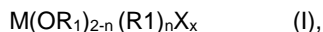
En el método de la invención para preparar un componente de catalizador, el soporte de catalizador sólido de la invención, preferentemente tal como se prepara por el presente método, se trata con otro(s) compuesto(s) catalíticamente activo(s), tal como se ha definido anteriormente. Preferentemente se prepara un componente de catalizador Ziegler-Natta suspendiendo el soporte en partículas de la invención en un disolvente orgánico tal como se ha definido anteriormente y tratando el soporte con al menos un compuesto de metal de transición tal como se ha definido anteriormente. La fase de tratamiento se efectúa preferentemente de una manera conocida en el campo de la química de ZN. La relación molar del metal de transición que se añade es preferentemente de 2 a 0.3, por ejemplo, 1.5 - 0.4, como por ejemplo de 1 a 0.5 a un mol de Mg presente en el material de soporte.

En el caso de un catalizador ZN, se puede efectuar la adición opcional de un donante de electrones (interno), tal como se ha indicado anteriormente, durante la formación del soporte o, alternativamente, después de la formación del producto de soporte, por ejemplo junto con el compuesto de metal de transición.

40 Formas de Realización

La solución del compuesto de magnesio es preferentemente una solución de un compuesto de alcoxi magnesio que puede ser un compuesto de alcoxi magnesio disponible comercialmente o prepararse a partir de un compuesto de alquil-magnesio y un alcohol.

En consecuencia, en una forma de realización preferente para preparar el soporte de catalizador y un catalizador de polimerización soportado, adecuadamente un componente de catalizador ZN, de la invención: una solución (1) que contiene un compuesto de magnesio de fórmula



en la que R_1 y X son tal como se ha definido anteriormente; x es 0 y $0 \leq n < 2$ se prepara en primer lugar:

poniendo en contacto, en un disolvente hidrocarbonado (por ejemplo heptano), un compuesto de fórmula $\text{Mg}(\text{R}_1)_2$ (III), en la que R_1 es tal como se ha definido anteriormente bajo la fórmula (I), por ejemplo, cada R_1 es independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, por ejemplo, di (n-butyl) magnesio, n-butyl sec-butyl magnesio, butyl etil magnesio o butyl octil magnesio, preferentemente butyl octil magnesio (BOMAG);

con un alcohol de fórmula $R_1\text{OH}$, en el que R_1 es tal como se ha definido anteriormente bajo la fórmula (I), adecuadamente un cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo o alquilo, cada uno de los cuales contiene de 2 a 15, preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono. Preferentemente R_1 es un cicloalquilo C_{3-15} o un alquilo C_{3-15} ramificado o no ramificado, preferentemente un cicloalquilo C_{4-10} o un alquilo C_{4-10} ramificado o no ramificado, como por ejemplo, ciclopentanol, 2-metil-2-propanol, 2-etil-1 butanol, 2-metil-1-pentanol, 2-etil-pentanol, 2-etil-1-

ES 2 609 456 T3

- 5 hexanol, n-heptanol, n-octanol y decanol, preferentemente 2-etil-1-hexanol. Los alcoholes que se pueden utilizar para transformar el hidrocarbilo de magnesio en un complejo de magnesio hidrocarbilo soluble en un disolvente hidrocarbonado, se conocen en la técnica o pueden ser determinados fácilmente por una persona experta. Dicho contacto se efectúa a una temperatura entre 0 y 100 °C, preferentemente a 10-40 °C, por ejemplo a 20-30 °C. La reacción se puede completar mediante el calentamiento del sistema a 50-100 °C de 10 a 100 min. Preferentemente se añade el alcohol a la solución de Mg. La relación molar de Mg dihidrocarbilo por R₁OH (Mg:R₁OH) es preferentemente de 1:1 a 1:4, más preferentemente de 1:1 a 1:3.5, por ejemplo, 1:1.5 a 1:3.5, especialmente 1:1.8 a 1:3.1.
- 10 La solución (2) de un elemento del Grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC) se prepara disolviendo en un disolvente hidrocarbonado como el definido anteriormente (por ejemplo tolueno) un compuesto de fórmula
- $$\text{Al(R}_1\text{)}_x\text{X}_{3-x} \quad (\text{II}),$$
- 15 en la que cada R₁ es independientemente tal como se ha definido anteriormente, preferentemente un alquilo de hasta 4, átomos de carbono; y cada X es cloruro; y x puede o puede no ser un número entero 0 ≤ x < 3; por ejemplo, cloruro de dimetil aluminio, cloruro de dietil-aluminio, cloruro de diisobutil aluminio, dicloruro de etil-aluminio y dicloruro de metil aluminio, preferentemente dicloruro de etil-aluminio (EADC). Dichas soluciones también pueden estar disponibles comercialmente, por lo que pueden diluirse más, si se desea, con un disolvente tal como se ha definido anteriormente.
- 20 La mezcla de reacción preparada (1), es decir, la solución que contiene Mg (1), se añade a continuación lentamente a la solución de Al obtenida (2).
- La adición se puede efectuar convenientemente en agitación a temperatura ambiente. Después de la adición, la suspensión formada se puede calentar a, por ejemplo 20 a 100 °C., como por ejemplo 40 a 80 °C, adecuadamente 50 a 70 °C, durante un período de tiempo adecuado, como por ejemplo de 5 minutos a 24 horas, por ejemplo, de 10 a 120 minutos, como por ejemplo de 30 a 60 minutos.
- 25 En caso de EADC, la relación molar de Al:Mg utilizar puede ser de 0.5:1 a 2:1, preferentemente 0.7:1 a 1.5:1, o 0.8:1 a 1.2:1, como 0.9:1 a 1.1:1, de manera adecuada 1:1. Si se utiliza otro compuesto de Al en lugar de EADC, entonces el compuesto de Al se utiliza en una cantidad que resulta en un contenido de halógeno que se corresponde con el contenido de halógeno obtenido con EADC en las proporciones anteriormente indicadas.
- 30 El producto de reacción formado se lava con heptano hasta que se obtiene una relación molar de Al:Mg de ≥ 0.3, por ejemplo de ≥ 0.4 adecuadamente de ≥ 0.6, preferentemente de 0.4 ≤ Al:Mg ≤ 1.1, como 0.6 ≤ Al:Mg ≤ 0.99, o, por ejemplo 0.7 ≤ Al:Mg ≤ 0.99. En una forma de realización adicional también se puede utilizar una proporción de ≥ 0.80, por ejemplo ≥ 0.85, como 0.85 ≤ Al:Mg ≤ (0.99 a 1, por ejemplo 0.99). La fase de lavado puede llevarse a cabo a una temperatura entre 0-100 °C., adecuadamente 20-100 °C, por ejemplo 40-80 °C, como por ejemplo 55-70 °C.
- 35 El soporte de catalizador sólido obtenido se puede utilizar entonces para la preparación del componente de catalizador. Preferentemente, el soporte se suspende en un disolvente de hidrocarburo fresco tal como se ha definido anteriormente (por ejemplo, heptano) y se añade lentamente el tetracloruro de titanio en suspensión, por ejemplo, de una manera conocida en la técnica, a una temperatura de 0-100 °C, preferentemente a 10-50 °C. Los componentes se dejan reaccionar entre sí, por ejemplo, a 20-100 °C., por ejemplo 50-80 °C, durante 10-120 minutos, como por ejemplo 30-60 minutos. El tetracloruro de titanio se añade al material de soporte, por ejemplo, en una relación molar de 2 a 0.3 moles de Ti, preferentemente de 1 a 0.5 moles de Ti, para un mol de Mg en el soporte.
- 40 Las partículas de catalizador soportado pueden ser entonces lavadas y secadas de una manera convencional.
- 45 En una forma de realización adicional del método de la invención, una solución del elemento del Grupo 13 de la Tabla Periódica (compuesto (2)), preferentemente un compuesto de Al-Cl de fórmula (II) tal como se ha definido anteriormente, se dispersa en forma de gotitas a un disolvente inmiscible inerte para formar una emulsión.
- 50 El disolvente de la fase continua es preferentemente un disolvente de hidrocarburo altamente fluorado (es decir, la mayoría de las unidades -CH se sustituyen por unidades -CF) o un disolvente de hidrocarburo perfluorado (es decir, todas las unidades -CH se sustituyen por unidades -CF), que opcionalmente contiene grupos funcionales (Ver los artículos de A. Enders y G. Maas en "Chemie in unserer Zeit", 34. Jahrg. 2000, Nr.6, y de Pierandrea Lo Nostro en "Advances in Colloid and Interface Science, 56 (1995) 245-287, Elsevier Science). Dicho disolvente fluorado es preferentemente un hidrocarburo perfluorado (por ejemplo perfluorado alcano, como por ejemplo perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano, perfluorononano o perfluorodecano, preferentemente perfluorooctano).
- 55

En la emulsión obtenida, se añade una solución del compuesto de Mg (1), preferentemente una mezcla de reacción de R_2OH y un compuesto de dialquil-magnesio (III) tal como se ha definido anteriormente, en un disolvente orgánico, por ejemplo, hidrocarburo inerte tal como se ha definido anteriormente, como por ejemplo heptano, (preferentemente lentamente) para provocar la solidificación del producto de reacción.

5 Se pueden utilizar las temperaturas de adición similares y el tratamiento térmico posterior de la suspensión de la reacción tal como se describe en "**formas de realización**" más arriba. Después de la formación del producto de reacción sólido, los disolventes del sistema, es decir, el/los disolvente(s) utilizado(s) para los compuestos de partida junto con el disolvente de la fase continua, se eliminan y el producto sólido se lava utilizando un disolvente de lavado y a la temperatura de lavado tal como se describe en "**Formas de realización**" más arriba. Preferentemente, el lavado se lleva a cabo con heptano a una temperatura elevada para obtener el material de soporte de la invención. Preferentemente, la relación molar del elemento de compuesto (2) (por ejemplo, Al):Mg del material de soporte se ajusta con la fase de lavado al nivel de la invención.

10 Esta forma de realización proporciona una alternativa conveniente para el lavado moderado del producto para lograr dichas relaciones en los niveles más altos, por ejemplo, entre 0.6 y 0.99, como por ejemplo de 0.70 hasta 0.85, con, de nuevo, por ejemplo, una excelente morfología del catalizador obtenido y del producto de polímero resultante.

Proceso de Polimerización

20 Tal como se ha mencionado anteriormente las partículas de catalizador de la invención pueden ser utilizadas como tales o junto con un cocatalizador separado y/o un donante de electrones, como por ejemplo un catalizador Ziegler-Natta para la (co)polimerización de una olefina de una manera conocida en la técnica. También es posible combinar dicho catalizador con uno o más de otros catalizadores ZN y/o no ZN.

25 La olefina que se va a polimerizar utilizando el sistema catalizador de la invención puede ser cualquier olefina polimerizable en una polimerización de coordinación incluyendo solamente una alfa-olefina o una mezcla de uno o más comonómeros. Las olefinas preferentes son alfa-olefinas, por ejemplo etileno o propeno, o una mezcla de etileno o propeno con una o más alfa-olefina (s). Los comonómeros preferentes son olefinas C2-C12, preferentemente olefinas C4-C10, tales como 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, así como dieno, como por ejemplo butadieno, 1,7-octadieno y 1,4-hexadieno, u olefinas cíclicas, tales como norborneno, y cualquier mezcla de los mismos.

El presente catalizador es particularmente preferido para la polimerización de polietileno y cualquier copolímero del mismo. También se puede utilizar adecuadamente para producir, por ejemplo, homopolímeros de polipropileno y cualquier copolímero de los mismos.

35 La polimerización puede efectuarse en uno o más, por ejemplo, uno, dos o tres reactores de polimerización, utilizando técnicas de polimerización convencionales, en particular fase de gas, fase de solución, suspensión o polimerización en masa. La polimerización puede ser un proceso por lotes o un proceso de polimerización continuo. Generalmente se prefiere una combinación de suspensión (o granel) y al menos un reactor de fase de gas, en particular con la operación en fase de gas al final.

40 Para reactores de suspensión, la temperatura de reacción estará generalmente en el intervalo de 40 a 110 °C. (por ejemplo, 60-110 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bares (por ejemplo 50 a 60 bares), y el tiempo de residencia estarán generalmente en el intervalo de 0.3 a 5 horas (por ejemplo, 0.5 a 2 horas). El diluyente utilizado será generalmente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a 100 °C. En dichos reactores, la polimerización, si se desea, se puede efectuar en condiciones supercríticas.

45 Para reactores en fase de gas, la temperatura de reacción utilizada estará generalmente en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo, 70 a 110 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bar, y el tiempo de residencia será generalmente de 1 a 8 horas.

50 Generalmente la cantidad de catalizador utilizado dependerá de la naturaleza del catalizador, de los tipos y condiciones del reactor y de las propiedades deseadas para el producto polimérico. Se pueden utilizar las cantidades de catalizador convencionales, tales como las descritas en las publicaciones mencionadas en el presente documento.

55 Con el método de la invención se obtiene un sistema catalizador con una alta densidad aparente y una óptima morfología y el catalizador presenta una alta actividad catalítica. De acuerdo con el llamado "efecto de réplica" la densidad aparente y la morfología se correlacionan con la densidad aparente del producto y la morfología del producto. Así, el catalizador conduce a un polímero que también tiene propiedades ventajosas, por ejemplo, un bajo nivel de finas.

EJEMPLOS

5 Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración de la invención. Todos los materiales de partida y disolventes utilizados están disponibles comercialmente o pueden prepararse según o análogamente a los métodos descritos en la literatura, por ejemplo: $(C_4H_9)_2Mg(C_8H_{17})_{0.5}$ en 20% en peso de solución de heptano: suministrado por Crompton, Alemania (BOMAG); $EtAlCl_2$ en solución de tolueno 18.5% en peso: Crompton, Alemania (EADC); trietilaluminio en solución de heptano 20% en peso (TEA-20): Crompton, Alemania; $TiCl_4$: Aldrich, Alemania; octadecafluorooctano (PFO): P&M Scientific Industrial Association, Rusia.

10 La distribución del tamaño de partículas se analizó por medio de un contador de Coulter de una manera conocida en la técnica.

Ejemplos 1 a 3

El efecto del lavado sobre la relación molar del soporte se muestra con los ejemplos 1 a 3.

15 La eficiencia de lavado se cambió en la preparación del portador cambiando la velocidad de mezcla en el lavado, y cambiando el número de ciclos de lavado del material de soporte. En primer lugar, se redujo la velocidad de mezcla en el lavado de heptano del material de soporte precipitado de 200 rpm a 100 rpm para disminuir la eficiencia de lavado (ejemplo 2). En segundo lugar, el número de lavados de heptano del material de soporte se redujo de dos a uno (ejemplo 3), también con el fin de disminuir la eficiencia de lavado. Los cambios se enumeran en la Tabla 1.

TABLA 1. Los cambios en la receta de preparación del soporte en los Ejemplos 1-3

Ejemplos	1	2	3
Velocidad de mezcla en lavado de C_7 (rpm)	200	100	200
Número de lavados de heptano	2	2	1

20

Preparación de los catalizadores:

El soporte y la síntesis del catalizador se realizaron en un reactor de 20 l. Se utilizaron condiciones estrictamente inertes en todos los experimentos.

Adición de PFO:

25 Se añadieron 6.9 l (12.2 kg, 27.8 mol) de PFO al reactor de 20 l en estado inerte. El reactor y el PFO se purgaron antes con nitrógeno. La mezcla se ajustó a 400 rpm y la temperatura a 20 °C.

Preparación de una emulsión de EADC en PFO:

30 Se añadieron entonces 1.75 l (1.565 kg, 2.28 moles de Al) de EADC al reactor. Si el PFO es puro de oxígeno y de humedad, no se produce cambio de color en las gotitas de EADC. La solución de EADC forma una emulsión en PFO a 20 °C. Para asegurar la completa emulsificación, la mezcla se mezcló a 400 rpm a 20 °C durante 30 min.

Precipitación de soporte de $MgCl_2$:

35 Se prepararon 3.31 l (2.44 kg, 2.24 moles de Mg) de una solución en heptano de $Mg(-O-CH_2-CH(C_2H_5)-C_4H_9)_2$ (2.23% de Mg) mezclando BOMAG con heptano en una relación molar de Mg : heptano de 1:6,65, añadiendo 2-etil-hexanol lentamente, a temperatura ambiente, en una relación molar de Mg:ROH de 1:2, en que después se aumentó la temperatura de la mezcla a 45 °C, y se mezcló a esta temperatura durante 30 min. Se añadió la solución obtenida durante 45 min a la emulsión en el reactor de 20 l. Ya durante la fase de adición, la dispersión se cambió de una emulsión a una suspensión. Después de la adición se aumentó la temperatura a 70 °C. La velocidad de mezcla fue de 400 rpm. Cuando se alcanzó la temperatura de 70 °C, la solución se pudo mantener opcionalmente a esta temperatura durante 30 min. Aquí después se dejó separar la mezcla de reacción. Debido a la alta densidad de la PFO, el soporte de catalizador flota en la superficie de esta solución. La solución PFO-hidrocarburo se separó del material de soporte mediante sifón.

40

Lavado de hidrocarburos del soporte:

45 Se añadieron 9 l (6.6 kg, 66 mol) de heptano al reactor. La velocidad de mezcla fue de 100 o 200 rpm y la temperatura de 60 °C. El lavado continuó durante 20 min después de lo cual se dejó que el soporte se asentara durante 20 a 30 min, dependiendo de la configuración experimental. La solución de lavado se

extraído mediante sifón. En función de los experimentos, esta fase de lavado se realizó una sola vez o se repitió dos veces, véase más arriba.

Preparación del catalizador mediante la adición de TiCl₄:

5 Se añadieron 7 l (5 kg, 30 mol) de heptano al material de soporte obtenido para crear una nueva suspensión. La velocidad de mezcla fue de 200 rpm. A continuación se añadieron 123 ml (212.2 g, 1.118 mol) de TiCl₄ al reactor. La suspensión se calentó a 70 °C. y los reactivos se dejaron reaccionar entre sí durante 45 min. Después de esto se dejó que el catalizador se asentase durante 20 min y seguidamente se extrajo el sobrenadante mediante sifón. Después de esto se lavó el catalizador dos veces con heptano. Los procedimientos de lavado fueron los mismos que se utilizaron cuando se lavó el soporte.

10 **Extracción del Catalizador:**

Se añadieron 2 l (1.37 kg, 13.7 mol) de heptano al reactor para crear una nueva suspensión. Esta suspensión se trasladó a un recipiente receptor.

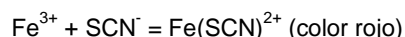
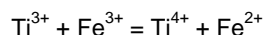
Determinación de Ti, Mg y Al:

Se tomaron muestras de material de soporte de lavado y del catalizador.

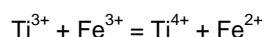
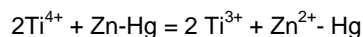
15 Las muestras de soporte que contenían Al y Mg y las muestras de catalizador que contenían Ti y Al se disolvieron en una mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico y los metales se midieron por absorción atómica de llama con un óxido nitroso/acetileno. Los resultados del material de soporte se enumeran en la Tabla 2 y los resultados del material del catalizador se enumeran en la Tabla 3.

Determinación de Ti⁴⁺ y Ti³⁺:

20 Para la determinación de Ti³⁺ la muestra se disolvió en ácido clorhídrico y se determinó Ti³⁺ por titulación con una solución de sulfato férrico estándar con tiocianato de potasio como indicador (titulación A):



25 Para la determinación de Ti⁴⁺ (titulación B) una segunda muestra se disuelve en ácido clorhídrico y Ti⁴⁺ se reduce a Ti³⁺ ejecutando la solución a través de un reductor de amalgama de cinc. Ti³⁺ se determina por titulación tal como en la titulación A. En esta valoración se determina la suma de Ti³⁺ y Ti⁴⁺ en la muestra. Ti⁴⁺ se obtiene restando el resultado de la valoración A de la de titulación B:



30 $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

(color rojo) Los resultados se enumeran en la Tabla 3.

PSD del soporte:

35 La distribución del tamaño de partícula de las muestras de soporte se realiza por medio de mediciones de Coulter conocidas. A partir de las curvas de PSD de Coulter se midió el modo, es decir, el PS de la fracción máxima. Los resultados se enumeran en la Tabla 2.

Polimerización de Ensayo:

40 Se utilizó un reactor autoclave de 3 l. Se introdujeron 1800 ml (1.127 kg, 15.6 moles) de pentano en el reactor como medio de reacción. Después de añadir el medio de polimerización la temperatura del reactor se ajustó a 90 °C. El co-catalizador y el catalizador se introdujeron en el reactor por medio de dos recipientes de alimentación. Se utilizó TEA como co-catalizador. Se utilizó una relación molar Al/Ti de 70 a 90 en las homo-polimerizaciones (alrededor de 0.5 ml de TEA).

45 Después de la introducción del co-catalizador en el reactor, se alimentaron alrededor de 5-10 mg del catalizador estudiado junto con 10 ml (6.3 g, 87 mmol) de pentano. Se conectó un recipiente de alimentación adicional de 500 ml para proporcionar 17.5 bares de presión de H₂ (385 mmol). Esta cantidad correspondía a la llamada condición de polimerización de prueba de MFR alto (ver arriba). La polimerización se inició mediante la introducción del H₂ junto con el monómero de etileno en el reactor. Se mantuvo una presión total de 14.4 bares por el eteno alimentado a lo largo de la polimerización. La polimerización se llevó a cabo durante 1 h a 90 °C. La polimerización se detuvo mediante la ventilación del monómero y el pentano.

Caracterización de los polímeros:

Los polímeros se caracterizaron con respecto a su distribución de tamaño de partícula. APS = tamaño medio de partícula. Los resultados se enumeran en la Tabla 4.

TABLA 2. Resultados del material de soporte

Ejemplos	1	2	3
Relación molar de Al/Mg (mol/mol)	0.15	0.77	0.95
APS (μm)	13.6	16.4	18.0

5

TABLA 3. Resultados del material catalizador

Ejemplo	1	2	3
Relación molar de Al/Ti (mol/mol)	0.52	0.41	0.17
% como Ti^{2+}	21	22	34
% como Ti^{3+}	14	25	14
% como Ti^{4+}	65	53	52

TABLA 4. Resultados del material polimérico

Ejemplo	1	2	3
Actividad, [Kg PE/ (g Ti h)]	239	319	165*)
APS (mm)	0.22	0.31	0.38
Finas (%), $d < 100 \mu\text{m}$	13.8	11.1	4.4
*) La menor actividad muestra que el aumento de la actividad PS y un menor número de finas no están relacionados con la actividad			

10 **Ejemplo 4**

El soporte de catalizador y el catalizador final de la invención se prepararon sin la formación de emulsión, es decir, utilizando el material de partida y las condiciones tal como se describen anteriormente en los Ejemplos 1-3 de la invención, con la excepción de que no se utilizó PFO y el hidrocarburo de lavado se cambió de heptano a pentano. El ensayo de polimerización se efectuó tal como se describe en "Polimerización de prueba" más adelante. La actividad fue de 241 kg PE/(g Ti h). El tamaño de las partículas del soporte fue de 18.1 μm y el tamaño de las partículas del polímero producido fue de 0.45 mm que mostró un 3.7% de finas.

15

Ejemplo comparativo**(Como el anterior más próximo sin fase de recuperación del soporte)**

20 Para demostrar que es necesaria una fase de lavado después de la precipitación del material de soporte se llevó a cabo un ejemplo comparativo a escala de laboratorio (5.1 mmol de Mg y Al). En este experimento se descartó el lavado del material de soporte precipitado, es decir, la titanación del material de soporte se llevó a cabo en la misma solución en la que había tenido lugar la precipitación del soporte. Por lo demás, se utilizaron las mismas condiciones que en el Ejemplo 4. El polímero resultante mostró un 6.2% de material muy fino y, además de eso, > 50% de material de finas que se aglomeró a los 25 agregados. Alrededor del 15% del material tenía una forma irregular y tenía un diámetro mayor de 2 mm.

Los ejemplos muestran las ventajas de la carga del material de soporte de la invención y el efecto de la fase de lavado/ninguna fase de lavado en el contenido del material de soporte. También parece que la resistencia mecánica del material de soporte de la invención es muy buena.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para producir un soporte de partículas para un catalizador de polimerización de olefina en que una solución de un compuesto de magnesio se pone en contacto con una solución de un elemento del Grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC) para obtener un producto de reacción sólida, **caracterizado porque** el producto de reacción sólida se forma
- (i) añadiendo una solución de un compuesto de magnesio de una fórmula (I):
- $$Mg(OR_1)_{2-n}(R_1)_nX_x \quad (I),$$
- 10 en que cada R_1 representa independientemente un grupo C_{1-20} hidrocarbilo; X es un halógeno; $0 \leq n < 2$ y puede o puede no ser un número entero; $x < 2$ y puede o puede no ser un número entero; la suma de $(2-n)$, n , y x es 2 para una solución de un compuesto de la fórmula (II): $Al(R_1)_xX_{3-x}$ (II), en que cada R_1 , independientemente representa un alquilo de hasta 4 átomos de carbón; X es cloruro y $0 \leq x < 3$, y
- 15 (ii) recuperando el producto de reacción sólido de la mezcla de reacción separando el producto sólido de la mezcla de reacción del medio de reacción líquido; y
- (iii) lavando el producto con una solución de lavado hasta que la relación molar de aluminio a magnesio tenga un valor de al menos 0.3.
- 20 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en que la relación molar se ajusta en la fase iii) a $0.4 \leq (\text{aluminio}) : Mg < 1.1$, y preferentemente a $0.6 \leq (\text{aluminio}) : Mg < 0.99$.
- 25 3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en que la solución de lavado es un hidrocarburo inerte seleccionado entre un hidrocarburo C_{5-20} alifático, alicíclico o aromático lineal o ramificado, o cualquiera de sus mezclas, y opcionalmente, la fase de lavado se lleva a cabo a una temperatura de entre 40 y 80°C.
- 30 4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que el compuesto de la fórmula (II) es un cloruro de aluminio dialquilo, como por ejemplo cloruro de aluminio demetilo, cloruro de aluminio dietilo, cloruro de aluminio diisobutilo o un dicloruro de aluminio alquilo, como por ejemplo dicloruro de aluminio etilo o dicloruro de aluminio metilo.
- 35 5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el compuesto de magnesio es de la fórmula $Mg(OR_1)_{2-n}(R_1)_nX_x$ (I), en que $0 \leq n < 2$ y puede ser o no ser un número entero; cada X y R_1 son independientemente tal como se definen en la reivindicación 1, y x es 0.
- 40 6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que la solución del compuesto de magnesio (I) es una mezcla de reacción preparada poniendo en contacto en un disolvente hidrocarburo inerte o cualquier mezcla de los mismos un alquilo de magnesio de fórmula $Mg(R_1)_2$ (III), en que cada R_1 es independientemente tal como se define en la reivindicación 1, con un alcohol de fórmula R_1OH , en que R_1 es tal como se define en la reivindicación 1, preferentemente un C_{3-15} cicloalquilo o un alquilo C_{3-15} ramificado o no ramificado.
- 45 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en que el compuesto de alquil magnesio (III) es butilooctil magnesio.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en que el alcohol R_1OH es 2-metil-1-hexanol.
- 50 9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en que butilooctilmagnesio en un disolvente de hidrocarburo inerte o cualquiera de sus mezclas se pone en contacto con 2-etil-1-hexanol y la solución obtenida se añade a una solución de dicloruro de etil-aluminio en un disolvente de hidrocarburo inerte o cualquiera de sus mezclas para formar un producto de reacción sólido.
- 55 10. Un soporte de catalizador sólido para un catalizador de polimerización de olefinas que se puede obtener por medio de un método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 60 11. Un soporte de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 10, en que la relación molar de aluminio por magnesio en dicho soporte es ≥ 0.3 , preferentemente ≥ 0.4 .

ES 2 609 456 T3

12. Un soporte de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, que comprende además un donante de electrones.
- 5
13. Un procedimiento para producir un componente de catalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de olefina que comprende el tratamiento, en un disolvente inerte, del soporte de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, o preparado de acuerdo con un método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, con un compuesto de metal de transición del Grupo 3 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC), y opcionalmente, con un donante de electrones, y a continuación, opcionalmente, recubriendo el componente del catalizador.
- 10
14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en que el compuesto de metal de transición es un compuesto de titanio tetravalente.
- 15
15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en que el compuesto de metal de transición es tetracloruro de titanio.
16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en que TiCl_4 se utiliza en una relación molar de 1-0,5 mol por cada mol de Mg presente en el soporte.
- 20
17. Un proceso para la (co)polimerización de una olefina, utilizando el componente de catalizador producido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16.