

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 638**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/656 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2012 E 12004083 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2666791**

54 Título: **Método para ajustar el tamaño medio de partícula de un soporte de catalizador esférico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2018

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz , CH**

72 Inventor/es:

**KERSTING, MEINOLF;
GÜCKEL, CHRISTIAN;
C.P. CHENG y
YANXIA, LIU**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 655 638 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 ajustar el tamaño medio de partícula de un soporte de catalizador esférico

La presente invención se refiere a un método para ajustar el tamaño medio de partícula de un soporte de catalizador esférico, que comprende un aducto de dihaluro de magnesio-etanol.

5 Se sabe que las composiciones de catalizador sólido esférico para la polimerización de α -olefinas son favorables, ya que el polímero de olefina obtenido normalmente reproduce la forma del componente de catalizador. Un polvo polimérico de olefina con forma esférica tiene una densidad aparente elevada y resulta fácil de manipular en las plantas de polimerización. En particular, el transporte neumático del polvo polimérico de olefina se ve positivamente afectado por la forma esférica. En las últimas cuatro décadas la mejora del método de preparación para soportes de catalizador sólido que comprenden un compuesto de magnesio y un alcohol que se usa para preparar dichas composiciones de catalizador sólidos esférico fue objeto de muchas publicaciones.

10 Por ejemplo, el documento US 4.399.054 describe un método para preparar soportes de catalizador esférico para catalizadores de polimerización de propileno con propiedades físicas definidas formando una emulsión de aducto de dihaluro de magnesio-etanol con un líquido inerte a temperatura elevada e inactivación de la emulsión para provocar una solidificación rápida del aducto en forma de partículas esféricas. El líquido inerte debería ser inmiscible con el aducto e inerte frente a la reacción con el aducto. La temperatura debería ser suficientemente elevada para fundir el aducto en el líquido inerte. Los ejemplos divulgan aceite de vaselina ya sea solo o en forma de mezcla con un aceite de silicona como líquido inerte preferido para la preparación de los soportes.

15 Otro método para la preparación de las partículas de soporte de catalizador esférico se describe en el documento DE 2924029. El método consiste en las siguientes etapas: a) formación de una mezcla homogénea que comprende un aducto de alcohol-MgCl₂ y un líquido inerte, b) bombeo de la emulsión a través de un tubo con dimensiones definidas bajo flujo turbulento y c) enfriamiento de la emulsión de forma rápida para solidificar el aducto por medio de inmersión del mismo en un líquido enfriado. El documento DE 2924029 también divulga la velocidad lineal de la emulsión en el tubo y la tensión superficial entre el aducto y el líquido inerte como parámetros críticos que determinan el tamaño de las partículas esféricas. Los líquidos inertes usados para la formación de la emulsión son queroseno y aceite de vaselina. Sobre todo, el método es similar al método descrito en el documento US 4.399.054.

20 El documento EP 0 018 737 también divulga un método para la preparación de soportes de catalizador esféricos. El método incluye la adición de al menos un componente auxiliar seleccionado entre el grupo de agentes tensioactivos, que no son siloxanos, y el grupo de siloxanos al aducto fundido suspendido en el líquido de hidrocarburo inerte. Tras agitación vigorosa durante un determinado período, la mezcla se inactiva para solidificar las partículas esféricas del aducto.

Un método de secado por pulverización para la preparación de partículas de soporte de catalizador esférico de gran tamaño de un aducto se divulga en el documento EP 0 700 936 B1. El presente método incluye una etapa de eliminación de alcohol a presión reducida.

25 El documento WO 2011/042269 A1 divulga aductos sólidos que comprenden MgCl₂, etanol y un compuesto (A) que está seleccionado entre estructuras de hidrocarburo cíclico que están sustituidas por al menos dos grupos hidroxilo, estando presentes dichos compuestos en relaciones molares definidas por medio de la fórmula MgCl₂(EtOH)_n(A)_p.

30 El documento EP 1 669 375 A1 proporciona un proceso para preparar partículas de aducto de haluro de magnesio/alcohol, por ejemplo MgCl₂/EtOH, en el que se prepara una masa fundida de haluro de magnesio/etanol en un medio líquido inerte y se lleva a cabo la dispersión de la masa fundida por medio de rotación a velocidad elevada bajo un campo gravitatorio elevado. Finalmente, la dispersión de la masa fundida se enfría para formar las partículas esféricas.

35 El documento EP 0 556 815 A1 divulga un método para la preparación de un aducto de MgCl₂-etanol, comprendiendo el método el uso de aceite de vaselina y aceite de silicona para obtener partículas de MgCl₂·nC₂H₅OH.

40 Otro método se divulga en el documento US 6.962.889, que incluye el uso de silicatos de alquilo para formar partículas esféricas de un aducto con un tamaño relativamente grande. El silicato de alquilo, por ejemplo ortosilicato de tetraetilo, se añade a una solución de MgCl₂, en un alcohol, normalmente etanol. Tras mezclar de forma apropiada, se puede añadir determinada cantidad de un líquido de hidrocarburo inerte a la solución anteriormente descrita para obtener una emulsión del aducto. Finalmente, la solución o emulsión se transfiere a hexano enfriado para solidificar el aducto y dar lugar a partículas esféricas que tienen un tamaño de partícula relativamente grande.

45 El documento US 7.135.531 describe un método para la preparación de soportes de catalizador esféricos. El método comprende el uso de un éter, un tensioactivo y un silicato de alquilo para formar aductos de MgCl₂-alcohol esféricos. La combinación de un éter, un tensioactivo y un silicato de alquilo afecta de forma positiva a la formación de partículas esféricas que tienen un tamaño medio de partícula controlable.

Todos los métodos de la técnica anterior para la producción de soportes de catalizador esféricos que comprenden un aducto de $MgCl_2$ -etanol son más o menos complicados y no se pueden usar para preparar catalizadores esféricos con tamaños medios de partícula pequeños controlables y al mismo tiempo preferentemente también una distribución de tamaño de partícula comparativamente estrecha.

- 5 De este modo, el objetivo de la invención fue proporcionar un método para la preparación de soportes de catalizador esféricos que tengan un tamaño medio de partícula pequeño y al mismo tiempo preferentemente una distribución de tamaño de partícula comparativamente estrecha de forma controlable.

El objetivo anterior se logra por medio de un método para ajustar el tamaño medio de partícula de un soporte de catalizador esférico, que consiste en partículas de aducto $MgCl_2$ -etanol, en el que Hal está seleccionado entre el grupo que consiste en Cl, Br y F, que tiene un valor de $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$ de 1,05 a 1,7 y un tamaño d_{50} medio de partícula dentro del intervalo de 10 μm a 150 μm , que comprende las etapas:

- a) proporcionar un líquido que sea miscible con un aducto de $MgHal_2$ -etanol;
- b) añadir $MgHal_2$ y uno o más tensioactivo(s), en el que Hal está seleccionado entre el grupo que consiste en Cl, Br y F, al líquido y provocar la dispersión en el mismo;
- 15 c) añadir etanol a la dispersión obtenida en la etapa b) en una cantidad β [mol/mol de $MgHal_2$], de manera que $v [cP]/\beta$ [mol/mol de $MgHal_2$] esté dentro del intervalo de 13 a 35, para formar un aducto $MgCl_2$ -etanol, y calentar la mezcla obtenida de manera que el aducto $MgHal_2$ -etanol se funda, en el que $v [cP]$ es la viscosidad del líquido proporcionado en la etapa a) medida a 30 °C;
- d) añadir la mezcla obtenida en la etapa c) al mismo líquido que se usa en la etapa a) calentado de manera que el aducto $MgHal_2$ -etanol se mantenga en estado fundido, y homogeneizar la mezcla obtenida; y
- 20 e) transferir la mezcla homogeneizada obtenida en la etapa d) a un líquido de hidrocarburo enfriado a una temperatura dentro del intervalo de -30 °C a 0 °C.

El método de acuerdo con la presente invención permite la producción de un soporte de catalizador esférico que tiene un tamaño medio de partícula pequeño y controlado y preferentemente también una distribución de tamaño de partícula estrecha, incluso si no se pueden ajustar los parámetros como energía de agitación y diseño de planta con el fin de lograr tamaños de partícula diferentes, como se divulga en la técnica anterior.

Los presentes inventores descubrieron que en un sistema de disolvente seleccionado concreto, la viscosidad y la cantidad de etanol y aditivos opcionales añadidos al sistema de reacción tienen una relación directa con el tamaño medio de partícula expresado como d_{50} , del soporte de catalizador esférico obtenido por medio del presente método. Además, el presente método da lugar a soportes de catalizador esféricos que preferentemente tienen una distribución de tamaño de partícula comparativamente estrecha, expresada como la amplitud. La amplitud se define por medio de la ecuación siguiente:

$$\text{amplitud} = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

en la que d_{10} , d_{50} y d_{90} son los diámetros volumétricos equivalentes a un 10 %, un 50 % y un 90 % de volumen acumulado, respectivamente, como se sabe bien por parte de la persona experta.

Con más detalle, la viscosidad del líquido, la viscosidad del aducto $MgHal_2$ -etanol y la cantidad de etanol y tensioactivo opcional añadidos a la mezcla de $MgHal_2$ y etanol tienen una relación directa con el tamaño medio de partícula del soporte de catalizador esférico obtenido y, por tanto los parámetros se pueden ajustar para producir un soporte de catalizador esférico con el tamaño medio de partícula deseado. En general, la relación de los parámetros anteriormente mencionados puede describirse por medio de la siguiente ecuación:

$$d_{50} \approx v / (v_{\text{aducto}}, \beta_{\text{EtOH}}, \beta_{\text{Tensioactivo}}),$$

donde v es la viscosidad del líquido, v_{aducto} es la viscosidad del aducto $MgHal_2$ -etanol, y β_{EtOH} y $\beta_{\text{Tensioactivo}}$ son las cantidades de etanol y tensioactivo añadidos, respectivamente.

Además, se ha descubierto que la viscosidad del aducto $MgHal_2$ -etanol se ve principalmente afectada por la cantidad de etanol y tensioactivo añadidos a la mezcla de reacción y, por tanto la ecuación anterior se puede simplificar como se muestra a continuación:

$$d_{50} \approx v / \beta_{\text{EtOH}}, \beta_{\text{Tensioactivo}},$$

De este modo, los presentes inventores descubrieron que el tamaño d_{50} medio de partícula del soporte de catalizador esférico tiene una relación lineal con la relación v/β_{EtOH} . Además, se ha descubierto que aumentando dicha relación se pueden obtener soportes de catalizador esférico que tienen un d_{50} más pequeño y viceversa. De este modo, dicha relación lineal permite proporcionar partículas de soporte de catalizador esférico que tienen un tamaño medio de partícula definido.

Sorprendentemente, el cambio de relación molar de etanol no tiene impacto alguno sobre el contenido final de etanol del soporte de catalizador esférico en condiciones similares.

La viscosidad del líquido se ve afectada por las características del compuesto que constituye el líquido. Es preferible que el líquido sea un líquido oleoso. Los presentes inventores han descubierto que se puede usar cualquier líquido de acuerdo con la presente invención con tal de que el líquido sea inmiscible con el aducto $MgHal_2$ -etanol formado en la etapa c). Se prefiere más que el líquido sea inerte frente a la reacción con el catalizador esférico formado. Los líquidos apropiados usados en el proceso de acuerdo con la invención son aceites de silicona, hidrocarburos alifáticos que tienen al menos 8 átomos de carbono e hidrocarburos aromáticos que tienen al menos 6 átomos de carbono. Los aceites de silicona apropiados se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en polisiloxanos lineales y ciclopolisiloxanos.

Preferentemente, los ejemplos de polisiloxanos lineales se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en polidimetilsiloxano, polidietilsiloxano, polidipropilsiloxano, polimetilfenilsiloxano, polimetilhidrogenosiloxano, polihexametildisiloxano, polidecametiltetrasiloxano, politetracosametilundecasiloxano, poli-3-hidroheptametiltrisiloxano, poli-3,5-dihidooctametiltetrasiloxano, poli-3,5,7-trihidrononametilpentasiloxano, politetrametil-1,3-difenildisiloxano, polipentametil-1,3,5-trifenilsiloxano, poliheptafenildisiloxano y polioctafeniltrisiloxano.

Los ejemplos de ciclopolisiloxanos se pueden seleccionar preferentemente entre el grupo que consiste en poli-2,4,6-trimetilciclotrisiloxano, poli-2,4,6,8-tetrametilciclotetrasiloxano, polihexametilciclotrisiloxano, polioctametilciclotetrasiloxano, polidecametilciclopentasiloxano, polidodecametilciclohexasiloxano, politrifenil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, polihexafenilciclotrisiloxano y polioctafenilciclotetrasiloxano.

Los hidrocarburos alifáticos que tienen al menos 8 átomos de carbono pueden ser hidrocarburos alifáticos cíclicos o ramificados, lineales, saturados o insaturados. Preferentemente, los hidrocarburos alifáticos son hidrocarburos ramificados o lineales, tales como por ejemplo octano, nonano, decano, dodecano, etc. y sus isómeros estructurales o mezclas de los mismos.

Los hidrocarburos aromáticos que tienen al menos 6 átomos de carbono pueden ser hidrocarburos aromáticos o heteroaromáticos que tienen uno o más núcleos aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos apropiados que tienen al menos 6 átomos de carbono pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etc. y sus isómeros estructurales, o mezclas de los mismos.

Entre los líquidos anteriormente mencionados, los aceites de silicona son los más preferidos, ya que permiten un control particular ventajoso del tamaño medio de partícula del soporte de catalizador esférico obtenido, como se muestra en la Figura 1. De este modo, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el líquido consiste en un aceite de silicona.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el aceite de silicona está seleccionado entre el grupo que consiste en polidimetilsiloxano, polidietilsiloxano y polidipropilsiloxano.

La viscosidad del líquido anteriormente mencionado usado en el método de acuerdo con la presente invención está dentro de un intervalo de 20 cP a 400 cP, preferentemente dentro de un intervalo de 25 cP a 300 cP, medido a 30 °C. De acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, la viscosidad del líquido anteriormente mencionado está dentro del intervalo de 30 cP a 120 cP, medida a 30 °C. En el caso de que la viscosidad del líquido esté dentro del intervalo anterior, es posible un control particular ventajoso del tamaño medio de partícula del soporte de catalizador esférico obtenido.

Como se ha descrito anteriormente, otro parámetro crítico del presente método es la cantidad de etanol y tensioactivo(s) añadidos a la mezcla de $MgHal_2$ en el líquido. Se piensa que el etanol así como también el tensioactivo afecta a la viscosidad de la masa fundida y, tiene una relación directa con el tamaño medio de partícula del soporte de catalizador esférico.

En general, la cantidad de etanol añadido a la mezcla de $MgHal_2$ y el líquido se describe como relación molar de etanol con respecto a $MgHal_2$.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se añade etanol en una cantidad de 1 mol de EtOH/mol de $MgHal_2$ a 6 moles de EtOH/mol de $MgHal_2$, preferentemente de 1 mol de EtOH/mol de $MgHal_2$ a 5 moles de EtOH/mol de $MgHal_2$, y lo más preferentemente de 1,5 moles de EtOH/mol de $MgHal_2$ a 4 moles de EtOH/mol de $MgHal_2$.

De acuerdo con la presente invención, el método comprende la adición de uno o más tensioactivo(s) en la etapa b) del presente método con el fin de rebajar la viscosidad del aducto de $MgHal_2$ -etanol.

La adición de un tensioactivo modifica la pendiente de la relación v/β_{EtOH} y añade otra variable visible al método, si por ejemplo se requieren tamaños medios de partícula comparativamente más grandes.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, los tensioactivos están seleccionados entre el grupo que consiste en éteres de mono-oxígeno, éteres de glicol, poliéteres, glicoles, alcoholes, silicatos, boratos y fosfatos o mezclas de los mismos.

5 Los ejemplos de éteres de mono-oxígeno incluyen éter dimetílico, éter dietílico, éter dipropílico, éter diisopropílico, éter dibutílico, éter diisobutílico, éter di-t-butílico, éter difenílico, éter diisoamílico, éter dihexílico, éter dibencílico, éter dihexílico, éter dicitclohexílico, éter metiletílico, éter metilpropílico, éter etilpropílico, éter metilbutílico, éter etilbutílico, éter etil-terc-butílico, éter etil-iso-butílico, éter propilbutílico, éter propil-iso-butílico, éter propil-terc-butílico, furano, tetrahidrofurano, benzofurano, dibenzofurano y pirano.

10 Los ejemplos de éteres de glicol incluyen éteres de alquilen glicol y poli(éteres de alquilen), tales como monometil éter de etilen glicol, monoetil éter de etilen glicol, monopropil éter de etilen glicol, monoisopropil éter de etilen glicol, monobutil éter de etilen glicol, monofenil éter de etilen glicol, monofenil éter de etilen glicol, monometil éter de dietilen glicol, mono-n-butil éter de dietilen glicol, dimetil éter de etilen glicol, dietil éter de etilen glicol, dibutil éter de etilen glicol, metil éter de poli(etilen glicol), etil éter de poli(etilen glicol), propil éter de poli(etilen glicol), butil éter de poli(etilen glicol), metil éter de poli(propilen glicol), etil éter de poli(propilen glicol), propil éter de poli(propilen glicol) y butil éter de poli(propilen glicol). Los ejemplos de poliéteres incluyen polietilen glicoles con la fórmula común $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ como PEG 100, PEG 200, PEG 300, PEG 400, polipropilen glicoles con la fórmula general $C_{3n}H_{6n+2}O_{n+1}$.

Los ejemplos de poliéteres cíclicos incluyen 12-corona-4, 15-corona-5, 18-corona-6 y dibenzo-18-corona-6.

Los ejemplos de silicatos son tetrametilortosilicato, tetraetilortosilicato, tetrapropilortosilicato y tetrabutilortosilicato.

20 En una realización de la presente invención el tensioactivo es una mezcla de un alcohol y un poliéter. El alcohol es preferentemente decanol y el poliéter es preferentemente PEG 200. Es más preferible que la relación en peso de decanol/PEG 200 sea de 1,1 a 4,1.

25 Los alcoholes que tienen al menos 6 átomos de carbono pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en alcoholes que tienen la fórmula general ROH, en la que R es un residuo de hidrocarburo que tiene al menos 6 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono, preferentemente un residuo de alquilo saturado, tal como hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol y dodecanol.

Los ejemplos de boratos son borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de tripropilo, borato de tributilo y.

Los ejemplos de fosfatos son fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tripropilo, fosfato de tributilo y fosfato de tri-terc-butilo.

30 Preferentemente, el tensioactivo está seleccionado entre el grupo que consiste en decanol, PEG 200, tetraetoxisilicato, trietoxiborato y tributilfosfato.

35 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención el tensioactivo se añade en una cantidad de 0,05 moles de tensioactivo/mol de $MgHal_2$ a 1,5 moles de tensioactivo/mol de $MgHal_2$, más preferentemente en una cantidad de 0,1 moles de tensioactivo/mol de $MgHal_2$ a 1,2 moles de tensioactivo/mol de $MgHal_2$, en particular una cantidad de 0,3 moles de tensioactivo/mol de $MgHal_2$ a 1,0 moles de tensioactivo/mol de $MgHal_2$.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, Hal en la formula general $MgHal_2$ es Cl.

Además, se divulga un soporte de catalizador esférico, que consiste en partículas de aducto $MgHal_2$ -etanol, en la que Hal está seleccionado entre el grupo que consiste en Cl, Br y F, que tiene un tamaño d_{50} medio de partícula dentro del intervalo de 10 μm a 150 μm y un valor de $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$ de 1,05 a 1,7.

40 El soporte de catalizador esférico obtenido por medio del método de acuerdo con la presente invención tiene una forma sustancialmente esférica, un tamaño medio de partícula comparativamente pequeño y una distribución de tamaño de partícula comparativamente estrecha.

45 El tamaño d_{50} medio de partícula de las partículas obtenidas con el método de acuerdo con la presente invención está entre 10 μm y 150 μm , preferentemente entre 20 μm y 120 μm y lo más preferentemente entre 20 μm y 100 μm . En una realización preferida de la presente invención, el método es especialmente apropiado para la producción de soportes de catalizador esférico muy pequeños que tienen un tamaño medio de partícula entre 20 μm y 75 μm .

La amplitud $((d_{90} - d_{10})/d_{50})$ es más preferentemente de 1,05 a 1,5, en particular de 1,05 a 1,3.

50 El aducto de $MgHal_2$ -etanol tiene la fórmula $MgHal_2 \cdot xqetanol$, en la que q es el intervalo de 1 a 5, más preferentemente en la que q está dentro del intervalo de 1,3 a 4, y en particular en la que q está dentro del intervalo de 1,5 a 2,9.

Además, se divulga una segunda composición de catalizador sólido, que comprende el soporte de catalizador esférico, un compuesto que contiene Ti y uno o más compuesto(s) donante(s) de electrones.

Para la preparación de la composición de catalizador sólido, el presente soporte de catalizador esférico se trata con un compuesto que contiene Ti una vez o varias veces. Si la composición de catalizador sólido comprende únicamente un compuesto donante de electrones, el compuesto donante de electrones se puede añadir en una o más etapas de tratamiento. Si la composición de catalizador sólido comprende más de un compuesto donante de electrones, los compuestos donantes de electrones se añaden bien de forma contemporánea o, si el tratamiento con el compuesto que contienen Ti se hace en varias etapas, los compuestos donantes de electrones se pueden añadir de forma consecutiva de todas las formas posibles.

Antes del tratamiento con el compuesto que contiene Ti, el soporte se puede secar y/o someter a eliminación de alcohol tras la solidificación para lograr la relación molar de EtOH más preferida, que está entre 1,5 y 2,9, con respecto a un mol de MgHal₂. El método de secado y eliminación de alcohol se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas entre 50 °C y 130 °C y/o a presión reducida.

El compuesto que contiene Ti viene representado por medio de la fórmula general Ti(OR)_{m-x}Y_x, en la que R es un grupo alquilo C₁₋₁₀ ramificado o lineal, Y es Cl, Br o I, m es 3 o 4 y x es 1, 2, 3 o 4.

Los compuestos de Ti preferidos son TiCl₃ y TiCl₄.

En otro método de preparación conocido, el soporte de catalizador esférico se muele junto con el(los) donante(s) de electrones y posteriormente se trata con una disolución de TiCl₄. Generalmente, el producto obtenido de ambos métodos de preparación se lava con un hidrocarburo para retirar los sub-productos no deseados.

Los compuestos donantes de electrones se pueden seleccionar entre uno o más del grupo que consiste en ftalatos, diéteres, succinatos y glicoles. Las combinaciones preferidas de compuestos donantes de electrones comprenden mezclas de ftalato/diéter-, ftalato/succinato- o ftalato/glicol. Dichas combinaciones de donantes internos se conocen.

La relación en peso de soporte de catalizador esférico con respecto a compuesto donante de electrones en la composición de catalizador sólido está dentro del intervalo de 0,1 a 50.

Basándose en los métodos descritos anteriormente, un método de preparación de la composición de catalizador sólido comprende el tratamiento del soporte de catalizador esférico con una disolución de TiCl₄ y uno o más compuesto(s) donante(s) de electrones en exceso a temperatura elevada durante un cierto período de tiempo. La temperatura elevada está preferentemente dentro del intervalo de 50 °C a 150 °C. Después de este tratamiento, el producto obtenido se lava preferentemente con un disolvente de hidrocarburo hasta retirar todos los sub-productos no deseados.

La composición de catalizador sólido puede activarse de forma adicional con un clorohidrocarburo, tal como clorobenceno, clorometano, diclorometano o 1,2-dicloroetano, a una temperatura elevada durante un período de 1 a 10 horas, y preferentemente se lava después con un disolvente de hidrocarburo inerte.

En otro método, el soporte de catalizador esférico virgen o parcialmente secado y/o sometido a eliminación de alcohol se suspende en una disolución fría de TiCl₄ y se calienta la suspensión obtenida hasta una temperatura entre 70 °C y 150 °C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5 horas a 3 horas. Este procedimiento se puede llevar a cabo una o más veces. El(los) compuesto donante(s) de electrones se añade(n) a la disolución de TiCl₄ de forma conjunta en una etapa o se puede(n) añadir por separado en dos o más etapas. Posteriormente, el producto obtenido se lava preferentemente con un hidrocarburo inerte para retirar los sub-productos no deseados y el TiCl₄ en exceso.

De forma adicional, se divulga el uso de la composición de catalizador sólido para polimerización de olefinas, en particular, α-olefinas.

Con el fin de iniciar la polimerización de olefinas, se tiene que activar la composición de catalizador sólido anteriormente descrita. La activación de la composición de catalizador sólido se logra preferentemente por medio de la reacción de la composición de catalizador sólido con un compuesto de organoaluminio.

La composición de catalizador sólido resulta particularmente apropiada para la polimerización de α-olefinas que tienen la fórmula general H₂C=CHR, en la que R es hidrógeno o un residuo de hidrocarburo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono. El método de activación comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una composición de catalizador sólido y

b) hacer reaccionar la composición de catalizador sólido con al menos un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula general AlR_nX_{3-n}, en la que R es H o un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es halógeno y 1 < n ≤ 3, en presencia de al menos un compuesto externo donante de electrones.

Preferentemente, el compuesto de organoaluminio AlR_nX_{3-n} es un compuesto de alquilaluminio seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de trialquilo aluminio, haluros de alquil aluminio e hidruros de alquil aluminio. En particular, los compuestos de organoaluminio preferidos AlR_nX_{3-n} están seleccionados entre el grupo que consiste en trietil aluminio, tributil aluminio, trisobutil aluminio y cloruro de dietil aluminio. En particular, el compuesto de

organoaluminio $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ está seleccionado entre alquilalumoxanos.

Si se polimeriza propileno con una composición de catalizador sólido activado resulta deseable producir un polímero con elevada isotacticidad o índice isotáctico. Con el fin de lograr un polímero con elevada isotacticidad, se añade preferentemente un donante externo de electrones a la composición de catalizador sólido antes de la polimerización.

5 El uso de dicho donante externo de electrones normalmente aumenta la isotacticidad del polímero en comparación con una polimerización llevada a cabo sin donante externo de electrones.

Se sabe ampliamente que los compuestos de silicio que tienen la fórmula general $\text{R}^1_a\text{R}^2_b\text{Si}(\text{OR}^3)_c$ se pueden usar como donantes externos de electrones, en los que R^1 y R^2 son grupos alquilo que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, en los que los átomos de carbono seleccionados se puede intercambiar por heteroátomos, en los que los grupos R^1 y R^2 preferidos son grupo alquilo de cadena lateral, grupos alqueno, alquilideno, nafténicos o aromáticos, R^3 es un grupo alquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, en los que los átomos de carbono seleccionados se pueden intercambiar por heteroátomos, en los que los grupos R^3 preferidos son grupos alquilo, especialmente metilo, a y b son cada uno, independientemente uno de otro, un número entero de 0 a 2, preferentemente 1, y c es un número entero de 1 a 3, preferentemente 2.

10
15 Preferentemente, los donantes externos de electrones son ciclohexilmetildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, dibutildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-terc-butildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, 2-(etil)piridil-2-terc-butildimetoxisilano, 1,1,1-trifluoro-2-propil-2-(etil)piridil-2-terc-butildimetoxisilano y 1,1,1-trifluoro-2-propilmetildimetoxisilano.

20 Además, los compuestos de silicio preferidos que tienen la fórmula anteriormente mencionada también contienen un grupo R^1 alquilo ramificado ($a = 1$, $c = 3$) o un grupo nafténico y opcionalmente contienen heteroátomos (R^3 es metilo). Estos compuestos de silicio preferidos incluyen por ejemplo ciclohexiltrimetoxisilano, terc-butiltrimetoxisilano y terc-hexiltrimetoxisilano.

25 Los donantes de electrones externos carentes de silicio pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en 1,3-diéteres, tales como 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, ésteres, tales como 4-etoxibenzoato, cetonas, aminas y compuestos heterocíclicos, tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

30 Como se ha descrito anteriormente, el uso de donantes externos de electrones durante la (co)polimerización de olefinas, en particular propileno, da lugar a polímeros con elevada isotacticidad y baja solubilidad en xileno (expresado como cantidad soluble en xileno (XS)), respectivamente. La cantidad de donante externo añadida a la polimerización normalmente se expresa como la relación molar entre el compuesto de organoaluminio y el donante externo de electrones.

Para controlar el valor de XS dentro de un intervalo deseado, normalmente se añade el donante externo de electrones en una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y el donante externo de electrones de 0,1 a 400, más preferentemente de 1 a 350 y lo más preferentemente de 3 a 250.

35 La composición de catalizador sólido se puede usar en la polimerización de diversas olefinas, en particular α -olefinas que tienen la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CHR}$, como se ha mencionado anteriormente, incluyendo etileno, propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. La composición de catalizador sólido también se puede usar para la polimerización de propileno y la copolimerización de propileno y etileno. Las composiciones de catalizador sólido son especialmente apropiadas para la producción de polipropileno que tiene una distribución más amplia de peso molecular, elevada isotacticidad y elevada actividad en comparación con los polipropilenos obtenidos con catálisis conocida. De particular interés son los polímeros que tienen un valor de MWD (distribución de peso molecular) de más de 4, una fracción soluble en xileno por debajo de un 5 % y una actividad mayor o igual que 20 $\text{kgPP/g}_{\text{cat}}$.

45 Los métodos de producción conocidos para los polímeros son diversos y se pueden dividir en varios grupos. En el primer grupo de métodos, la polimerización tiene lugar en fase de suspensión, mientras que se usa una fase de volumen o de hidrocarburo inerte, en la que el monómero líquido, por ejemplo propileno, sirve como medio de reacción. El segundo grupo de métodos incluye el denominado método de fase gas, en el que el monómero se polimeriza en reactores agitados o de lecho fluido.

50 En todos esos métodos las condiciones de reacción son muy similares. La temperatura durante la polimerización es normalmente de 20 °C a 120 °C, preferentemente de 40 °C a 80 °C, y la presión está normalmente dentro del intervalo de 5 bar a 100 bar, y en particular durante una polimerización en fase gas preferentemente dentro de un intervalo de 1 a 50 bar y durante una polimerización en masa en suspensión dentro de un intervalo de 1 bar a 60 bar. Además del monómero, se alimenta hidrógeno en el reactor en cantidades deseadas para controlar el peso molecular del polímero.

La presente invención se ilustra de forma adicional por medio de los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la presente invención.

55

Preparación del soporte

Ejemplos 1 a 6

Se llevan a cabo los ejemplos 1 a 6 en una primera configuración de equipo de laboratorio.

5 Etapa 1: en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml equipado con una manta calefactora, entrada de N₂, agitador y tapón de caucho para la adición de etanol seco y otras sustancias líquidas, se añadieron 130 ml de aceite de silicona (productor de aceite de silicona: Hanzhou Ya Dong Xinxing Materials Factory, provincia de Zhejiang, China, Tipo: 201). A continuación, se añadieron 20 g (0,21 moles) de MgCl₂ anhidro molido y la cantidad deseada de tensioactivo. Se agitó la mezcla hasta que se dispersó el MgCl₂. Posteriormente, se transfirió la cantidad predeterminada de etanol seco a la mezcla por medio de una jeringa y se calentó la mezcla hasta 125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Posteriormente, se transfirió la mezcla a un segundo matraz.

15 Etapa 2: En el segundo matraz de 500 ml, se introdujeron 140 ml de aceite de silicona que tenía la misma viscosidad que en la primera etapa y se calentó hasta 125 °C antes de transferir la mezcla del primer matraz al segundo matraz. Se agitó la mezcla resultante con un agitador de alta velocidad (FLUKO FA25, obtenido en FLUKO Equipment Shanghai Co., Ltd., China) a 19000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión homogénea de aducto MgCl₂-etanol fundido en el aceite de silicona, antes de transferir la mezcla al tercer matraz.

20 Etapa 3: en el tercer matraz de 5000 ml, se introdujeron 2400 ml de hexano y se enfrió a -25 °C. Se transfirió la mezcla completa de aducto fundido en aceite de silicona desde el segundo matraz al hexano enfriado para solidificar las partículas sustancialmente esféricas del aducto. Posteriormente, se lavaron las partículas solidificadas varias veces con hexano hasta que el contenido de aceite fue menor de un 0,2 % en peso y posteriormente se secó. Finalmente, se midieron el tamaño medio de partícula y la distribución de tamaño de partícula de las partículas lavadas y secas.

Se ejecutó el procedimiento general varias veces con aceite de silicona o mezclas de aceite de silicona con diferentes viscosidades y con diferentes cantidades de etanol añadido a la mezcla. Los ejemplos 4 a 6, que no son de acuerdo con la presente invención, se preparan sin tensioactivo.

25 La Tabla 1 siguiente muestra un resumen de las condiciones de proceso y los resultados.

Ejemplos 7 a (no de acuerdo con la presente invención)

Los ejemplos 7 a 11 se llevan a cabo en una segunda configuración de equipo de laboratorio.

30 Etapa 1: En un reactor de 8 l, se añadieron 3 l de aceite de silicona (productor de aceite de silicio: Haznhou Ya Dong Xinxing materials Factory, provincia de Zhejiang, China. Tipo: 201). Posteriormente, se añadieron 0,4 kg (4,2 moles) de MgCl₂ anhidro molido. Se agitó la mezcla hasta que se dispersó MgCl₂. Posteriormente, se transfirió la cantidad predeterminada de etanol seco a la mezcla y se calentó la mezcla hasta 125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 4 a 5 horas. Posteriormente, se transfirió la mezcla a un segundo reactor.

35 Etapa 2: En el segundo reactor de 30 l, se introdujeron 4 l de aceite de silicona que tenía la misma viscosidad que en la primera etapa y se calentó hasta 125 °C antes de transferir la mezcla del primer reactor al segundo reactor. Se agitó la mezcla resultante con un agitador de alta velocidad a 850 rpm durante 1 hora para obtener una emulsión homogénea de aducto MgCl₂-etanol fundido en el aceite de silicona, antes de transferir la mezcla al tercer reactor.

40 Etapa 3: en el tercer reactor de 250 l, se introdujeron 120 l ml de hexano y se enfrió a -20 °C. Se transfirió la mezcla completa de aducto fundido en aceite de silicona desde el segundo reactor al hexano enfriado para solidificar las partículas sustancialmente esféricas del aducto. Posteriormente, se lavaron las partículas solidificadas varias veces con hexano hasta que el contenido de aceite fue menor de un 0,2 % en peso y posteriormente se secó.

Finalmente, para determinar el tamaño medio de partícula y la distribución de tamaño de partícula, se midieron las partículas lavadas y secas.

La Tabla 1 siguiente muestra un resumen de las condiciones del proceso y los resultados.

Tabla 1

Ejemplo	Viscosidad del líquido [cp]	Contenido de EtOH [mol/mol de MgCl ₂]	Relación de Viscosidad/EtOH	Tensioactivo	Contenido de tensioactivo [mol/mol de MgCl ₂]	d ₅₀ [μm]	Amplitud
1	91	2,9	31,4	Si(OEt) ₄	0,32	43	1,22
2	80	2,9	27,6	Si(OEt) ₄	0,43	53	1,26
3	67	2,9	23,1	Si(OEt) ₄	0,7	70	1,07
4	100	2,9	34,5	-	-	29	1,57
5	87	2,9	30,0	-	-	47	1,34
6	75	2,9	25,9	-	-	63	1,23
7	86	2,8	30,7	-	-	22	1,53
8	84	2,9	29,0	-	-	28	1,69
9	61	2,9	21,0	-	-	38	1,65
10	56	2,9	19,3	-	-	46	1,3
11	41	2,9	14,1	-	-	56	1,68

Ejemplos Comparativos 1 a 5

- 5 Etapa 1: en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml equipado con una manta calefactora, entrada de N₂, agitador y tapón de caucho para la adición de etanol seco y otras sustancias líquidas, se mezclaron 90 ml de aceite de parafina, 80 ml de aceite de silicona y 20 g de MgCl₂ a temperatura ambiente con agitación a 600 rpm (con un agitador obtenido de Shanghai SENCO Technology Co., Ltd., China). A continuación, se añadió la cantidad predeterminada de etanol seco a la mezcla y, posteriormente, se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 125 °C.
- 10 Etapa 2: En el segundo matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml, se introdujeron 100 ml de aceite de silicona y se calentó hasta 125 °C. Se transfirió la mezcla de MgCl₂/aceite de parafina/aceite de silicona del primer matraz al aceite de silicona presente en el segundo matraz. Se agitó la mezcla resultante con un agitador de alta velocidad (FLUKO FA25) a 19000 rpm durante 1 minuto para obtener una emulsión homogénea de aducto MgCl₂-etanol fundido en el aceite de silicona, antes de transferir la mezcla de aceite de parafina/aceite de silicona al tercer matraz.
- 15 Etapa 3: en el tercer matraz de 5000 ml, se introdujeron 2400 ml de hexano y se enfrió a -25 °C. Se transfirió la mezcla de aducto fundido desde el segundo matraz al hexano enfriado para solidificar las partículas sustancialmente esféricas del aducto. Posteriormente, se lavaron las partículas solidificadas varias veces con hexano hasta que el contenido de aceite fue menor de un 0,2 % en peso y posteriormente se secó.
- Finalmente, se midieron el tamaño medio de partícula y la distribución de tamaño de partícula de las partículas lavadas y secas.
- 20 Se determinaron el tamaño medio de partícula y la distribución de tamaño de partícula de los soportes de catalizador esféricos obtenidos y la viscosidad del líquido como se muestra a continuación:
- Tamaño medio de partícula y distribución de tamaño de partícula
- 25 Se usó un Malvern Mastersizer (obtenido en Malvern Instruments GmbH, Alemania) para medir el tamaño medio de partícula y la distribución de tamaño de partícula del soporte de catalizador esférico. Para la medición, se suspendió el soporte de catalizador esférico en n-hexano (calidad A.R.). Se determinó la amplitud (distribución de tamaño de partícula) de acuerdo con la siguiente ecuación: $\text{amplitud} = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$.
- Viscosidad
- Se usó un viscosímetro NDJ-95 (Shanghai Precise Scientific Instrument Company, Alemania) para medir la viscosidad a 30 °C.
- 30

La Tabla 2 muestra un resumen de los resultados.

Tabla 2

Ejemplo Comparativo	Viscosidad del líquido [cp]	Contenido de EtOH [mol/mol de MgCl ₂]	Relación de Viscosidad/EtOH	Tensioactivo	Contenido de tensioactivo [mol/mol de MgCl ₂]	d ₅₀ [µm]	Amplitud
1	79	2,9	27,2			74	1,03
2	93	2,9	32,1			59	1,82
3	124	2,9	42,8			73	1,28
4	150	2,9	51,7			81	1,16
5	180	2,9	62,1			90	1,06

5 Además, se ha determinado la correlación entre el tamaño d₅₀ medio de partícula y la relación viscosidad/EtOH sobre la base de los ejemplos 1 a 11 y ejemplos comparativos 1 a 4.

Los resultados de dicha determinación se muestran en la Figura 1. De acuerdo con la Figura 1, la correlación entre el tamaño d₅₀ medio de partícula y la relación viscosidad/EtOH en los ejemplos 1 a 11 es una relación lineal, mientras que la correlación es una relación no lineal con respecto a los ejemplos comparativos 1 a 5.

10 Los ejemplos comparativos muestran una correlación no lineal debido a que existen aglomeraciones de las partículas de soporte y, por tanto, un valor D50 más grande a pesar de una viscosidad más elevada.

Preparación de catalizador:

Ejemplos 12 a 15 y ejemplos comparativos 6 y 7

15 A un matraz de 3 bocas de 500 ml equipado con una camisa termostática, entrada de N₂, agitador y tapón de caucho para la adición de un soporte de catalizador esférico y otras sustancias, se añadieron 250 ml de TiCl₄ y se enfrió por debajo de -20 °C, y posteriormente se añadieron gradualmente 10 g de soporte esférico obtenido en los ejemplos 6, 7, 10 y 11 y en los ejemplos comparativos 1 y 2, respectivamente. Una vez hubo concluido la adición del soporte, se aumentó la temperatura hasta 40 °C. A esta temperatura se añadió la cantidad predeterminada de ftalato de diisobutilo (DiBP) al matraz y posteriormente se elevó la temperatura a 100 °C y se mantuvo durante 1,5 horas.

20 Después de este período, se retiró el líquido por medio de filtración y se añadieron 120 ml de TiCl₄ nuevo y se hizo reaccionar con el soporte a 125 °C durante 1,5 horas adicionales. Se permitió la deposición de la composición de catalizador sólido y se retiró de nuevo el líquido por medio de filtración. Este método se repitió durante una segunda vez y posteriormente se lavó varias veces la composición de catalizador sólido obtenida con hexano, hasta que el contenido de Ti del agua de lavado recogida fuese menor de 0,05 mg/ml.

25 Se midieron las propiedades y la actividad de la composición de catalizador sólido obtenida con los siguientes métodos.

Tamaño de partícula

Se midió el tamaño medio de partícula como se ha descrito anteriormente con un Malvern Mastersizer.

Análisis de componentes

30 Se usó un espectrofotómetro (723P, Shanghai Spectrum Instrument Company, China) para medir el contenido de Ti en la composición de catalizador sólido y se usó cromatografía de gases (Agilent 6820, obtenida a partir de Agilent Technologies Deutschland GmbH, Alemania) para medir el contenido de ftalato en la composición de catalizador sólido.

Evaluación de la actividad de la composición de catalizador sólido (polimerización en masa)

35 En un reactor de acero inoxidable de alta presión de 5 l equipado con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación de catalizador, sistema de alimentación de líquidos y camisa termostática, se introdujeron de 10 a 15 mg de una composición de catalizador sólido obtenida de la manera anterior, junto con 2,5 mmol de trietilaluminio (TEA), 0,1 mmol de ciclohexildimetoximetil silano (CHMMS), 0,04 mol de H₂ y 2,3 l de propileno líquido, y se calentaron a 70 °C en 10 a 15 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se retiró el monómero

ES 2 655 638 T3

que no había reaccionado y se obtuvo un polvo de polipropileno. Se calculó la actividad de la composición de catalizador sólido por medio de la siguiente fórmula:

$$\text{Actividad} = \text{peso (polímero, g)} / \text{peso (catalizador, mg)}$$

Además, se midieron las propiedades del polipropileno obtenido con los siguientes métodos.

5 Índice en masa fundida

Se midió el índice en masa fundida de acuerdo con ASTM D1238-2004a.

Densidad aparente

Se midió la densidad aparente de acuerdo con ASTM D 1895-96 (2003).

Cantidad soluble en xileno (XS)

- 10 Se llevó a cabo la medición de acuerdo con ISO 16152:2005 (Xileno soluble: XS). En particular, se usó un medidor de sobremesa de resonancia magnética nuclear Oxford (OXFORD mini Case MARAN Ultra) para evaluar la isotacticidad y la cantidad soluble en xileno (XS), respectivamente, del polipropileno. Para la medición, se secaron 5 g ($\pm 0,001$ g) de polímero a 130 °C en un horno de vacío durante 2 horas antes de la introducción en un tubo de vidrio apropiado para la medición. El tubo que contenía el polímero seco se mantuvo en un baño de agua durante
- 15 aproximadamente 30 minutos para ajustar la temperatura a 40 °C. Posteriormente, se instaló el tubo en un receptáculo de muestra del instrumento de RMN y se midió la curva de resonancia. Se calcularon la isotacticidad y XS, respectivamente, por medio de comparación de la curva medida con una curva patrón.

A continuación, la Tabla 3 proporciona un resumen del rendimiento catalítico de las composiciones de catalizador sólido obtenido de la manera anterior.

20 Tabla 3

Soporte		Catalizador/polipropileno							
Ejemplo	dso [μm]	Ejemplo	dso [μm]	Ti [%]	DiBP [%]	Actividad [kgPP/gcat]	Índice en Masa Fundida [g/10 min]	Densidad Aparente y [g/ml]	XS [%]
6	63	16	44,04	3,46	7,50	37,63	8,36	0,476	2,50
7	22	17	20,79	2,91	8,33	38,77	10,83	0,454	3,65
10	46	21	35,21	2,54	6,97	39,39	10,49	0,462	2,00
11	56	22	42,32	3,61	6,51	41,30	11,06	0,468	3,46
Ejemplo Comparativo	dso [μm]	Ejemplo	dso [μm]	Ti [%]	DiBP [%]	Actividad [kgPP/gcat]	Índice en Masa Fundida [g/10 min]	Densidad Aparente y [g/ml]	XS [%]
1	74	6	53,82	3,28	12,58	33,98	7,20	0,458	1,86
2	59	7	44,9	3,0	11,8	35,19	6,20	0,499	1,5

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para ajustar el tamaño medio de partícula de un soporte de catalizador esférico, que consiste en partículas de aducto $MgHal_2$ -etanol, en el que Hal está seleccionado entre el grupo que consiste en Cl, Br y F, que tiene un valor de $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$ de 1,05 a 1,7 y un tamaño d_{50} medio de partícula de 10 μm a 150 μm medido con un Malvern Mastersizer de acuerdo con el método descrito en la sección experimental de la presente memoria descriptiva, que comprende las etapas:
- 5 a) proporcionar un líquido que sea miscible con un aducto de $MgHal_2$ -etanol;
- b) añadir $MgHal_2$ y uno o más tensioactivo(s), en el que Hal está seleccionado entre el grupo que consiste en Cl, Br y F, al líquido y provocar la dispersión en el mismo;
- 10 c) añadir etanol a la dispersión obtenida en la etapa b) en una cantidad β [mol/mol de $MgHal_2$], de manera que v [cP]/ β [mol/mol de $MgHal_2$] esté dentro del intervalo de 13 a 35, para formar un aducto $MgCl_2$ -etanol, y calentar la mezcla obtenida de manera que el aducto $MgHal_2$ -etanol se funda, en el que v [cP] es la viscosidad del líquido proporcionado en la etapa a) medida a 30 °C con un viscosímetro NDJ-95;
- 15 d) añadir la mezcla obtenida en la etapa c) al mismo líquido que se usa en la etapa a) calentado de manera que el aducto $MgHal_2$ -etanol se mantenga en estado fundido, y homogeneizar la mezcla obtenida; y
- e) transferir la mezcla homogeneizada obtenida en la etapa d) a un líquido de hidrocarburo enfriado a una temperatura dentro del intervalo de -30 °C a 0 °C.
- 2.- El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el líquido está seleccionado entre el grupo que consiste en aceite de silicona, hidrocarburos alifáticos que tienen al menos 8 átomos de carbono e hidrocarburos aromáticos que tienen al menos 6 átomos de carbono.
- 20 3.- El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el líquido es un aceite de silicona.
- 4.- El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el aceite de silicona está seleccionado entre el grupo que consiste en polidimetilsiloxano, polidietilsiloxano y polidipropilsiloxano.
- 5.- El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la viscosidad v del líquido está dentro del intervalo de 30 cP a 120 cP, medida a 30 °C.
- 25 6.- El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se añade etanol en una cantidad de 1 mol de etanol/mol de $MgCl_2$ a 6 moles de etanol/mol de $MgCl_2$.
- 7.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tensioactivo está seleccionado entre el grupo que consiste en silicatos, boratos y fosfatos.
- 30 8.- El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tensioactivo es una mezcla de un alcohol y un poliéter.
- 9.- El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se añade el tensioactivo en una cantidad de 0,05 moles de tensioactivo/mol de $MgHal_2$ a 1,5 moles de tensioactivo/mol de $MgHal_2$.
- 10.- El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que Hal es Cl.
- 35

Fig. 1

