

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 572**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2013 PCT/EP2013/076013**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095473**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2013 E 13802057 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2935353**

54 Título: **Proceso de múltiples etapas para la polimerización de etileno**

30 Prioridad:

19.12.2012 EP 12198087
20.12.2012 US 201261739832 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.05.2018

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Pontaccio 10
20121 Milano, IT

72 Inventor/es:

MAUS, ANDREAS;
MEIER, GERHARDUS;
COLLINA, GIANNI y
BRITA, DIEGO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 667 572 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

Proceso de múltiples etapas para la polimerización de etileno.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un proceso de suspensión de múltiples etapas para la polimerización de etileno, en particular para la producción de polietileno de distribución de peso molecular relativamente adaptado para ser usado en grandes aplicaciones de moldeo por soplado, llevado a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende un componente catalizador sólido que tiene características químicas y físicas específicas.

Antecedentes de la invención

- 10 La polimerización de suspensión para preparar polímeros de etileno es una técnica conocida en la cual un diluyente de hidrocarburo no polimerizable se usa como medio de reacción. Este tipo de polimerización en general se lleva a cabo en un reactor de flujo turbulento, tal como un reactor de tubería continuo en la forma de un bucle o en reactores de tanque de agitación continua (CSTR). El denominado reactor a bucle es bien conocido y se describe en la Encyclopedia of Chemical Technology, 3ra. edición, vol. 16, página 390. En el reactor a bucle y también en el CSTR pueden producirse resinas de LLDPE y HDPE.

- 15 La DPM es una característica particularmente importante para los (co)polímeros de etileno, debido a que afecta el comportamiento reológico y, por lo tanto, la procesabilidad de la fusión y las propiedades mecánicas finales. Las poliolefinas que tienen una DPM amplia, particularmente junto con pesos moleculares promedio relativamente altos, son preferidas en condiciones de procesamiento de extrusión a alta velocidad (fabricación de películas y tuberías) en las cuales una DPM limitada podría provocar una fractura por fusión.

- 20 El polietileno a usar en aplicaciones de moldeo por soplado y en particular para grandes fabricaciones de moldeo por soplado, podría tener diferentes requisitos en términos de DPM. En realidad, la ampliación de la DPM provoca que la resistencia a la fusión del polímero sea más alta lo que, como consecuencia, aumenta la dificultad al cortar la soldadura de apriete (exceso de la resina fuera del molde durante el moldeo de soplado por extrusión) del artículo terminado final.

- 25 El polietileno que tiene una DPM amplia puede prepararse mediante un proceso de múltiples etapas basado en la producción de diferentes fracciones de polímero en peso molecular en cada etapa, secuencialmente formando macromoléculas con diferentes longitudes en las partículas del catalizador.

- 30 Con este fin, puede usarse un reactor a bucle doble donde los dos reactores están conectados en serie en los cuales puede producirse una fracción de alto peso molecular en el primer reactor a bucle y una fracción de bajo peso molecular puede producirse en el segundo reactor a bucle. De esta manera, se fabrica un polímero bimodal o un polímero que tiene una amplia distribución de peso molecular.

- 35 Un polietileno multimodal también puede prepararse a través de una secuencia de reacción de múltiples etapas que comprende etapas de polimerización de la suspensión sucesivas llevadas a cabo en condiciones predeterminadas y de reacción diferentes en reactores de tanque agitados continuamente de manera de obtener fracciones de polietileno que tengan diferente peso molecular promedio. En este caso, los monómeros y un regulador de masa molar, preferiblemente hidrógeno, se polimerizan en primer lugar en un primer reactor en un primer conjunto de condiciones de reacción en presencia del medio de suspensión y un catalizador adecuado, preferiblemente un catalizador Ziegler, luego se transfieren a un segundo reactor y luego se polimerizan en un segundo conjunto de condiciones de reacción, y, si el polietileno a ser preparado es por ejemplo trimodal, se transfiere adicionalmente a un tercer reactor y se polimeriza adicionalmente en un tercer conjunto de condiciones de reacción, difiriendo las condiciones de la primera reacción de las condiciones de la segunda y tercera reacción para obtener tres fracciones de polietileno que tienen diferente peso molecular promedio. Esta diferencia en peso molecular en las diferentes fracciones de polímero de etileno se evalúa normalmente a través de la determinación del índice de fluidez.

- 45 Un proceso de este tipo se divulgó en WO2010/097305 que se refiere a un proceso para preparar polietileno para la aplicación de tubería dotada con una distribución de peso molecular amplia (relación de flujo de fusión F/P, que es la relación entre el valor del índice de fusión medido de acuerdo con ASTM 1238 condición "F" y el valor del índice de fusión medido de acuerdo con ASTM 1238 condición "P" mayor que 25) llevada a cabo en un proceso de múltiples etapas con un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, halógeno y que tiene una porosidad específica.

- 50 Aunque el proceso parece trabajar bien bajo las condiciones empleadas para la preparación de DPM muy amplias, sufre de mala operabilidad (bloqueo del reactor externo enfriado) y bajas actividades cuando las condiciones de polimerización se ajustan para la preparación de polietileno de distribución de peso molecular más estrecha.

El solicitante ha encontrado ahora que la operabilidad y actividad del proceso pueden mejorarse por una modificación específica del componente catalizador.

Compendio de la invención

Por consiguiente, constituye un objeto de la presente invención un proceso de suspensión para preparar un polímero de etileno que tenga una relación de flujo de fusión F/P, que es la relación entre el valor de índice de fusión medido de acuerdo con ASTM 1238 condición "F" y el valor de índice de fusión medido de acuerdo con ASTM 1238 condición "P" igual o menor que 27 llevado a cabo en dos o más etapas de polimerización a temperaturas en el rango de 60 a 120°C, en el cual al menos dos de dichas dos o más etapas de polimerización se llevan a cabo en cantidades diferentes del regulador de peso molecular, dicho proceso siendo llevado a cabo en presencia de (A) un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, Al, halógeno, que tiene una porosidad (PF), medida por el método de mercurio y debido a poros con un radio igual o menor que 1 µm, de al menos 0,3 cm³/g y un área superficial determinada por el método BET menor que 100 m²/g, y siendo caracterizado adicionalmente por el hecho de que más del 10% de los átomos de titanio están en un estado de valencia menor que 4 y (B) un compuesto de organoaluminio.

Descripción detallada de la invención

Preferiblemente, la porosidad (P_F) es mayor que 0,4 cm³/g y preferiblemente varía de 0,4 a 1 cm³/g, más preferiblemente de 0,45 a 0,9 cm³/g.

Preferiblemente dicho componente catalizador sólido (A) se caracteriza por un área superficial determinada por el método BET que varía de 30 a 80 m²/g.

La porosidad medida mediante el método BET se encuentra generalmente comprendida entre 0,1 y 0,7, preferiblemente entre 0,15 y 0,5 cm³/g.

En un aspecto preferido el componente catalizador de la invención comprende un compuesto de Ti que tiene al menos un enlace Ti-halógeno soportado en un cloruro de magnesio que es preferiblemente dicloruro de magnesio y más preferiblemente dicloruro de magnesio en forma activa. En el contexto de la presente solicitud la expresión cloruro de magnesio significa compuestos de magnesio que tienen al menos un enlace de cloruro de magnesio.

En el componente catalizador de la invención el valor de radio del poro promedio, para la porosidad debido a poros de hasta 1 µm, varía de 0,01 a 0,5µm, preferiblemente de 0,08 a 0,30 µm.

Las partículas del componente sólido (A) preferiblemente tienen básicamente morfología esférica y diámetro promedio comprendido entre 5 y 50 µm, preferiblemente de 8 a 35 µm, más preferiblemente de 10 a 30 µm y especialmente de 10 a 25 µm. Con partículas que poseen una morfología básicamente esférica se quiere hacer referencia a aquellas en las que la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o inferior a 1,5 y, preferiblemente, inferior a 1,3.

El dicloruro de magnesio en la forma activa se caracteriza por espectros de rayos X en los cuales la línea de difracción más intensa aparece en el espectro de los cloruros no activos (estructura distanciada de 2,56Å) se disminuye en intensidad y se amplía en tal medida que se fusiona totalmente o parcialmente con la línea de reflexión entrando en la distancia de estructura (d) de 2,95Å. Cuando la fusión está completa el único pico amplio generado tiene el máximo de intensidad que cambia hacia los ángulos más bajos que los de la línea más intensa.

Los componentes sólidos de la invención pueden comprender también un compuesto donante de electrones (donante interno) seleccionado, por ejemplo, de entre éteres, ésteres, aminas y cetonas. Si los hay, es aconsejable usar bajas cantidades de donante, tal como para proporcionar relaciones molares ED/Ti en el componente catalizador sólido final menores que 1, preferiblemente menores que 0,5 y en ciertos casos no incluir ninguna cantidad de compuesto donante de electrones para que esté ausente en el componente catalizador sólido (A) final.

Los compuestos de titanio preferidos tienen la fórmula Ti(OR^{II})_nX_{y-n}, en donde n es un número comprendido entre 0 y 3 inclusive, y es la valencia de titanio, R^{II} es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y X es halógeno. En particular, R^{II} puede ser etilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, n-octilo y fenilo (bencilo); X es preferiblemente cloro.

Si y es 4, n varía preferiblemente de 0 a 2; si y es 3, n varía preferiblemente de 0 a 1. TiCl₄ y TiCl₃ son especialmente preferidos. También se prefiere que más del 15% y preferiblemente más del 20% de los átomos de titanio estén en el estado de valencia inferior a 4. Como una realización preferida adicional la cantidad de átomos de Ti en un estado de valencia inferior a 4 varía de 25 a 90% en base a la cantidad total de átomos de Ti.

Como resultado del proceso de preparación, el componente catalizador contiene también átomos de aluminio preferiblemente en cantidades en el rango de 0,1 a 5%p. y preferiblemente de 0,1 a 2,5%p. en base al peso total de dicho componente catalizador sólido.

La preparación del componente catalizador sólido puede ser llevada a cabo de acuerdo con varios métodos.

Un método adecuado para la preparación de componentes esféricos mencionados anteriormente comprende un paso en el cual un compuesto MgCl₂.mR^{III}OH, en donde 0,3 ≤ m ≤ 1,7 y R^{III} es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo

que tiene de 1 a 12 átomos de carbono se hace reaccionar con dicho compuesto de titanio de la fórmula $Ti(OR^I)_nX_y$, en la cual n, y, X y R^I tienen el mismo significado que el ya definido.

En este caso $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$ representa un precursor de dihaluro de Mg. Precursores de $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$ adecuados pueden prepararse en general al someter precursores que tienen una cantidad más alta de alcohol a un proceso de desalcoholización térmica y/o química. El proceso de desalcoholización térmica se lleva a cabo en flujo de nitrógeno a temperaturas comprendidas entre 50 y 150°C hasta que el contenido de alcohol se reduce al valor en el rango de 0,3 a 1,7. Un proceso de este tipo se describe en EP 395083.

Los precursores a ser desalcoholizados se obtienen mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Después, la emulsión se aplaca rápidamente, provocando así la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Métodos representativos para la preparación de estos aductos esféricos se describen, por ejemplo, en USP 4.469.648, USP 4.399.054 y WO98/44009. Otro método útil para la esferulización es el enfriamiento por pulverización descrito, por ejemplo, en USP 5.100.849 y 4.829.034.

En el paso de reacción entre el compuesto de titanio y el precursor de $MgCl_2 \cdot mR^{III}OH$, la relación molar Ti/Mg es estequiométrica o mayor; preferiblemente esta relación es mayor que 3. Aun más preferiblemente, se usa un gran exceso de compuesto de titanio. Los compuestos de titanio preferidos son tetrahaluros de titanio, en particular $TiCl_4$. La reacción con el compuesto de Ti puede ser llevada a cabo mediante la suspensión del aducto en $TiCl_4$ frío (en general a 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-140°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-8 preferiblemente de 0,5 a 3 horas. El exceso de compuesto de titanio puede separarse a temperaturas altas mediante filtración o sedimentación y extracción con sifón.

Además, la distribución de tamaño de partícula es limitada, estando la amplitud de la distribución de las partículas catalizadoras comprendida entre 0,7 y 1,3, preferiblemente entre 0,8 y 1,2. La amplitud de la distribución se define

como el valor de la relación $\frac{P90 - P10}{P50}$, donde P90 es el valor del diámetro de forma tal que el 90% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a este valor; P10 es el valor del diámetro de forma tal que el 10% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a ese valor y P50 es el valor del diámetro de forma tal que el 50% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a este valor.

En los procesos de preparación preferidos el componente catalizador sólido obtenido después de la reacción con el compuesto de titanio se somete a una etapa adicional, en la cual el sólido obtenido se pone en contacto con un compuesto de alquilo de aluminio para generar el componente catalizador sólido. El compuesto de alquilo de aluminio puede seleccionarse de compuestos de aluminio de hidrocarbilo en los cuales los grupos hidrocarbilo, iguales o diferentes, tienen de 1 a 10 átomos de carbono en el radical hidrocarbilo. Compuestos de aluminio de hidrocarbilo preferidos son compuestos de trialquilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio y trialquenilaluminio tales como triisoprenilaluminio. Se le da preferencia al trietilaluminio, tri-n-octilo (TnOA) y triisoprenilaluminio. También pueden usarse haluros de alquilaluminio y, en particular, cloruros de alquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio (DEAC), cloruro de diisobutilaluminio, Al-sesquicloruro y cloruro de dimetilaluminio (DMAC).

La mezcla de los dos reactivos puede llevarse a cabo en un recipiente agitado a una temperatura de -30°C a 150°C, preferiblemente de 0 a 100°C, durante un periodo de tiempo en el rango de 10 min a 48 horas, preferiblemente de 1 hora a 36 horas. En términos generales, las temperaturas más altas permiten tiempos de contacto más cortos mientras que, por el contrario las temperaturas más bajas pueden requerir tiempos de reacción más largos. El contacto preferiblemente ocurre en diluyentes de hidrocarburos como propano, hexano, xileno, etc. El compuesto de cloruro de alquilo de aluminio se usa en cantidades de manera que la relación molar Al/Ti (calculada con referencia al contenido de Ti del componente catalizador sólido como se obtuvo en el paso previo) sea de 0,05 a 10, preferiblemente de 0,1 a 5.

Después de la reacción, los lavados de hidrocarburo pueden llevarse a cabo hasta que el licor madre del sobrenadante tenga concentraciones de Cl y Ti de menos de 10 mmol/l.

El componente catalizador (B) de la invención se selecciona de los compuestos Al-alquilo posiblemente halogenados. En particular, se selecciona de compuestos de Al-trialquilo, por ejemplo son preferidos Al-trimetilo, Al-trietilo, Al-tri-n-butilo, Al-triisobutilo. La relación Al/Ti es mayor que 1 y en general está comprendida entre 5 y 800.

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

El sistema catalizador formado de esta manera puede usarse directamente en el proceso de polimerización de la invención o, alternativamente, puede prepolimerizarse de antemano.

Como se explicó, el proceso de la presente invención para la preparación de polietileno de peso molecular amplio comprende al menos dos etapas de polimerización llevadas a cabo con diferentes cantidades de regulador de peso molecular. Como se mencionó, el proceso puede llevarse a cabo ya sea en un reactor de tanque de agitación continua o en un reactor a bucle completo líquido. Independientemente de la técnica del proceso, el hidrógeno es el regulador de peso molecular preferido.

Cuando se usan reactores a bucle completo líquidos, el diluyente de suspensión de hidrocarburo es preferiblemente isobutano, pero también pueden usarse otros diluyentes de hidrocarburo conocidos en la técnica, como hexano, heptano o mezclas de los mismos. A este respecto, es preferible que el presente proceso se lleve a cabo de acuerdo con el proceso de EP 0649860, como se describió anteriormente. Preferiblemente, se mantiene una baja concentración de hidrógeno en el primer reactor, por ejemplo entre 0 y 0,1% en volumen y una alta concentración de hidrógeno en el segundo reactor, por ejemplo entre 0,5 y 2,4% en volumen.

Preferiblemente, la presión del reactor varía de 30 a 55 bar, más preferiblemente de 40 a 50 bar. La presión del reactor en cierta medida controla la cantidad de suspensión que se quita del reactor. Una realización de un proceso de reactor a bucle doble se resume a continuación. El proceso es un proceso continuo. El etileno se polimeriza en isobutano en presencia de un comonomero, por ejemplo hexeno-1, hidrógeno, catalizador, agente de activación y agente anti-suciedad. La suspensión se hace circular por una bomba en el reactor que consiste esencialmente en secciones de tubería con camisa vertical conectadas por codos. El calor de la polimerización se retira por una camisa de enfriamiento por agua. El polietileno se quita del reactor con un poco de diluyente a través de patas de vertido y válvulas de descarga discontinuas. Solo se retira una pequeña fracción del flujo circulante total. Se mueve a una sección de desgasificación de polímero en la cual se aumenta el contenido sólido.

Cuando se usan reactores de tanque de agitación continua, el proceso de polimerización se lleva a cabo preferiblemente con una concentración de hidrógeno más alta que se configura en el primer reactor. En los reactores posteriores adicionales, la concentración de hidrógeno preferiblemente se reduce gradualmente para que la concentración de hidrógeno usada en el tercer reactor sea más baja con respecto a la concentración de hidrógeno usada en el segundo reactor. El medio de suspensión es típicamente un hidrocarburo saturado que es líquido en las condiciones de polimerización. Preferiblemente, cuando se usan tres reactores, en el segundo reactor y en el tercer reactor se usa una concentración de comonomero predeterminada, que aumenta preferiblemente del segundo reactor al tercer reactor. Como se estableció anteriormente, en los procesos donde se prepara una fracción de copolímero de etileno, preferiblemente en el segundo reactor y en el tercer reactor, el etileno se usa entonces como monómero y una olefina que tiene de 4 a 8 átomos de carbono se usa preferiblemente como comonomero.

La (co)polimerización de etileno se lleva a cabo a temperaturas en el rango de 70 a 90°C, preferiblemente de 80 a 90°C, a una presión preferida en el rango de 2 a 20 bar, preferiblemente de 2 a 10 bar.

La distribución de masa molecular de la composición de moldeado de polietileno de la presente invención puede ser trimodal. Entonces, para preparar una composición de moldeado de polietileno trimodal, la polimerización de etileno se lleva a cabo preferiblemente en un proceso de suspensión continua llevado a cabo en tres reactores conectados en serie, en donde las condiciones de reacción preferiblemente diferentes se ajustan respectivamente en los tres reactores. Por consiguiente, en el primer reactor, los componentes catalizadores (A) y (B) se alimentan preferiblemente juntos con un medio de suspensión, etileno e hidrógeno. Preferiblemente, no se introduce ningún comonomero en el primer reactor. La suspensión del primer reactor se transfiere entonces a un segundo reactor en el cual se agrega etileno, hidrógeno y preferiblemente también una cantidad predeterminada de comonomero, por ejemplo, 1-buteno. La cantidad de hidrógeno alimentada en el segundo reactor se reduce preferiblemente en comparación con la cantidad de hidrógeno alimentado en el primer reactor. La suspensión del segundo reactor se transfiere al tercer reactor. En el tercer reactor, se introduce etileno, hidrógeno y preferiblemente una cantidad predeterminada de comonomero, por ejemplo, 1-buteno, preferiblemente en una cantidad más alta que la cantidad de comonomero usado en el segundo reactor. La cantidad de hidrógeno en el tercer reactor se reduce en comparación con la cantidad de hidrógeno en el segundo reactor. De la suspensión de polímero que sale del tercer reactor el medio de suspensión se separa y el polvo de polímero resultante se seca y luego preferiblemente se granula.

En particular, mediante una selección apropiada de las condiciones de polimerización en las distintas etapas (cantidad de hidrógeno, temperatura, tiempo de residencia, etc.) se producen (co)polímeros de etileno que tienen una relación de índice de fusión F/P más baja que 27 y en particular en el rango de 19 a 24, que es la más adecuada para moldeados por soplado y en particular moldeado por soplado grande. La composición de polietileno obtenida muestra una densidad en el rango de 0,95 a 0,96, una Velocidad de flujo en estado fundido de acuerdo con ASTM 1238 condición "P" de 0,1 a 2.

La composición de polietileno de la invención puede comprender aditivos a ser mezclados con el polietileno. Ejemplos de estos aditivos son estabilizadores de calor, antioxidantes, absorbentes UV, estabilizadores de luz, desactivadores metálicos, compuestos que descomponen el peróxido y coestabilizadores básicos en cantidades de

0 a 10 % en peso, preferiblemente de 0 a 5 % en peso, y también rellenos, agentes de refuerzo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, abrillantadores ópticos, materiales retardantes de llama, agentes antiestáticos, agentes de soplado o una combinación de estos, en cantidades totales de 0 a 50 % en peso, en base al peso total de la mezcla.

- 5 Como ya se mencionó, los catalizadores de la presente invención permiten que el proceso se ejecute sin problemas y con precisión y ofrecen la capacidad de polimerizar con alta actividad en las condiciones usadas produciendo un polietileno con propiedades mecánicas valiosas.

Ejemplos

Caracterizaciones

- 10 Las propiedades se determinan de acuerdo con los siguientes métodos:

densidad: medida a 23°C de acuerdo con ISO 1183, en [g/cm³];

- Porosidad y área superficial con nitrógeno: se determinan de acuerdo con el método B.E.T (aparato utilizado SORP-TOMATIC 1900 Carlo Erba).
- Porosidad y área superficial con mercurio:

- 15 La medición se lleva a cabo mediante el uso de un "Porosímetro serie 2000" Carlo Erba.

La porosidad se determina mediante la absorción de mercurio bajo presión. Para esta determinación, se hace uso de un dilatómetro calibrado (diámetro 3 mm) CD₃ (Carlo Erba) conectado a un depósito de mercurio y a una bomba de alto vacío (1·10⁻² mbar). Una cantidad pesada de muestra se coloca en el dilatómetro. Luego, el aparato se coloca a alto vacío (<0,1 mm Hg) y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. A continuación, el dilatómetro se conecta al depósito de mercurio y el mercurio se deja fluir lentamente hasta que alcanza el nivel marcado en el dilatómetro a la altura de 10 cm. La válvula que conecta el dilatómetro a la bomba de vacío se cierra y luego la presión del mercurio se aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 140 kg/cm². Bajo el efecto de la presión, el mercurio entra en los poros y el nivel disminuye según la porosidad del material.

- 20

La porosidad (cm³/g), tanto la total como la que se debe a poros de hasta 1 μm, la curva de distribución de poros y el tamaño medio de los poros se calculan directamente a partir de la curva de distribución de poros integral, que es una función de la reducción de volumen del mercurio y las válvulas de presión aplicadas (todos estos datos son proporcionados y elaborados por la computadora relacionada con el porosímetro, que se encuentra equipada con un programa "MILESTONE 200/2.04" de C. Erba).

- 25

Índice de fluidez MIF: ASTM-D 1238 condición F

- 30 Índice de fluidez MIP: ASTM-D 1238 condición P

Densidad aparente: DIN-53194

Determinación de Mg, Ti_(tot) y Al: se ha llevado a cabo a través de espectroscopía de plasma acoplado por inducción (ICP) en un "espectrómetro I.C.P de ARL Accuris".

- 35 La muestra se preparó pesando analíticamente, en un crisol de platino "Fluxy", 0,1 ÷ 0,3 g de catalizador y 3 g de mezcla 1/1 de metaborato/tetraborato de litio. El crisol se colocó en una llama de mechero Bunsen débil para el paso de quemado y después de la adición de algunas gotas de solución de KI insertadas en un aparato especial "Claisse Fluxy" para la combustión completa. El residuo se recogió con una solución de HNO₃ 5% v/v y luego se analizó a través de ICP en la siguiente longitud de onda: Magnesio, 279,08 nm; Titanio, 368,52 nm; Aluminio, 394,40 nm.

Determinación de especies de titanio reducido

- 40 0,5÷2 g de la muestra en forma de polvo se disuelven en 100÷150 ml de HCl 2,7M en presencia de hielo seco para crear una atmósfera inerte. La solución obtenida de esta manera se somete entonces a una titulación volumétrica con una solución de sulfato férrico de amonio 0,1 N en agua, en presencia de hielo seco, usando como indicador del punto de equivalencia sulfocianato de amonio (solución de agua 25% p./v). Los cálculos estequiométricos en base al volumen del agente de titulación consumido proporcionan la cantidad de peso de Ti³⁺ en la muestra.

- 45 Ejemplo 1

Preparación del componente sólido (A)

Preparación del aducto de MgCl₂-EtOH esférico

Se preparó un aducto de alcohol y cloruro de magnesio que contenía aproximadamente 3 mol de alcohol con forma esférica y tamaño promedio de aproximadamente 12μm siguiendo el método descrito en el ejemplo 2 de USP 4.399.054.

- 50

El soporte esférico, preparado de acuerdo con el método general se sometió a tratamiento térmico, en una corriente de N_2 , en un rango de temperatura de 50-150°C hasta que las partículas esféricas tuvieron un contenido de etanol residual de aproximadamente 22%p. En un reactor de tanque agitado de 40L, se introdujeron 35L de $TiCl_4$ purgados con nitrógeno a 0°C. Luego, a la misma temperatura, se agregaron con agitación 2450g de un aducto de $MgCl_2/EtOH$ esférico que contenía 22%p. de etanol y preparado como se describió anteriormente. La temperatura se elevó a 135°C en 2h y se mantuvo durante 3,5h. Luego, la agitación se discontinuó, se permitió que el producto sólido se asentara y se extrajo el líquido sobrenadante con sifón. El residuo sólido se lavó entonces dos veces con hexano nuevo a 60°C y tres veces más a 25°C y se secó al vacío a 30°C y luego se analizó.

Postratamiento

10 El componente catalizador obtenido de esta manera se suspendió en hexano a una concentración de 60 mmol/L en base a átomos de Ti y se hizo reaccionar con TnOA durante 4,8 horas a 60°C con agitación usando una cantidad de aluminio de alquilo de manera que la relación Al/Ti fuera 0,85/1. Después de ese tiempo la suspensión se lavó con hidrocarburo, se secó y se analizó. La cantidad de especies de titanio reducida fue 24%. La porosidad de Hg fue 0,63cm³/g, con un radio de poro promedio de 0,15µm, mientras que el área superficial medida por BET fue 51,6 m²/g. El contenido de Al fue 0,5%p.

El catalizador luego se volvió a suspender en hexano para su uso en la polimerización.

Polimerización de etileno.

La polimerización de etileno se llevó a cabo en un proceso continuo en tres reactores de agitación continua conectados en serie. El catalizador preparado como se describió anteriormente en el ejemplo 1 se alimentó en el primer reactor en una cantidad de 3,2mmol/h junto con suficiente hexano como medio de suspensión, trietilaluminio como cocatalizador (0,6 mmol/l), etileno e hidrógeno. La cantidad de etileno y la cantidad de hidrógeno se fijaron de manera que la relación H_2/C_2 fuera 2. El primer reactor se alimentó con Hexano, etileno, catalizador y co-catalizador y la polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 80°C, una presión de 5,0 bar, una relación H_2/C_2 de 2,0 con un tiempo de residencia medio (t) de 4,1 horas. Además del enfriamiento con camisa del reactor (presente en los 3 reactores), la parte principal del calentamiento de reacción se disipa mediante un enfriador externo. Por lo tanto la suspensión se bombea desde el reactor 1 a través de un enfriador de tubería con camisa doble donde la suspensión se enfría a una temperatura por debajo de la temperatura del reactor 1. De allí la suspensión de polímero-hexano se vuelve al reactor 1.

Desde el reactor 1 la suspensión se transfiere a un primer tanque de venteo intermedio, que permite que se despresurice el hidrógeno y luego hacia el reactor 2 donde la relación de H_2/C_2 es 0,37. En el segundo reactor se alimentó más etileno y la polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 85°C, una presión de 4,7 bar, con un tiempo de residencia medio (t) de 1,6 horas. Igual que al reactor 1, el reactor 2 se enfrió mediante enfriamiento con camisa y un enfriador externo adicional (tubería con camisa doble), que retira la mayoría del calor de la reacción.

Los bucles del enfriador externo son susceptibles a interrupciones y bloqueo que podrían ser tan críticos que la polimerización debe ser detenida.

Desde el reactor 2 la suspensión se transfiere a través de un recipiente de despresurización de hidrógeno adicional (venteo 2) al reactor 3 donde la relación H_2/C_2 fue 0,06.

El tercer reactor - donde se alimentó el etileno adicional - se operó a una temperatura de 81°C, a una presión de 3,4 bar, con un tiempo de residencia medio de 0,8 horas. En el tercer reactor se alimentó una cantidad de 0,3 g de 1-buteno por kg de etileno. Luego la suspensión de polímero salió del reactor 3, se separaron el disolvente y el polímero y el polvo de polímero se secó y granuló.

Los resultados de la polimerización se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Preparación del componente sólido (A)

45 Preparación del aducto de $MgCl_2-EtOH$ esférico

Se preparó un aducto de alcohol y cloruro de magnesio que contenía aproximadamente 3 mol de alcohol con forma esférica y tamaño promedio de aproximadamente 12µm, siguiendo el método descrito en el ejemplo 2 de USP 4.399.054.

50 El soporte esférico, preparado de acuerdo con el método general se sometió a tratamiento térmico, bajo una corriente de N_2 , por un rango de temperatura de 50-150°C hasta que se obtuvieron partículas esféricas que tenían un contenido de etanol residual de aproximadamente 22% p. En un reactor de tanque de agitación de 40L, purgado con nitrógeno, se introdujeron 35L de $TiCl_4$ a 0°C. Luego, a la misma temperatura, se agregan con agitación 2450g de un aducto de $MgCl_2/EtOH$ esférico que contenía 22%p. de etanol y preparado como se describió anteriormente.

La temperatura se elevó a 135°C en 2h y se mantuvo durante 3,5h. Luego, la agitación se discontinuó, se permitió que el producto sólido se asentara y se extrajo el líquido sobrenadante con sifón. El residuo sólido se lavó entonces dos veces con hexano nuevo a 60°C y tres veces más a 25°C y se secó al vacío a 30°C y luego se analizó.

Postratamiento

5 El componente catalizador obtenido de esta manera se suspendió en hexano a una concentración de 10 mmol/L en base a átomos de Ti y se hizo reaccionar con TEA durante 24 horas a temperatura ambiente con agitación usando una cantidad de aluminio de alquilo de manera que la relación Al/Ti fuera de 0,2/1.

10 Después de ese tiempo la suspensión se lavó con hidrocarburo, se secó y se analizó. La cantidad de especies de titanio reducida fue 22%. El contenido de Al fue 0,9%p. La porosidad de Hg fue 0,68 cm³/g, con un radio de poro promedio de 0,14 µm, mientras que el área superficial medida por BET fue 56,1 m²/g. El catalizador luego se volvió a suspender en hexano para su uso en la polimerización.

Polimerización de etileno.

15 La polimerización de etileno se llevó a cabo en un proceso continuo en tres reactores de agitación continua conectados en serie con 2 recipientes de despresurización, como se describe en el ejemplo 1. El catalizador preparado como se describió anteriormente en el ejemplo 1 se alimentó en el primer reactor en una cantidad de 3,5mmol/h junto con suficiente hexano como medio de suspensión, trietilaluminio como cocatalizador (0,6 mmol/l), etileno e hidrógeno. La cantidad de etileno y la cantidad de hidrógeno se fijaron de manera que la relación H₂/C₂ fuera 1,09. La polimerización en el primer reactor se llevó a cabo a una temperatura de 80°C, presión 4,3 bar, relación H₂/C₂ de 1,4, con un tiempo de residencia medio de 3,0 horas. Después la suspensión se transfirió del primer reactor a través del recipiente de despresurización 1 al segundo reactor en el cual la relación H₂/C₂ fue 0,13. La polimerización en el segundo reactor se llevó a cabo a una temperatura de 85°C, presión 2,2 bar y un tiempo de residencia medio de 2,5 horas. La suspensión se transfirió entonces del segundo reactor a través del recipiente de despresurización 2 en el tercer reactor donde una relación de H₂/C₂ fue 0,27. La polimerización en el tercer reactor se llevó a cabo a una temperatura de 85°C, presión 3,4 bar con un tiempo de residencia medio de 1 hora. El medio de suspensión se separó de la suspensión de polímero que sale del tercer reactor y el polvo de polímero restante se secó y granuló. Los resultados de la polimerización se indican en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1.

30 La polimerización se llevó a cabo como se describió en el ejemplo 2 con la única diferencia que en la preparación del componente catalizador (A) se omitió el paso de poner en contacto el compuesto de alquilo de aluminio. La cantidad de especies de titanio reducida de Ti fue por debajo de 5%.

La porosidad de Hg fue 0,7 cm³/g, con un radio de poro promedio de 0,15 µm mientras que el área superficial medida por BET fue 55,1 m²/g. Después de menos de 60 horas se tuvo que detener la pasada debido al bloqueo del enfriador externo.

Tabla 1

Ej.	Actividad (Kg/g)	Densidad del polímero g/cm ³	MIP	MIF/MIP	Relación de hinchazón (%)
1	33	0,954	0,15	21	148
2	28	0,954	0,14	22	140
Comp. 1	16	No determinada	0,18	19	No determinada

35

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de suspensión para preparar un polímero de etileno que tiene una relación de flujo de fusión F/P, que es la relación entre el valor de índice de fusión medido de acuerdo con ASTM 1238 condición "F" y el valor de índice de fusión medido de acuerdo con ASTM 1238 condición "P", igual o menor que 27 llevado a cabo en dos o más etapas de polimerización a temperaturas en el rango de 60 a 120°C, en el cual al menos dos de dichas dos o más etapas de polimerización se llevan a cabo en cantidades diferentes de regulador de peso molecular, dicho proceso siendo llevado a cabo en presencia de (A) un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, Al y halógeno, que tiene una porosidad (P_F), medida por el método de mercurio y debido a poros con un radio igual o menor que, 1 μm , de al menos 0,3 cm^3/g y un área superficial determinada por el método BET menor que 100 m^2/g , y siendo caracterizado adicionalmente por el hecho de que más del 10% de los átomos de titanio están en un estado de valencia menor que 4 y (B) un compuesto de organoaluminio.
2. El proceso de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la porosidad (P_F) del componente catalizador (A) es mayor que 0,4 cm^3/g .
3. El proceso de suspensión de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual la porosidad (P_F) del componente catalizador (A) varía de 0,4 a 1 cm^3/g .
4. El proceso de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el área superficial determinada por el método BET, varía de 30 a 80 m^2/g .
5. El proceso de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el valor de radio de poro promedio del componente catalizador (A) para la porosidad debido a poros de hasta 1 μm varía de 0,08 a 0,3 μm .
6. El proceso de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual las partículas del componente sólido (A) tienen una morfología básicamente esférica y un diámetro promedio comprendido entre 8 y 35 μm .
7. El proceso de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual más del 15% de los átomos de titanio están en el estado de valencia menor que 4.
8. El proceso de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1 llevado a cabo en dos o más reactores de tanque de agitación continua.
9. El proceso de suspensión de acuerdo con la reivindicación 8 llevado a cabo en tres reactores de tanque de agitación continua conectados en serie que tienen diferente concentración de regulador del peso molecular.
10. El proceso de suspensión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el polímero de etileno tiene una relación de índice de fusión F/P en el rango de 19 a 24.