

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 300**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2013 PCT/EP2013/057935**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2013 WO13156491**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2013 E 13721609 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2838922**

54 Título: **Catalizador para la polimerización de olefinas, procedimiento para su producción y uso**

30 Prioridad:

19.04.2012 EP 12164770

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

23.10.2019

73 Titular/es:

INEOS EUROPE AG (100.0%)

Avenue des Uttins, 3

1180 Rolle (Vaud), CH

72 Inventor/es:

BINI, FABIEN;

FIASSE, PAUL;

GIRARDOT, LUC y

KOCH, BENOIT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 728 300 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

Catalizador para la polimerización de olefinas, procedimiento para su producción y uso

5 La presente invención se refiere a catalizadores de Ziegler-Natta soportados, que son útiles en la polimerización de olefinas, y más particularmente útiles en la polimerización en suspensión y en fase gaseosa en lecho fluidizado continua de alfa-olefinas. La presente invención detalla un método para producir estos catalizadores al igual que identifica un método para usarlos en un procedimiento en suspensión o en fase gaseosa para producir polietileno.

Los catalizadores de tipo Ziegler-Natta se conocen bien y se han usado desde principios de la década de 1950. Generalmente, el catalizador comprende un compuesto de metal de transición, normalmente titanio en el estado de valencia 3 ó 4 (por ejemplo $TiCl_3$ o $TiCl_4$) soportado sobre cloruro de magnesio.

10 En algunos casos, los catalizadores se preparan junto con un donador de electrones, que se usa para disolver el $MgCl_2$ y el $TiCl_3$ cuando se usan. Este tipo de formulación enseña en sentido contrario a la presente divulgación.

Alternativamente, los catalizadores pueden prepararse a partir de la adición de cloruro de magnesio para el soporte y la adición consecutiva de la especie de Ti. Una vez más, este tipo de formulación enseña en sentido contrario a la presente divulgación.

15 Alternativamente, los catalizadores pueden prepararse sobre un soporte que se trata previamente con compuesto de organosilicio. Una vez más, este tipo de formulación enseña en sentido contrario a la presente divulgación.

El documento EP 0604850 describe una composición de procatalizador preparada poniendo en contacto un soporte inorgánico particulado con un agente de cloración y además con una disolución de impregnación basada en compuestos de magnesio, un compuesto de titanio tetravalente y un donador de electrones.

20 La presente invención busca proporcionar un procedimiento para la polimerización de polímeros de olefinas, preferiblemente polímeros de etileno, caracterizado porque el sistema catalítico muestra una respuesta superior frente a hidrógeno, una productividad sorprendentemente alta y un perfil de actividad mejorado.

25 Los inventores han encontrado inesperadamente que tanto la actividad de catalizador como la respuesta frente a hidrógeno pueden ser inesperadamente altas usando el catalizador de la invención preparado mediante el siguiente orden de adición y los componentes de catalizador específicos.

Preparación

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de catalizador de polimerización de alfa-olefinas que comprende

30 - en una primera etapa, la formación de un complejo líquido de Mg-M (M es un metal de transición) en ausencia de compuesto que contiene halógeno haciendo reaccionar al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de magnesio con al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de un metal de transición,

- en una segunda etapa, la impregnación de un soporte de sílice por medio de dicho complejo líquido de Mg-M, y

- en una etapa posterior, la precipitación de dicho complejo líquido de Mg-M sobre la sílice por medio de un compuesto de organoaluminio halogenado,

35 en el que

- durante la reacción de primera etapa, la cantidad molar del metal de transición M añadida por mol de magnesio está comprendida entre 0,06 y 4, y

- dicho soporte de sílice tiene, antes de la impregnación con complejo líquido de Mg-M, un contenido en hidroxilo en superficie residual comprendido entre 0,6 y 2 mmol/g de sílice.

40 Sílice

El soporte de sílice para los catalizadores útiles en la presente invención comprende normalmente sílice que tiene un radical de hidroxilo reactivo colgante. Según la presente invención resulta crítico que, antes de su impregnación con el complejo líquido de Mg-M, la sílice muestre un contenido en hidroxilo en superficie residual comprendido entre 0,6 y 2 mmol/g de sílice, preferiblemente entre 1 y 1,6 mmol/g de sílice.

45 El soporte de sílice es preferiblemente esférico y/o esferoideo. Para el fin de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, morfología esferoidea significa conformado como una esfera pero no perfectamente redondo, especialmente una forma elipsoide que se genera haciendo rotar una o más elipses alrededor de uno de sus ejes. Por tanto, para el fin de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, por "morfología esférica y/o esferoidea", quiere decirse que el soporte de sílice muestra morfología de forma esférica y/o esferoidea. Tal morfología esférica y/o esferoidea de dicho soporte de sílice se identifica habitualmente tomando imágenes de

microscopio de dicho soporte; esto es habitualmente cómo el experto en la técnica puede identificar la presencia de partículas esféricas y/o esferoideas.

5 El soporte de sílice esférico y/o esferoideo puede prepararse de manera adecuada segundo por pulverización de partículas de hidrogel lavadas y envejecidas o sedimentando por pulverización un hidrosol. Tales procedimientos se conocen bien en la técnica y normalmente dan como resultado partículas esféricas y/o esferoideas. El tamaño de partícula puede ajustarse mediante selección de condiciones. En esta invención la mediana del diámetro de partícula (volumen) de las partículas esféricas y/o esferoideas medido tras el secado es preferiblemente de desde 10 hasta 250 μm , preferiblemente desde 20 hasta 200 μm y lo más preferiblemente desde 20 hasta 150 μm . Puede usarse la norma internacional ISO 13320:2009 ("Análisis de tamaño de partícula – Métodos por difracción de láser") para medir dicha característica de mediana del tamaño de partícula. De hecho, los diámetros de partícula se miden normalmente usando técnicas de dispersión de la luz. Por ejemplo, pueden usarse ventajosamente sistemas de difracción de láser de Malvern Instruments, por ejemplo un dispositivo Malvern Mastersizer S o un dispositivo Malvern Mastersizer 2000; tal instrumento junto con su manual de funcionamiento cumple o incluso supera los requisitos expuestos en la norma ISO 13320; preferiblemente se selecciona el procedimiento de dispersión en húmedo de Malvern (unidad de dispersión de muestras de gran volumen Qspec).

10 Las partículas esféricas y/o esferoideas resultantes pueden clasificarse adicionalmente, por ejemplo, tamizando para ajustar la mediana del diámetro de partícula y reducir las cantidades de partículas finas y/o gruesas. Aunque la manipulación de partículas puede conducir a cierto grado de rotura, preferiblemente las partículas no se someten a ningún procedimiento de trituración deliberado. Preferiblemente, las partículas esféricas y/o esferoideas se preparan sedimentando por pulverización un hidrosol, preferiblemente un hidrosol de sílice. Las partículas de hidrogel esféricas y/o esferoideas resultantes se someten de manera adecuada a procedimientos de lavado y envejecimiento antes de la retirada de agua para generar un área de superficie y volumen de poros adecuados.

20 El soporte de sílice debe tener preferiblemente un tamaño de partícula promedio de desde aproximadamente 0,1 hasta 150 micrómetros, normalmente desde 10 hasta 150 micrómetros, preferiblemente desde aproximadamente 20 hasta 100 micrómetros. El soporte de sílice debe tener preferiblemente una gran área de superficie, normalmente mayor de aproximadamente 100 m^2/g , preferiblemente mayor de aproximadamente 250 m^2/g , lo más preferiblemente desde 300 m^2/g hasta 1000 m^2/g . El soporte de sílice puede ser preferiblemente poroso y puede tener un volumen de poros de desde aproximadamente 0,3 hasta 5,0 ml/g , normalmente desde 0,5 hasta 3,0 ml/g . El área de superficie y el volumen de poros pueden determinarse según el método volumétrico de BET en la norma británica BS 4359/1 (1984).

25 Para reducir el nivel de grupos hidroxilo (OH) en superficie, el soporte de sílice puede someterse ventajosamente a tratamiento térmico y/o tratamiento químico. Tras el tratamiento el soporte puede ponerse en un recipiente de mezclado y suspenderse con un disolvente o diluyente inerte preferiblemente un hidrocarburo y ponerse en contacto con o sin aislamiento o separación del disolvente o diluyente de los componentes de catalizador.

35 Es importante que el soporte se seque antes de la impregnación; sin embargo, los solicitantes han encontrado que un tratamiento leve es lo más preferido con el fin de conservar las características de contenido en grupo hidroxilo en superficie deseadas del soporte. Generalmente, el soporte puede calentarse a una temperatura de al menos 200°C durante hasta 24 horas, normalmente a una temperatura de desde 200°C hasta 400°C (más preferiblemente entre 250°C y 350°C) durante aproximadamente de 2 a 20, preferiblemente de 4 a 10 horas. El soporte resultante estará libre de agua adsorbida y deberá tener un contenido en hidroxilo en superficie de desde aproximadamente 0,6 hasta 2 mmol/g de soporte, preferiblemente desde 1 hasta 1,6 mmol/g de soporte.

45 Una sílice adecuada para su uso en la presente invención tiene una alta área de superficie y es amorfa. Por ejemplo, sílices comercialmente disponibles se comercializan con el nombre comercial ES-70W por PQ Corporation; tal sílice ES-70W es un soporte microesferoideo que muestra las siguientes especificaciones: un tamaño mediante APS Mastersizer comprendido entre 35 y 47 micrómetros (con D10 de 10,0 micrómetros mín. y D90 de 85,0 micrómetros máx.), un volumen de poros (IPA) comprendido entre 1,55 y 1,75 ml/g , y un área de superficie (BET de 5 puntos) comprendida entre 260 y 330 m^2/g . Otra sílice adecuada para su uso en la presente invención es una sílice comercialmente disponible comercializada con el nombre comercial SYLOPOL® 2408D por Grace; es un polvo blanco que consiste en sílice amorfa sintética, que muestra las siguientes especificaciones: un volumen de poros de nitrógeno superior a 1,35 cc/g ; un área de superficie comprendida entre 280 y 355 m^2/g (con D10 de 10,0 micrómetros mín. y D90 de 85,0 micrómetros máx.).

50 El soporte de sílice para los catalizadores útil en la presente invención comprende normalmente más del 98% en peso de dióxido de silicio, preferiblemente más del 99% en peso de dióxido de silicio.

55 Se conocen varios métodos para determinar la cantidad de los grupos hidroxilo en sílice; por ejemplo usando el método dado a conocer por J. B. Peri y A. L. Hensley, Jr., en J. Phys. Chem., 1968, 72 (8), págs. 2926-2933, o cualquiera de los métodos dados a conocer en "The surface chemistry of amorphous silica / Zhuravlev model (Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 173 (2000) páginas 1-38); por ejemplo un análisis térmico por espectrometría de masas junto con un método de desorción programado por temperatura, o un método de infrarrojos (que puede combinarse con una medición de adsorción termogravimétrica y/o una técnica de

intercambio de isótopos), o un método de determinación química tal como el dado a conocer por J. J. Fripiat y J. Uytterhoeven (J. Phys. Chem., 1962, 66 (5), págs. 800-805, Hydroxyl Content In Silica Gel "Aerosil"). Para el fin de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas la cantidad de grupos hidroxilo en sílice se ha medido según el siguiente método: se introducen 2 g de la sílice parcialmente deshidratada en un recipiente cerrado bajo atmósfera inerte; se introducen 5 ml de CH_3MgBr diluido en dibutil éter en el recipiente a presión atmosférica y a una temperatura controlada de 25°C ; se agita la mezcla resultante durante 10 minutos con el fin de permitir una reacción completa entre los grupos hidroxilo de la sílice y el reactante CH_3MgBr (en exceso) con la correspondiente liberación de CH_4 en la fase gaseosa; después se mide dicho CH_4 mediante un método de cromatografía de gases convencional. La cantidad correspondiente de grupos hidroxilo por g de sílice es igual a la cantidad de metano generada tal como se determina a partir de la medición de CG dividida entre 2 (es decir, el número de g de sílice introducidos en el recipiente).

Aunque el calentamiento es el medio más preferido de retirar parcialmente los grupos OH inherentemente presentes en muchos portadores, tales como sílice, los grupos OH también pueden retirarse parcialmente mediante otros medios de retirada, tales como medios químicos. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar una proporción deseada de grupos OH con un agente químico adecuado, tal como un compuesto de aluminio reactivo con hidroxilo (por ejemplo trietil-aluminio).

El complejo líquido de Mg-M para los catalizadores útiles en la presente invención se prepara haciendo reaccionar al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de magnesio con al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de un metal de transición.

20 Magnesio

El compuesto de magnesio es un compuesto orgánico que comprende oxígeno. Se entiende que el término "compuesto orgánico que comprende oxígeno de magnesio" indica cualquier compuesto en el que un radical orgánico está unido a magnesio a través de oxígeno, es decir cualquier compuesto que comprende al menos una secuencia de enlaces de magnesio-oxígeno-radical orgánico por átomo de magnesio. Los radicales orgánicos unidos a magnesio a través de oxígeno se eligen generalmente de radicales que comprenden hasta 20 átomos de carbono y más particularmente de aquellos que comprenden hasta 10 átomos de carbono. Se obtienen buenos resultados cuando estos radicales comprenden desde 2 hasta 6 átomos de carbono. Estos radicales pueden estar saturados o insaturados, con una cadena ramificada o con una cadena lineal o cíclica. Preferiblemente se eligen de radicales que comprenden hidrocarburo y en particular de radicales alquilo (lineal o ramificado), alqueno, arilo, cicloalquilo, arilalquilo y acilo y sus derivados sustituidos.

Los compuestos orgánicos que comprenden oxígeno de magnesio pueden comprender, además de los radicales orgánicos unidos a magnesio a través de oxígeno, otros radicales, tales como, por ejemplo, $-\text{OH}$, $-(\text{SO}_4)_{1/2}$, $-\text{NO}_3$, $-(\text{PO}_4)_{1/3}$ y $-(\text{CO}_3)_{1/2}$. También pueden ser radicales orgánicos unidos directamente a magnesio a través de carbono.

Pueden mencionarse, entre los compuestos orgánicos que comprenden oxígeno de magnesio que pueden usarse, alcóxidos (tales como etóxido y ciclohexanoato), alquilalcóxidos (tales como etiletóxido), hidroxialcóxidos (tales como hidroximetóxido), fenóxidos (tales como naftenato), o carboxilatos opcionalmente hidratados (tales como acetato y benzoato). También pueden ser compuestos orgánicos que comprenden oxígeno y que comprenden nitrógeno, es decir compuestos que comprenden secuencias de enlaces de magnesio-oxígeno-nitrógeno-radical orgánico (tales como oximatos, en particular oximato de butilo, o sales de ácidos de hidroxilamina, en particular el derivado de N-nitroso-N-fenilhidroxilamina), quelatos, es decir compuestos orgánicos que comprenden oxígeno en los que el magnesio tiene al menos una secuencia de enlaces normales del tipo magnesio-oxígeno-radical orgánico y al menos un enlace de coordinación, para formar un heterociclo en el que está incluido el magnesio (tales como enolatos, en particular acetilacetato), o silanolatos, es decir compuestos que comprenden secuencias de enlaces de magnesio-oxígeno-silicio-radical que comprende hidrocarburo (tales como trifenilsilanolato). Pueden mencionarse, como ejemplos de compuestos orgánicos que comprenden oxígeno de magnesio, aquellos que comprenden varios radicales orgánicos diferentes (tales como metoxietóxido de magnesio), alcóxidos y fenóxidos complejos de magnesio y de otro metal (tales como $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OR})_4]_2$) y mezclas de dos o más de los compuestos orgánicos que comprenden oxígeno de magnesio definidos anteriormente.

Preferiblemente se usan, entre todos los compuestos de magnesio que son adecuados, aquellos que sólo comprenden enlaces de magnesio-oxígeno-radical orgánico por átomo de magnesio, con la exclusión de cualquier otro enlace. Se prefieren particularmente alcóxidos de magnesio. Los mejores resultados se obtienen con dialcóxido de magnesio, en particular dietóxido de magnesio.

Metal de transición

El compuesto de un metal de transición (M) es un compuesto orgánico que comprende oxígeno. Se entiende que el término "compuesto orgánico que comprende oxígeno de un metal de transición" indica cualquier compuesto en el que un radical orgánico está unido al metal de transición a través de oxígeno, es decir cualquier compuesto que comprende al menos una secuencia de enlaces de metal de transición-oxígeno-radical orgánico por átomo de metal de transición. Los radicales orgánicos unidos al metal de transición a través de oxígeno se eligen generalmente de

- radicales que comprenden hasta 20 átomos de carbono y más particularmente de aquellos que comprenden hasta 10 átomos de carbono. Se obtienen buenos resultados cuando estos radicales comprenden desde 2 hasta 6 átomos de carbono. Estos radicales pueden estar saturados o insaturados, con una cadena ramificada o con una cadena lineal o cíclica. Preferiblemente se eligen de radicales que comprenden hidrocarburo y en particular de radicales alquilo (lineal o ramificado), alquenilo, arilo, cicloalquilo, arilalquilo y acilo y sus derivados sustituidos.
- 5 El metal de transición ("M") se elige generalmente de metales de transición del grupo 4 ó 5 de la tabla periódica.
- El metal de transición se elige ventajosamente de titanio, circonio, hafnio y vanadio, o mezclas de los mismos. Se prefiere particularmente titanio. En el caso de titanio, circonio o hafnio, preferiblemente se usan compuestos de metal de transición tetravalentes, porque generalmente son líquidos y, en cualquier caso, son generalmente solubles y con mejor solubilidad que aquellos en los que el metal de transición tiene una valencia de menos de 4. Los compuestos orgánicos que comprenden oxígeno de un metal de transición que pueden usarse también pueden comprender enlaces de metal de transición-oxígeno-metal de transición.
- 10 Los compuestos orgánicos que comprenden oxígeno de un metal de transición pueden representarse por la fórmula general $MO_x(OR')_{m-2x}$, en la que M representa el metal de transición de valencia m, R' representa un radical orgánico tal como se definió anteriormente y x es un número de tal manera que $0 < x \leq (m-1)/2$. Preferiblemente se usan compuestos en los que x es de tal manera que $0 < x \leq (m-2)/2$. Resulta evidente que los compuestos orgánicos que comprenden oxígeno de un metal de transición pueden comprender varios radicales orgánicos diferentes.
- 15 Pueden mencionarse, entre los compuestos orgánicos que comprenden oxígeno de un metal de transición, alcóxidos (tales como $Ti(O-n-C_4H_9)_4$), fenóxidos (tales como $Zr(OC_6H_5)_4$), oxialcóxidos (tales como $HfO(OC_2H_5)_2$), alcóxidos condensados (tales como $Ti_2O(O-i-C_3H_7)_6$), carboxilatos (tal como $Zr(OOCCH_3)_4$) y enolatos (tal como acetilacetonato de hafnio).
- 20 Preferiblemente se usan, entre todos los compuestos de un metal de transición que son adecuados, aquellos que sólo comprenden enlaces de metal de transición-oxígeno-radical orgánico por átomo de metal de transición, con la exclusión de cualquier otro enlace. Los alcóxidos son altamente adecuados. Los mejores resultados se obtienen con tetraalcóxidos titanio o de circonio, en particular tetrabutóxido de titanio o de circonio.
- 25 Evidentemente, pueden emplearse simultáneamente varios compuestos de magnesio diferentes. Asimismo, también pueden emplearse simultáneamente varios compuestos diferentes de un metal de transición o varios compuestos para los que el metal de transición es diferente. La reacción de la primera etapa puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido apropiado, siempre que haga posible producir un complejo en el estado líquido. Cuando el compuesto de magnesio y/o el compuesto de un metal de transición son líquidos en las condiciones de funcionamiento de la reacción, es deseable llevar a cabo la reacción mediante simple mezclado de estos reactivos en ausencia de disolvente o diluyente. Sin embargo, la reacción puede llevarse a cabo en presencia de un diluyente cuando la cantidad de líquido presente en la mezcla de reacción es insuficiente para llevar la reacción a completarse o cuando los dos reactivos son sólidos en las condiciones de funcionamiento de la reacción.
- 30 Complejo, 1ª etapa
- Según una realización de la presente invención, la primera etapa consiste en la formación de un complejo líquido de Mg-M (M es un metal de transición) haciendo reaccionar al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de magnesio con al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de un metal de transición. Para el fin de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, no se usan compuestos clorados y/o halogenados durante esta primera etapa
- 35 La cantidad del compuesto de un metal de transición empleado se define habitualmente con respecto a la cantidad del compuesto de magnesio empleado. Puede variar dentro de un amplio intervalo. Generalmente es de al menos 0,06 mol de metal de transición presente en el compuesto de metal de transición por mol de magnesio presente en el compuesto de magnesio, en particular al menos 0,6 mol, siendo valores de al menos 1,5 mol valores preferidos.
- 40 La cantidad es habitualmente como máximo de 4 mol de metal de transición presente en el compuesto de un metal de transición por mol de magnesio presente en el compuesto de magnesio, más específicamente como máximo 3 mol, recomendándose valores de como máximo 2,5 mol.
- 45 La temperatura a la que se llevan juntos el compuesto de magnesio y el compuesto de un metal de transición en la primera etapa de la preparación del catalizador depende de la naturaleza de los reactivos y es preferiblemente inferior a la temperatura de descomposición de los reactivos y del complejo líquido obtenido tras la reacción. Generalmente es de al menos -20°C, en particular al menos 0°C, siendo las temperaturas de al menos 20°C las más habituales, prefiriéndose temperaturas de al menos 100°C. La temperatura es habitualmente como máximo de 200°C, más especialmente como máximo de 180°C, siendo ventajosas temperaturas de como máximo 150°C, por ejemplo de aproximadamente 140°C.
- 50 La duración de la primera etapa depende de la naturaleza de los reactivos y de las condiciones de funcionamiento y ventajosamente es lo suficientemente larga como para producir la reacción completa entre los reactivos. La duración
- 55

puede variar generalmente entre 10 minutos y 20 horas, más específicamente entre 2 y 15 horas, por ejemplo entre 4 y 10 horas.

5 La presión a la que se lleva a cabo la reacción de la primera etapa y la tasa de adición de los reactivos no son factores críticos. Por motivos de conveniencia, la reacción se lleva a cabo generalmente a presión atmosférica; la tasa de adición se elige generalmente para no provocar un calentamiento repentino de la mezcla de reacción debido a la posible auto-aceleración de la reacción. Generalmente se agita la mezcla de reacción, para fomentar su homogenización, durante la duración de la reacción. La reacción puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua. Esta primera etapa de la preparación del catalizador se realiza preferiblemente entre compuestos puros de magnesio y metal de transición, es decir en ausencia de diluyente.

10 Al concluir la primera etapa de la preparación del catalizador, se recoge un complejo líquido del compuesto de magnesio y del compuesto de un metal de transición, complejo que puede emplearse tal cual en la etapa posterior de impregnación del soporte inorgánico. Opcional y preferiblemente puede diluirse en un diluyente, preferiblemente un diluyente inerte, antes de su uso posterior. El diluyente se elige generalmente de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que comprenden preferiblemente hasta 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, alcanos, tales como isobutano, pentano, hexano, heptano o ciclohexano o sus mezclas. El hexano es adecuado de manera particularmente alta. Cuando se diluye, el complejo diluido comprende preferiblemente entre el 5 y el 35% en peso de diluyente; preferiblemente se caracteriza por una viscosidad comprendida entre 4 y 120, más preferiblemente entre 5 y 20 mPa.s a 25°C.

Impregnación, 2ª etapa

20 Antes de la impregnación, el soporte de sílice se diluye preferiblemente en un diluyente, preferiblemente un diluyente inerte. El diluyente se elige generalmente de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que comprenden preferiblemente hasta 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, alcanos, tales como isobutano, pentano, hexano, heptano o ciclohexano o sus mezclas. El hexano es adecuado de manera particularmente alta. Cuando se diluye, el soporte de sílice diluido comprende preferiblemente entre el 50 y el 90% en peso de diluyente, más preferiblemente entre el 70 y el 85% en peso de diluyente. La impregnación del soporte inorgánico por medio del complejo líquido en la segunda etapa de la preparación del catalizador según la presente invención puede llevarse a cabo de cualquier manera apropiada. Habitualmente se lleva a cabo a una temperatura al menos igual a -10°C y que, además, no supera 150°C. La temperatura de la impregnación asciende generalmente hasta 20°C al menos y no supera 100°C. Se obtienen resultados excelentes con temperaturas de impregnación que oscilan entre 25 y 60°C.

25 La duración y la presión a la que se lleva a cabo la impregnación no constituyen parámetros críticos. La impregnación se lleva a cabo generalmente a presión atmosférica; se obtienen buenos resultados cuando la duración en esta impregnación está comprendida entre 2 y 4 horas con el fin de garantizar una homogeneización satisfactoria.

30 La cantidad de complejo líquido impregnado en el soporte inorgánico se elige de modo que el soporte de catalizador impregnado comprende

35 - un contenido en magnesio de preferiblemente al menos 1 mmol y como máximo 2 mmol de magnesio por g de soporte de sílice, y

- un contenido en titanio de preferiblemente al menos 2 mmol y como máximo 4 mmol de titanio por g de soporte de sílice.

40 Precipitación, 3ª etapa

En la tercera etapa de la preparación del catalizador según la presente invención, se precipita el complejo líquido de Mg-M sobre la sílice por medio de un compuesto de organoaluminio halogenado. Esta etapa de precipitación tiene la función de reducir la valencia del metal de transición y simultáneamente de halogenar el compuesto de magnesio y el compuesto de metal de transición, es decir de sustituir los grupos alcoxilo presentes en el compuesto de magnesio y en el compuesto de metal de transición por halógenos, de modo que el complejo líquido obtenido en la primera etapa se precipita como una composición catalítica sólida.

45 El compuesto de organoaluminio halogenado se elige de manera adecuada de compuestos de organoaluminio correspondientes a la fórmula general AlR_nX_{3-n} , en la que R es un radical que comprende hidrocarburo, X es un halógeno y n es inferior o igual a 2.

50 El compuesto de organoaluminio halogenado corresponde ventajosamente a la fórmula AlR_nX_{3-n} , en la que R es un radical que comprende hidrocarburo que comprende hasta 20 átomos de carbono, X es halógeno y n es inferior o igual a 2. El radical comprende preferiblemente hasta 6 átomos de carbono. Se obtienen buenos resultados cuando R es un radical alquilo (lineal o ramificado), cicloalquilo, arilalquilo, arilo y alquilarilo. Los mejores resultados se obtienen cuando R representa un radical alquilo lineal o ramificado. X se elige generalmente de flúor, cloro, bromo y yodo. El cloro es adecuado de manera particularmente alta. Preferiblemente, n no supera 1,5, más especialmente no supera 1. Puede mencionarse, como ejemplos de compuestos de organoaluminio halogenados que pueden usarse en la invención, tricloruro de aluminio $[AlCl_3]$, dicloruro de etil-aluminio $[Al(C_2H_5)Cl_2]$, sesquicloruro de etil-aluminio

[Al₂(C₂H₅)₃Cl₃] y cloruro de dietil-aluminio [Al(C₂H₅)₂Cl]. Se prefiere dicloruro de etil-aluminio o dicloruro de isobutil-aluminio.

5 El tratamiento por medio del compuesto de organoaluminio halogenado en la tercera etapa de precipitación de la composición catalítica sobre el soporte inorgánico puede llevarse a cabo mediante cualquier medio conocido apropiado y preferiblemente añadiendo gradualmente el compuesto de organoaluminio halogenado al soporte inorgánico impregnado con el complejo líquido resultante de la primera etapa.

10 Antes de dicho tratamiento, el compuesto de organoaluminio halogenado puede diluirse ventajosamente en un diluyente, preferiblemente un diluyente inerte. El diluyente se elige generalmente de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que comprenden preferiblemente hasta 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, alcanos, tales como isobutano, pentano, hexano, heptano o ciclohexano o sus mezclas. El hexano es adecuado de manera particularmente alta. Cuando se diluye, el compuesto de organoaluminio halogenado diluido comprende preferiblemente entre el 40 y el 90% en peso de diluyente, más preferiblemente entre el 50 y el 80% en peso de diluyente.

15 La cantidad de compuesto de organoaluminio halogenado que va a emplearse depende de las cantidades del compuesto de magnesio y del compuesto de un metal de transición empleados y es ventajosamente suficiente para producir el grado deseado de reducción y el grado deseado de halogenación. En la práctica, no resulta ventajoso emplear una cantidad mayor que la cantidad mínima necesaria para obtener una reducción completa y, si es apropiado, la halogenación completa ya que cualquier exceso empleado da como resultado un aumento del contenido de aluminio en el catalizador, lo cual no es deseable. La cantidad es generalmente de al menos 1 mol de aluminio por mol de magnesio empleado, preferiblemente al menos 1,5 mol, siendo valores de al menos 2 mol los más habituales; la cantidad es habitualmente de cómo máximo 12 mol de aluminio por mol de magnesio empleado, en particular cómo máximo 8 mol, siendo ventajosos valores de cómo máximo 6 mol. La cantidad es generalmente de al menos 0,5 mol de aluminio por mol de metal de transición empleado, preferiblemente al menos 0,75 mol, siendo valores de al menos 1 mol los más habituales; la cantidad es habitualmente de cómo máximo 6 mol de aluminio por mol de metal de transición empleado, en particular cómo máximo 4 mol, siendo ventajosos valores de cómo máximo 3 mol.

30 La temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de precipitación del complejo líquido es ventajosamente menor que la temperatura de ebullición, a presión habitual, del compuesto de organoaluminio halogenado. Habitualmente es de al menos -20°C, más particularmente al menos 0°C, recomendándose temperaturas de al menos 20°C. Generalmente la temperatura no supera 150°C, más especialmente no supera 100°C, siendo temperaturas de cómo máximo 80°C las más habituales.

La duración de la etapa de precipitación del complejo líquido es preferiblemente suficiente para producir una precipitación completa. Puede variar entre 1 minuto y 10 horas, más específicamente entre 10 minutos y 8 horas, por ejemplo entre 0,5 y 5 horas.

35 La presión a la que se lleva a cabo la etapa de precipitación del complejo líquido no es un factor crítico. Por motivos de conveniencia, el funcionamiento se lleva a cabo generalmente a presión atmosférica. La tasa de adición de los reactivos se elige generalmente para no provocar un calentamiento repentino de la mezcla de reacción debido a una posible auto-aceleración de la reacción. Generalmente se agita la mezcla de reacción, para fomentar su homogenización, durante la duración de la reacción. La reacción puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua.

40 Al concluir la etapa de precipitación del complejo líquido por medio del compuesto de organoaluminio halogenado, se recoge un catalizador que está compuesto por un precipitado homogéneo (precipitándose conjuntamente los constituyentes a partir de un complejo líquido), sobre un soporte inorgánico, de una mezcla esencialmente amorfa de un haluro de magnesio y de un haluro del metal de transición. Son complejos químicamente unidos, producidos a partir de reacciones químicas, y no el resultado de mezclas o de fenómenos de adsorción. Esto se debe a que es imposible disociar uno u otro de los constituyentes de estos complejos usando métodos de separación meramente físicos.

50 La etapa de precipitación del complejo líquido puede ir seguida ventajosamente por un tratamiento de maduración, cuya función es continuar la reacción de precipitación y hacer posible obtener un catalizador que tiene una resistencia mejorada al envejecimiento. La maduración se lleva a cabo a una temperatura generalmente equivalente o superior a aquella a la que tiene lugar la precipitación (por ejemplo entre 40°C y 65°C). Se lleva a cabo durante una duración no crítica que oscila generalmente entre 5 minutos y 12 horas, preferiblemente durante al menos 0,5 horas.

Composición de precursor de catalizador

55 La presente invención también proporciona una composición de catalizador soportada sobre sílice que es útil en la polimerización de olefinas, estando dicha composición caracterizada por

- un contenido en SiO₂ de no más del 70% en peso,

ES 2 728 300 T3

- un contenido en metal de transición (M) comprendido entre el 2,5 y el 9,1% en peso;
- un contenido en magnesio comprendido entre el 0,5 y el 3,3% en peso;
- un contenido en aluminio comprendido entre el 0,3 y el 5% en peso y
- un contenido en cloro comprendido entre el 5 y el 30% en peso;

5 y en la que

- dicho soporte de sílice tiene, antes de la adición de componentes catalíticamente activos, un contenido en hidroxilo en superficie residual comprendido entre 0,6 y 2 mmol/g de sílice, y
- la razón molar de metal de transición (M) con respecto a magnesio está comprendida entre 0,3 y 2,5.

10 La presente invención también proporciona una composición de catalizador que es útil en la polimerización de olefinas, estando dicha composición caracterizada por

- un contenido en SiO₂ de no más del 70% en peso,
- un contenido en metal de transición (M) comprendido entre el 2,5 y el 9,1% en peso;
- un contenido en magnesio comprendido entre el 0,5 y el 3,3% en peso;
- un contenido en aluminio comprendido entre el 0,3 y el 5% en peso y

15 - un contenido en cloro comprendido entre el 5 y el 30% en peso;

y pudiendo obtenerse dicha composición mediante un procedimiento de preparación que comprende

- en una primera etapa, la formación de un complejo líquido de Mg-M en ausencia de compuesto que contiene halógeno haciendo reaccionar al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de magnesio con al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de un metal de transición,

20 - en una segunda etapa, la impregnación de un soporte de sílice por medio de dicho complejo líquido de Mg-M, y

- en una etapa posterior, la precipitación de dicho complejo líquido de Mg-M sobre la sílice por medio de un compuesto de organoaluminio halogenado,

en la que

25 - durante la reacción de primera etapa, la cantidad molar del metal de transición M añadida por mol de magnesio está comprendida entre 0,06 y 4, y

- dicho soporte de sílice tiene, antes de la impregnación con complejo líquido de Mg-M, un contenido en hidroxilo en superficie residual comprendido entre 0,6 y 2 mmol/g de sílice.

El contenido en SiO₂ de la composición de catalizador es de no más del 70% en peso; preferiblemente es de más del 40% en peso, más preferiblemente más del 50% en peso.

30 El contenido en metal de transición (M) de la composición de catalizador está comprendido entre el 2,5 y el 9,1% en peso, preferiblemente entre el 3 y el 8% en peso.

El contenido en magnesio de la composición de catalizador está comprendido entre el 0,5 y el 3,3% en peso, preferiblemente entre el 1,5 y el 2,5% en peso.

35 La razón molar entre el metal de transición (M) y el magnesio de la composición de catalizador está preferiblemente comprendida entre 0,3 y 2,5, más preferiblemente comprendida entre 0,4 y 2,0, lo más preferiblemente comprendida entre 0,75 y 1,8.

El contenido en aluminio de la composición de catalizador está comprendido entre el 0,3 y el 5% en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 2,5% en peso.

40 El contenido en cloro de la composición de catalizador está comprendido entre el 5 y el 30% en peso, preferiblemente entre el 8 y el 22% en peso.

La razón en peso (composición catalítica sólida)/(soporte de sílice) está preferiblemente comprendida entre 0,4 y 1,3, más preferiblemente entre 0,5 y 1, lo más preferiblemente entre 0,55 y 0,8.

En una realización alternativa según la presente invención, se añade un donador de electrones al catalizador y procedimiento de preparación reivindicados; pueden encontrarse ejemplos de tal donador de electrones en el

documento EP0703247, cuyo contenido se incorpora en el presente documento como referencia. Sin embargo, y esto es una realización preferida según la presente invención, no se usa ningún donador de electrones en la composición de catalizador y preparación de catalizador según la presente invención.

Cocatalizador

5 Los catalizadores según la invención son particularmente adecuados para la polimerización de olefinas. La invención también se refiere al uso de estos catalizadores, en combinación con un cocatalizador elegido de compuestos organometálicos de un metal de los grupos 1, 2, 12, 13 y 14, en la polimerización de olefinas. El compuesto organometálico que sirve como activador del catalizador y que se conoce habitualmente como "cocatalizador" puede elegirse de compuestos organometálicos de litio, magnesio, cinc, aluminio o estaño. Los mejores resultados se obtienen con compuestos de organoaluminio.

10 Pueden usarse, como compuesto organometálico, compuestos totalmente alquilados con cadenas de alquilo lineales o ramificadas que comprenden hasta 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, n-butil-litio, dietil-magnesio, dietil-cinc, tetraetil-estaño, tetrabutil-estaño y trialkil-aluminios. También pueden usarse hidruros de alquilmetal en los que los radicales alquilo también comprenden hasta 20 átomos de carbono, tales como diisobutil-aluminio e hidruro de trimetil-estaño. También son adecuados haluros de alquilmetal en los que los radicales alquilo también comprenden hasta 20 átomos de carbono, tales como sesquicloruro de etil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio y cloruro de diisobutil-aluminio. También pueden usarse compuestos de organoaluminio obtenidos haciendo reaccionar hidruros de dialquil-aluminio o trialkil-aluminios, cuyos radicales comprenden hasta 20 átomos de carbono, con diolefinas que comprenden desde 4 hasta 20 átomos de carbono y más particularmente los compuestos conocidos como isoprenil-aluminios.

15 Generalmente se da preferencia a trialkil-aluminios y en particular a aquellos con cadenas de alquilo lineales que comprenden hasta 18 átomos de carbono, más particularmente desde 2 hasta 8 átomos de carbono. Se prefieren trietil-aluminio y triisobutil-aluminio.

20 El catalizador puede activarse *in situ* añadiendo el activador y el catalizador soportado por separado al medio de polimerización. También es posible combinar el precursor de catalizador y el activador antes de la introducción en el medio de polimerización, por ejemplo, durante hasta aproximadamente 2 horas a una temperatura de desde aproximadamente -40°C hasta aproximadamente 80°C.

25 Puede usarse una cantidad de activación adecuada del activador. El número de moles de activador por gramo de átomo de titanio en el catalizador puede ser, por ejemplo, de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100 y es preferiblemente mayor de aproximadamente 5.

Polimerización

30 El catalizador tal como se describió anteriormente puede usarse en un procedimiento en fase en suspensión. Un procedimiento en suspensión usa normalmente un diluyente de hidrocarburo inerte y temperaturas de desde aproximadamente 0°C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante se vuelve sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Los diluyentes adecuados incluyen tolueno o alcanos tales como hexano, propano o isobutano. Temperaturas preferidas son desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 200°C, pero preferiblemente desde aproximadamente 50°C hasta 125°C. Los reactores en bucle se usan ampliamente en procedimientos de polimerización en suspensión. En un reactor en bucle, la suspensión se hace circular normalmente en el reactor por medio de una bomba o agitador. Los reactores en bucle llenos de líquido se conocen particularmente bien en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses números 3.152.872, 3.242.150 y 4.613.484. Referencias adicionales de operaciones en suspensión en las que puede usarse ventajosamente la presente invención son los documentos WO2007138257 y WO2006056763. La polimerización en suspensión en bucle se lleva a cabo normalmente a temperaturas en el intervalo de 50-125°C y a presiones en el intervalo de 1-100 bar. La suspensión de producto, que comprende polímero y diluyente y en la mayoría de los casos también catalizador, monómero y comonómero de olefina, puede descargarse de manera intermitente o continua.

35 La presente invención es particularmente útil en un procedimiento en fase gaseosa continuo para la polimerización, a una presión de desde 10 hasta 500 psi, de una mezcla que comprende desde el 0 hasta el 60% en moles de hidrógeno, desde el 0 hasta el 35% en moles de una o más alfa-olefinas C₃₋₈, desde el 15 hasta el 100% en moles de etileno y desde el 0 hasta el 75% en moles de un gas inerte tal como N₂, realizado a una temperatura de desde 50°C hasta 125°C, preferiblemente menor de 115°C en presencia de un catalizador y un cocatalizador tal como se describió anteriormente.

40 Por tanto, la presente invención también proporciona el uso de un sistema de catalizador en un procedimiento en fase gaseosa continuo para la polimerización, a una presión de desde 10 hasta 500 psi, de una mezcla que comprende desde el 0 hasta el 60% en moles de hidrógeno, desde el 0 hasta el 35% en moles de una o más alfa-olefinas C₃₋₈, desde el 15 hasta el 100% en moles de etileno y desde el 0 hasta el 75% en moles de un gas inerte tal como N₂, realizado a una temperatura de desde 50°C hasta 125°C, preferiblemente menor de 115°C, en el que el

sistema de catalizador comprende un catalizador soportado sobre sílice y un cocatalizador de organoaluminio, comprendiendo dicho catalizador soportado un complejo de Mg-M clorado-precipitado sobre sílice caracterizado por

- un contenido en SiO₂ de no más del 70% en peso,
- un contenido en metal de transición (M) comprendido entre el 2,5 y el 9,1% en peso;

- 5
- un contenido en magnesio comprendido entre el 0,5 y el 3,3% en peso;
 - un contenido en aluminio comprendido entre el 0,3 y el 5% en peso y
 - un contenido en cloro comprendido entre el 5 y el 30% en peso,

y en el que

- 10
- dicho soporte de sílice tiene, antes de la adición de componentes catalíticamente activos, un contenido en hidroxilo en superficie residual comprendido entre 0,6 y 2 mmol/g de sílice, y
 - la razón molar de metal de transición (M) con respecto a magnesio está preferiblemente comprendida entre 0,3 y 2,5.

El catalizador soportado anterior se obtiene o puede obtenerse preferiblemente mediante un procedimiento de preparación que comprende

- 15
- en una primera etapa, la formación de un complejo líquido de Mg-M haciendo reaccionar al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de magnesio con al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de un metal de transición,
 - en una segunda etapa, la impregnación de un soporte de sílice por medio de dicho complejo líquido de Mg-M, y
 - en una etapa posterior, la precipitación de dicho complejo líquido de Mg-M sobre la sílice por medio de un compuesto de organoaluminio halogenado,
- 20

en el que dicho soporte de sílice tiene, antes de la impregnación con complejo líquido de Mg-M, un contenido en hidroxilo en superficie residual comprendido entre 0,6 y 2 mmol/g de sílice. La polimerización en fase gaseosa y particularmente en fase gaseosa en lecho fluidizado de polímeros de etileno se ha conocido desde hace algún tiempo. Se expone una descripción general amplia de estos tipos de procedimientos en el artículo "Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling", de TuyuXie, Kim B. McAuley, James C. C. Hsu, y David W. Bacon, Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 449-479.

25

Generalmente, una alimentación de monómero que comprende al menos etileno y opcionalmente una o más alfa-olefinas C₃₋₈ se alimenta a un reactor de lecho con agitación o lecho fluidizado en fase gaseosa. La mezcla de monómeros opcionalmente junto con hidrógeno y/o un gas inerte se alimentan al lecho fluidizado. En un reactor de lecho fluidizado, la velocidad del gas es suficiente para suspender el lecho en el flujo de fluido de monómero y otros componentes. En un reactor de lecho con agitación la agitación mecánica sirve para ayudar a suspender el lecho. Generalmente un reactor de lecho fluido es vertical y un reactor de lecho con agitación es horizontal. De manera simultánea con los monómeros se alimentan un cocatalizador y un catalizador soportado al lecho. El monómero que pasa sobre el catalizador se polimeriza sobre el catalizador y en los poros del catalizador provocando que la partícula aumente de tamaño y se rompa. La partícula de polímero resultante continúa creciendo a medida que reside en el reactor. En un reactor de tanque con agitación el lecho se agita hasta una sección de descarga y sale del reactor. En un lecho fluidizado el reactor tiene normalmente una sección más estrecha para mantener la velocidad de fluido (gas) suficientemente alta como para fluidizar el lecho. Existe una zona expandida en la parte superior del reactor para reducir la velocidad del gas que pasa a través del reactor de modo que las partículas de polímero/catalizador caen de vuelta al interior del lecho. La descarga es a partir de la zona de lecho en el reactor.

30

35

40

Tanto en el lecho fluidizado como en el lecho con agitación, las partículas de polímero retiradas del reactor se desgasifican para retirar cualquier material volátil y entonces el polímero resultante (con catalizador arrastrado) puede tratarse adicionalmente (por ejemplo se añaden estabilizadores y se granula es necesario).

En el reactor la fase gaseosa comprende normalmente los monómeros, un gas de compensación tal como nitrógeno, un agente de control del peso molecular tal como hidrógeno, y dependiendo del procedimiento posiblemente un líquido condensable (es decir, modo de condensación tal como se da a conocer en las patentes estadounidenses 4.543.399 concedida el 24 de septiembre de 1985 a Jenkins III *et al.*; 4.588.790 concedida el 15 de mayo de 1986 a Jenkins III *et al.*; y el denominado modo de super-condensación tal como se da a conocer en la patente estadounidense 5.352.749 concedida el 4 de octubre de 1994 a DeChellis *et al.*, cedida a Exxon Chemical Patents, Inc. y la patente estadounidense 5.436.304 concedida el 25 de julio de 1995 a Griffin *et al.*, cedida a Exxon Chemical Patents, Inc.). Referencias adicionales de operaciones en fase gaseosa en las que puede usarse ventajosamente la presente invención son los documentos WO9428032, WO2010037650 y la solicitud de patente internacional número PCT/EP2011/070280.

45

50

El líquido condensable puede ser un monómero condensable, por ejemplo but-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno, cicloocteno, 1-penteno u octeno usados como comonómero, y/o un líquido condensable inerte opcional, por ejemplo hidrocarburo(s) inerte(s), tal como alcano(s) o cicloalcano(s) C4-C8, particularmente butano, pentano o hexano. La presión parcial de dicho líquido condensable en condiciones de reacción es preferiblemente mayor de 2 bar.

5 La presente invención se usa ventajosamente a rendimientos en espacio-tiempo muy altos. El rendimiento en espacio-tiempo ("STY") se expresa en $[kg / (m^3 \times h)]$ y se conoce muy bien y representa el peso de polímero producido por unidad de tiempo y por unidad de reactor volumen. Se prefiere que STY sea igual o superior a 100 kg / $(m^3 \times h)$ e incluso 120 kg / $(m^3 \times h)$.

10 La mezcla de reactor comprende desde el 0 hasta el 60% en moles de hidrógeno, desde el 0 hasta el 35% en moles de una o más alfa-olefinas C₃₋₈, desde el 15 hasta el 100% en moles de etileno y desde el 0 hasta el 75% en moles de un gas inerte tal como N₂. Las olefinas copolimerizables incluyen buteno (1-buteno), 4-metil-1-penteno, penteno, hexeno (1-hexeno) y octeno (1-octeno), aunque puede ser difícil mantener cantidades significativas de octeno en la fase gaseosa. El polímero puede tener una densidad de desde 0,905 hasta 0,965 g/cc, normalmente desde aproximadamente 0,910 hasta aproximadamente 0,960 g/cc.

15 Los reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado para producir polietileno se hacen funcionar generalmente a temperaturas de desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 125°C (siempre que no se supere la temperatura de pegado del polímero) preferiblemente desde aproximadamente 75°C hasta aproximadamente 110°C y a presiones que normalmente no superan 3,447 kPa (aproximadamente 500 psi) preferiblemente no mayores de aproximadamente 2,414 kPa (aproximadamente 350 psi).

20 También pueden añadirse ventajosamente aditivos de polimerización durante el procedimiento de polimerización según la presente invención. Se prefieren aditivos potenciadores de la actividad. Por ejemplo, puede introducirse ventajosamente un compuesto de hidrocarburo halogenado durante la polimerización en cantidades eficaces para aumentar la actividad de catalizador, siendo la cantidad preferiblemente de tal manera que la molar de la cantidad del compuesto de hidrocarburo halogenado con respecto a la de metal de transición de catalizador introducido en el medio de polimerización es mayor de 0,001 y menor de 10. Dicha cantidad de compuesto de hidrocarburo halogenado también puede controlarse ventajosamente de tal manera que la razón molar del compuesto de hidrocarburo halogenado con respecto al cocatalizador está comprendida entre 0,03 y 0,2. El compuesto de hidrocarburo halogenado puede ser un hidrocarburo saturado mono o polihalogenado y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloro-1,1,1-etano y dicloro-1,2-etano; preferiblemente se usa cloruro de monoalquilo (R-Cl) tal como, por ejemplo, cloruro de butilo. Pueden encontrarse ejemplos de los mismos en los documentos EP0703246, WO0228919 y EP1350802.

Normalmente el polímero resultante comprenderá desde el 85 hasta el 100% en peso de etileno y desde el 0 hasta el 15% en peso de una o más alfa-olefinas C₃₋₈. El polímero debe tener un peso molecular (promedio en peso, Mw) mayor de 50.000 Da.

35 Los polímeros resultantes pueden usarse en varias aplicaciones tales como extrusión de película, tanto extrusión de película por colada como por soplado y tanto aplicaciones de inyección como de rotomoldeo. Normalmente el polímero puede combinarse con los aditivos habituales incluyendo estabilizadores frente al calor y a la luz tales como fenoles impedidos; estabilizadores frente a la luz ultravioleta tales como estabilizadores frente a la luz de amina impedida (HALS); adyuvantes de procesamiento tales como ácidos grasos o sus derivados y fluoropolímeros opcionalmente junto con ésteres de bajo peso molecular de polietilenglicol.

Ahora se ilustrará la presente invención mediante los siguientes ejemplos no limitativos. A partir de los resultados obtenidos en los ejemplos usando los catalizadores según la presente invención en polimerización en fase gaseosa, resultará evidente que tales resultados muestran la productividad de catalizador mejorada, la respuesta frente a hidrógeno mejorada y el perfil de actividad mejorado; aunque sin desear limitarse a esta explicación, los solicitantes creen que es la combinación de la composición de catalizador junto con su método de preparación lo que permite obtener tales resultados.

Ejemplos

Preparaciones de catalizadores

1. Catalizadores de la invención (IC1 e IC2)

50 a. Preparación del complejo: se hizo reaccionar dietóxido de magnesio con agitación durante 7 horas a 140°C con tetrabutóxido de titanio en cantidades de tal manera que la razón molar de titanio con respecto a magnesio era igual a 2. Se diluye el complejo resultante en hexano antes de su uso posterior; el complejo diluido comprende el 15% en peso de hexano.

55 b. Se calcinan 10000 g de sílice ES70W de PQ Corporation a 300°C bajo nitrógeno durante 6 horas. La sílice resultante muestra un contenido en hidroxilo en superficie residual de 1,56 mmol por g de sílice. Se diluyó con 55000 ml de hexano purificado en un reactor de acero inoxidable equipado con una rueda de paletas.

c. Impregnación: se añaden 13700 ml del complejo diluido (mezcla homogénea de $Mg(OEt)_2$ y $Ti(OBu)_4$ con $Ti/Mg = 2$ mol/mol diluida en hexano a una concentración del 85% en peso) en el reactor con agitación. Se agita la suspensión basada en sílice a 350 rpm y se establece la temperatura a 50°C durante 3 horas.

5 d. Precipitación: se añade un agente de cloración (dicloruro de isobutil-aluminio (IBADIC) para el catalizador IC1; dicloruro de etil-aluminio (EADC) para el catalizador IC2) a una concentración del 50% en peso en hexano durante 1 hora con una regulación de temperatura para controlar la exoterma de la reacción fijada a 40°C. La cantidad de agente de cloración se selecciona de tal manera que corresponde a una razón de Al/Mg de 4,2 mol/mol para el catalizador IC1 y de 6,5 mol/mol para el catalizador IC2. Al final de la reacción, se envejece la suspensión catalítica a la misma temperatura (40°C) durante 1 hora. Tras el envejecimiento del catalizador, se enfría el reactor a temperatura ambiente y se añade hexano purificado al reactor con el fin de establecer el volumen a 250000 ml. Después se detiene el agitador y se decanta la suspensión catalítica durante 30 minutos, se evacúa el sobrenadante de hexano (en el que están diluidos subproductos de la reacción de cloración) con un tubo de inmersión hasta el nivel de sólido (~125000 ml). Se añade hexano nuevo (~125000 ml) para recuperar un volumen final de 250000 ml y se agita la suspensión durante 10 min. Se repite la secuencia de decantación/extracción 5 veces cada vez con adición de hexano nuevo.

e. Al final de la secuencia de lavado de catalizador, se transfiere la suspensión catalítica desde el reactor hasta un equipo de secado bajo una atmósfera de nitrógeno y se seca a vacío (10^{-3} bar) durante 4 horas.

f. En la tabla 1 se indican detalles de la preparación de los catalizadores IC1 e IC2 y sus composiciones.

Tabla 1

		Catalizador IC1	Catalizador IC2
Soporte		ES70W	ES70W
Tratamiento	°C	300	300
Concentración de OH en superficie	mmol/g de SiO_2	1,56	1,56
Volumen de complejo	ml	13700	13700
Ti/Mg	mol/mol	2	2
Concentración de complejo	mol de Mg/l	1,01	1,01
Volumen total	ml	68700	68700
Masa de soporte	g	10000	10000
Concentración de suspensión de soporte	g/l	182	182
Cantidad de Mg / soporte	mol/g	1,384E-03	1,384E-03
Cantidad de Ti / soporte	mol/g	2,792E-03	2,792E-03
Agente de cloración	-	IBADIC	EADC
Volumen de agente de cloración	ml	21700	26700
Cantidad de agente de cloración	mol	58,1420	89,9405
Al/Mg	mol/mol	4,2	6,5
Lavados	-	6	6
Coef. de dilución	-	2	2
Temperatura de secado	°C	40 (a vacío)	40 (a vacío)
Ti	% en peso	3,18	7,5
Mg	% en peso	1,75	2,14
Al	% en peso	0,67	1,4
Cl	% en peso	9,8	16,8
Si	% en peso	29,5	26,6
SiO_2	% en peso	63,3	57,0
Ti/Mg	mol/mol	0,92	1,78
Cl/Mg	mol/mol	3,83	5,37
D50	μm	45,9	44,3
D10	μm	14,3	18,3
D90	μm	93,9	77,5
Finos < 15 μm	% en volumen	10,4	7,8

20 2. Catalizador de comparación (C1)

El catalizador es un catalizador soportado sobre sílice que es el mismo que uno dado a conocer en el ejemplo comparativo 1 del documento W099/05187 (1 mmol de DBM/g de sílice, 0,44 mmol de TEOS/g de sílice, 1 mmol de TiCl₄/g de sílice).

Polimerizaciones

5 Fabricación de un copolímero de etileno y 1-buteno en fase gaseosa

10 Se llevó a cabo la operación en un reactor de polimerización en fase gaseosa que consistía esencialmente en un cilindro vertical de 74 cm de diámetro y con una altura de 6 m, con una cámara de desacoplamiento por encima del mismo, equipado en su parte inferior con una rejilla de fluidización y un conducto de recirculación que conecta la parte superior de la cámara de desacoplamiento con la parte inferior del reactor, estando el conducto de recirculación equipado con un ciclón, un intercambiador de calor, un separador, un compresor y conductos de alimentación para etileno, para 1-buteno, para hidrógeno y para pentano. El reactor también estaba equipado con un conducto de alimentación para catalizador y un conducto para extraer copolímero.

15 El reactor contenía un lecho fluidizado de partículas de polímero que estaba formándose, que tenía una altura de 5,4 m y a través del cual pasaba una corriente de mezcla de gas de reacción, que tenía una velocidad ascendente de 50 cm/s, una presión absoluta y una temperatura tal como se indican en la tabla a continuación.

Las composiciones de mezcla de gas de reacción se indican en la tabla. Se alimentó el reactor con catalizador preparado anteriormente. También se alimentó por separado con trietil-aluminio.

20 En estas condiciones se extrajo un copolímero. Las propiedades del polímero se indican en la tabla 2. Dichos resultados muestran la productividad de catalizador mejorada y la respuesta frente a hidrógeno mejorada obtenidas usando los catalizadores según la presente invención en la polimerización en fase gaseosa.

Tabla 2

	HDPE		HDPE		LLDPE	
Densidad n.a (kg/m ³)	960		953		920	
M _{2,16} (g/10 mn)	7,5		27		0,9	
Catalizador	C1	IC1	C1	IC1	C1	IC2
Presión (bar)	20,3	20,3	20,7	20,7	20,3	20,3
	92	92	94	94	88	88
Presión parcial de etileno (bar)	8,4	8,4	7,4	7,4	8,33	8,33
Rendimiento en espacio-tiempo (kg/h/m ³)	130	130	120	120	110	110
RH ₂ (mol/mol)	0,59	0,55	0,8	0,712	0,17	0,11
RC ₄ (mol/mol)	0,009	0,01	0,065	0,054	0,35	0,349
Presión parcial de pentano (bar)	3	3,5	4	4	1,81	2,85
Productividad (g/g)	5300	10600	7000	12200	11200	18750
RH ₂ = p _{H2} /p _{C2} RC ₄ = p _{C4} /p _{C2} La productividad viene dada en g de polímero por g de catalizador						

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una composición de catalizador de polimerización de alfa-olefinas que comprende
- 5 - en una primera etapa, la formación de un complejo líquido de Mg-M (M es un metal de transición) en ausencia de compuesto que contiene halógeno haciendo reaccionar al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de magnesio con al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de un metal de transición,
- en una segunda etapa, la impregnación de un soporte de sílice por medio de dicho complejo líquido de Mg-M, y
- en una etapa posterior, la precipitación de dicho complejo líquido de Mg-M sobre la sílice por medio de un compuesto de organoaluminio halogenado,
- en el que
- 10 - durante la reacción de primera etapa, la cantidad molar del metal de transición M añadida por mol de magnesio está comprendida entre 0,06 y 4, y
- dicho soporte de sílice tiene, antes de la impregnación con complejo líquido de Mg-M, un contenido en hidroxilo en superficie residual comprendido entre 0,6 y 2 mmol/g de sílice, preferiblemente entre 1 y 1,6 mmol/g de sílice.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende
- 15 - en la primera etapa, la formación de un complejo líquido de Mg-M (M es un metal de transición) haciendo reaccionar al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de magnesio con al menos un compuesto orgánico que comprende oxígeno de un metal de transición, en el que se hace uso de compuestos de magnesio que sólo comprenden enlaces de magnesio-oxígeno-radical orgánico por átomo de magnesio, con la exclusión de cualquier otro enlace y en el que se hace uso de compuestos de metal de transición que sólo comprenden enlaces
- 20 de metal de transición-oxígeno-radical orgánico por átomo de metal de transición, con la exclusión de cualquier otro enlace.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la impregnación con complejo (segunda etapa) se realiza sobre una sílice que se ha sometido a una etapa de tratamiento térmico a una temperatura de al menos 200°C durante hasta 24 horas, preferiblemente a una temperatura de desde 200°C hasta
- 25 400°C durante aproximadamente de 2 a 20 horas, más preferiblemente a una temperatura de entre 250°C y 350°C durante de 4 a 10 horas.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto orgánico que comprende oxígeno de magnesio es un dialcóxido de magnesio, en particular dietóxido de magnesio.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto orgánico que
- 30 comprende oxígeno de un metal de transición es un tetraalcóxido de titanio, un tetraalcóxido de circonio o una mezcla de los mismos, preferiblemente un tetraalcóxido de titanio o una mezcla de tetraalcóxido de circonio y tetraalcóxido de titanio, más preferiblemente tetraalcóxido de titanio.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el alcóxido es un butóxido.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante la etapa de impregnación, la
- 35 cantidad de complejo líquido impregnado en el soporte inorgánico se selecciona de tal manera que el soporte de sílice impregnado comprende
- un contenido en magnesio comprendido entre 1 mmol y 2 mmol de magnesio por g de soporte de sílice, y
- un contenido en titanio comprendido entre 2 mmol y 4 mmol de titanio por g de soporte de sílice.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de organoaluminio halogenado usado en la etapa de precipitación se elige de compuestos de organoaluminio correspondientes a la fórmula general AlR_nX_{3-n} , en la que R es un radical que comprende hidrocarburo que comprende hasta 20 átomos de carbono, X es un halógeno y n es inferior o igual a 2; preferiblemente el radical R comprende hasta 6 átomos de carbono.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el compuesto de organoaluminio halogenado se elige de tricloruro de aluminio $[AlCl_3]$, dicloruro de etil-aluminio $[Al(C_2H_5)Cl_2]$, sesquicloruro de etil-aluminio $[Al_2(C_2H_5)_3Cl_3]$, cloruro de dietil-aluminio $[Al(C_2H_5)_2Cl]$, o una mezcla de los mismos, preferiblemente dicloruro de etil-aluminio o dicloruro de isobutil-aluminio.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante la etapa de precipitación, la
- 45 cantidad molar de aluminio añadida
- por mol de magnesio empleado está comprendida entre 1 y 12, y

ES 2 728 300 T3

- por mol de metal de transición M empleado está comprendida entre 0,5 y 6.

11. Composición de catalizador soportado sobre sílice que es útil en la polimerización de olefinas, estando dicha composición caracterizada por

- un contenido en SiO₂ de no más del 70% en peso,

5 - un contenido en metal de transición (M) comprendido entre el 2,5 y el 9,1% en peso;

- un contenido en magnesio comprendido entre el 0,5 y el 3,3% en peso;

- un contenido en aluminio comprendido entre el 0,3 y el 5% en peso y

- un contenido en cloro comprendido entre el 5 y el 30% en peso;

y en la que

10 - dicho soporte de sílice tiene, antes de la adición de componentes catalíticamente activos, un contenido en hidroxilo en superficie residual comprendido entre 0,6 y 2 mmol/g de sílice, y

- la razón molar de metal de transición (M) con respecto a magnesio está comprendida entre 0,3 y 2,5.

12. Composición de catalizador según la reivindicación 11, en la que dicha composición puede obtenerse mediante un procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

15 13. Composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, en la que el contenido en dióxido de silicio de la composición de catalizador es de más del 40% en peso, preferiblemente más del 50% en peso.

14. Uso de una composición de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 junto con un cocatalizador en un procedimiento en fase en suspensión continuo o en fase gaseosa continuo para la polimerización de olefinas en el que el cocatalizador se elige de compuestos organometálicos de un metal de los grupos 1, 2, 12, 13 y 14, preferiblemente uno o más trialkil-aluminios, más preferiblemente trietil-aluminio y/o triisobutil-aluminio.

20

15. Procedimiento en fase gaseosa para la (co)polimerización de olefinas en presencia de un catalizador de polimerización soportado sobre sílice que tiene las siguientes características:

- un contenido en SiO₂ de no más del 70 en peso,

25 - un contenido en metal de transición (M) comprendido entre el 2,5 y el 9,1% en peso;

- un contenido en magnesio comprendido entre el 0,5 y el 3,3% en peso;

- un contenido en aluminio comprendido entre el 0,3 y el 5% en peso y

- un contenido en cloro comprendido entre el 5 y el 30% en peso

en el que

30 - dicho soporte de sílice tiene, antes de la adición de componentes catalíticamente activos, un contenido en hidroxilo en superficie residual comprendido entre 0,6 y 2 mmol/g de sílice, y

- la razón molar de metal de transición (M) con respecto a magnesio está comprendida entre 0,3 y 2,5, y

en el que la productividad es mayor de 10000 g de polímero por g de catalizador, el rendimiento en espacio-tiempo es mayor de 100 kg/m³/h y la presión parcial de hidrocarburo condensable en condiciones de reacción es mayor de 2 bar.

35