

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 886 834**

51 Int. Cl.:

C08F 4/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2014** **PCT/EP2014/077681**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015** **WO15091316**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2014** **E 14821102 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.07.2021** **EP 3094659**

54 Título: **Proceso para la preparación de un soporte esférico que comprende $MgCl_2$ y alcohol**

30 Prioridad:

19.12.2013 EP 13198335

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

21.12.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ALGOZZINI, GIUSEPPINA MARIA;
ARICH DE FINETTI, NICOLÒ;
DI DIEGO, MARIA;
FAIT, ANNA y
RANZANI, LUCA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 886 834 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 para la preparación de un soporte esférico que comprende MgCl_2 y alcohol

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente divulgación se refiere a un proceso para preparar un soporte, en forma de partículas esféricas con distribución reducida de tamaño de partícula, que puede usarse en la preparación de catalizadores soportados de polimerización de olefinas. En particular, la presente invención se refiere a un proceso para preparar dicho soporte, que implica formar una emulsión de un aducto fundido líquido de dihaluro de magnesio y un alcohol con un líquido inmiscible por alimentación de dichos líquidos a un dispositivo de tipo Couette para generar una tensión de cizalladura constante por todo el dominio de flujo. Este proceso proporciona partículas de soporte capaces de generar catalizadores que, a su vez, proporcionan polímeros con mayores rendimientos y/o una mejor morfología.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La disponibilidad de catalizadores capaces de producir polímeros con propiedades morfológicas óptimas es un requisito fundamental en cualquier tecnología de polimerización de olefinas. Un polímero que tiene forma regular esférica permite obtener alta densidad aparente y transporte eficaz en las diversas secciones de una planta. Además, una distribución reducida de tamaño de partícula del polímero permite una manipulación más fácil de la transferencia del polímero, minimizando los problemas debidos a la presencia de partículas excesivamente grandes o pequeñas. En vista de los fenómenos de réplica, mediante los cuales en condiciones de polimerización controladas las propiedades morfológicas de un catalizador se transfieren a escala ampliada al polímero, los requisitos de morfología regular y distribución reducida de tamaño de partícula se transfieren al catalizador.

En el campo de la polimerización de olefinas, se usan habitualmente componentes de catalizador de Ziegler-Natta en el proceso de polimerización industrial. Habitualmente, comprenden un compuesto de titanio soportado sobre cloruro de magnesio en forma activa y, cuando se requiere estereoespecificidad, también comprenden un compuesto donador de electrones. En el proceso de polimerización, se usan conjuntamente con un compuesto de organoaluminio como activador cocatalizador y, cuando es necesario, también en combinación con un agente estereomodulador adicional (donador de electrones externo). Para impartir buenas propiedades morfológicas, los soportes que comprenden MgCl_2 pueden prepararse mediante numerosos procesos diferentes. Algunos de estos comprenden la formación de un aducto fundido de cloruro de magnesio y una base de Lewis, habitualmente un alcohol, seguido de pulverización en una atmósfera a baja temperatura (refrigeración por pulverización), de modo que solidifique el aducto.

Otro método general usado ampliamente en la preparación de soportes esféricos que contienen MgCl_2 consiste en fundir el aducto descrito anteriormente, con agitación, en un medio líquido en el que el aducto es inmiscible, y transferir la mezcla a un baño de refrigeración que contiene un líquido a baja temperatura, en el que el aducto es insoluble, que es capaz de conseguir la rápida solidificación del aducto en forma de partículas esféricas.

Aunque la forma esférica se debe a la formación de pequeñas gotas de la fase dispersa de la emulsión en la fase continua, el tamaño de partícula es función de la energía proporcionada al sistema de emulsión y, manteniendo constantes todas las demás características (forma del tanque y agitador, tipo de aceite), es inversamente proporcional a la intensidad de agitación. De ese modo, para producir un precursor con tamaño reducido de partícula, habitualmente se proporciona mayor cantidad de energía, en particular mayor agitación. En estas condiciones, es difícil obtener también una distribución reducida de tamaño de partícula porque con la reducción de tamaño aumenta habitualmente el fenómeno de coalescencia.

Se describe bien un ejemplo en el documento de Patente WO2005/039745, referente a un método para preparar el aducto de cloruro de magnesio/etanol que comprende someter al menos dos líquidos inmiscibles a una secuencia de al menos dos etapas de mezcla realizadas en al menos dos dispositivos de rotor estátor sucesivos, en donde la salida periférica de un primer dispositivo de rotor estátor se conecta a una entrada axial del dispositivo de rotor estátor sucesivo mediante un conducto en el que el número de Reynolds Re_T en el interior de dicho conducto es mayor de 5000, y la velocidad periférica de cada rotor de dichos dispositivos de rotor estátor varía de 5 a 60 m/s.

Debido a la configuración del rotor estátor y la velocidad de rotación, la tensión de cizalladura impartida al sistema no es muy constante causando, en una sola etapa de rotor estátor, una distribución amplia de tamaño de partícula que se evidencia mediante los resultados obtenidos en el ejemplo comparativo 1. Por tanto, de acuerdo con este documento, es necesario añadir etapas adicionales (al menos una, pero preferentemente dos) para generar un sistema más uniforme y reducir la distribución de tamaño de partícula. Sin embargo, esto implica una complicación del proceso y, de ese modo, sería conveniente encontrar una forma más fácil de disponer de precursores de catalizadores con distribución reducida de tamaño de partícula en un amplio intervalo de tamaño medio de partícula.

Los dispositivos capaces de generar emulsiones aplicando una tensión de cizalladura más constante se conocen en la técnica. El documento de Patente US 7.581.436, correspondiente al documento de Patente US 2009/188304, describe un método para operar un dispositivo Couette con el fin de preparar y estudiar emulsiones. Un dispositivo

Couette es un aparato que comprende dos cilindros concéntricos que giran a diferente velocidad angular. Una característica particular de este modelo es que la tensión de cizalladura es constante en todo el dominio de flujo. Sin embargo, de acuerdo con Grace (Chemical Engineering Communications 14, 225-277), tales sistemas solo son eficaces cuando las viscosidades de las dos fases de la emulsión son similares. En los casos de relaciones de viscosidad muy altas o bajas, se vuelve cien veces más difícil romper una gota mediante cizalladura rotacional uniforme. El documento de Patente US 7.581.436 confirma implícitamente este descubrimiento porque, no obstante, menciona amplios límites de aplicabilidad en los ejemplos de trabajo para emulsiones compuestas por petróleo crudo y agua, que tienen una viscosidad en un intervalo bastante similar.

SUMARIO DE LA INVENCION

En vista de lo expuesto anteriormente, ha sido sorprendente descubrir que un dispositivo Couette podría ser muy eficaz en la preparación de emulsiones de aducto de dicloruro de magnesio/etanol en un hidrocarburo líquido inmiscible debido a sus viscosidades muy diferentes y, por tanto, de relación de viscosidad muy alta.

Por tanto, un objeto de la presente divulgación es un proceso para preparar un aducto de $MgCl_2$ -alcohol que comprende (a) formar una mezcla de un aducto de $MgCl_2$ -alcohol en forma fundida y un líquido que es inmiscible con dicho aducto, (b) someter la mezcla a una tensión de cizalladura para obtener un emulsión, y (c) enfriar rápidamente la emulsión para solidificar la fase dispersa y recoger las partículas de aducto sólidas, caracterizándose dicho proceso por el hecho de que la etapa (b) se realiza en un dispositivo que genera una tensión de cizalladura constante en todo el dominio de flujo y que comprende un primer elemento cilíndrico exterior y un segundo elemento cilíndrico interior que definen un anillo entre los mismos, en donde al menos uno de los elementos cilíndricos gira con respecto al otro.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con un aspecto preferente de la invención, el dispositivo que comprende un primer elemento cilíndrico exterior y un segundo elemento cilíndrico exterior que definen un anillo entre los mismos, en donde al menos uno de dichos elementos cilíndricos gira con respecto al otro, es un dispositivo de tipo Couette. Algunos ejemplos de dispositivos Couette se describen en los documentos de Patente US 6.959.588 y US 5.959.194. En una realización preferente, el primer cilindro exterior es estacionario mientras que el segundo cilindro interno es el giratorio.

Generalmente, el número de Reynolds (Re) y el coeficiente de cizalladura (SH) relacionados con el movimiento de la emulsión en el interior del dispositivo Couette se definen mediante las siguientes fórmulas: $Re = \delta \cdot u \cdot h / \mu$ y

$$SH = u/h$$

donde u es la velocidad periférica del rotor en la superficie del rotor (radio r_i), h es la anchura de separación angular entre el cilindro interior (radio r_i) y el cilindro exterior (radio r_o), δ y μ son la densidad y la viscosidad de la emulsión, respectivamente. Esta última se calcula basándose en una versión del modelo de Taylor definido en la ecuación 13 de Rheology of emulsions - Derkach SR.- Adv Colloid Interface Sci. 30 de octubre de 2009; 151(1-2):1-23. doi: 10.1016/j.cis.2009.07.001. Epub 10 de julio de 2009, referente al estudio del comportamiento reológico de emulsiones concentradas de aducto y la dependencia de su concentración con respecto la viscosidad.

En general, con el aumento de la separación, Re aumenta mientras que la relación SH disminuye.

Aunque dependiendo de la escala del dispositivo ciertos parámetros pueden variar, en una realización preferente la tolerancia radial entre las superficies de los cilindros, entendida como la diferencia entre la circunferencia de cada cilindro, varía de 0,1 hasta 20 mm, preferentemente de 0,2 a 5 mm, mientras que el diámetro de rotor varía de 20 mm hasta 600 mm, preferentemente de 80 a 200 mm.

En esta configuración, el cilindro giratorio gira preferentemente a una velocidad en el intervalo de 200 a 8.000 rpm, preferentemente de 600 a 5.000 rpm. Generalmente, el número de Reynolds puede variar de 300 a 400.000, más habitualmente en el intervalo de 500 a 10.000.

El medio líquido usado en la etapa (a) puede ser cualquier medio líquido que sea inerte con respecto a, y básicamente inmiscible en, el aducto de $MgCl_2$ y alcohol. Preferentemente, es un medio líquido orgánico, seleccionado en particular entre el grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aceites de silicona, polímeros líquidos o mezclas de dichos compuestos. Los medios líquidos particularmente preferentes son aceites de parafina y aceites de silicona que tienen una viscosidad mayor de 15 cPoise a temperatura ambiente, y preferentemente entre 22 y 270 cPoise.

El aducto $MgCl_2$ -alcohol se prepara poniendo en contacto $MgCl_2$ y alcohol, calentando el sistema a la temperatura de fusión del aducto $MgCl_2$ -alcohol o superior, y manteniendo dichas condiciones para obtener un aducto completamente fundido. En particular, el aducto se mantiene preferentemente a una temperatura mayor o igual que su temperatura de fusión, en condiciones de agitación, durante un período de tiempo mayor o igual que 2 horas, de 2 a 50 horas, y más preferentemente de 5 a 40 horas.

El alcohol que forma el aducto con el $MgCl_2$ se selecciona preferentemente entre alcoholes de fórmula ROH en la que R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. Preferentemente, R es un alquilo C_1 - C_4 y lo más

preferentemente etilo. El uso de MgCl_2 como dihaluro de Mg es preferente.

Los aductos especialmente preferentes son los de fórmula $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{ROH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en la que m varía de 0,1 a 6, n varía de 0 a 0,7 y R tiene el significado dado anteriormente. Entre ellos, los aductos especialmente preferentes son aquellos en los que m varía de 2 a 4, n varía de 0 a 0,4 y R es etilo.

- 5 La viscosidad del aducto varía preferentemente de 20 a 200 cP a 125 °C, más preferentemente de 50 a 100 cP a 125 °C. La proporción en peso de alimentación relativa de medio líquido inmiscible con respecto a aducto fundido varía de 3,5 a 8.

- 10 Para el experto en la materia, es evidente que la formación de la emulsión, su estabilidad y características son el resultado de la combinación de varios parámetros que pueden seleccionarse según sea necesario. En particular, será posible variar tanto los parámetros específicos de la emulsión (densidad, viscosidad y, de ese modo, también el tipo de fase continua) como los parámetros operativos, tales como el tipo y dimensiones del dispositivo Couette, la velocidad de giro del cilindro y la temperatura del sistema. La selección de estos parámetros permite al experto en la materia trabajar en las condiciones de flujo deseadas que puedan generar partículas sólidas de aducto con tamaño de partícula y/o distribución de tamaño de partícula diferentes.

- 15 Como se ha mencionado anteriormente, la emulsión formada se transfiere a continuación al baño de refrigeración. La transferencia se realiza preferentemente a presión, usando un tubo conectado en un extremo al baño de refrigeración. El diámetro de dicho tubo es tal que el número de Reynolds en el tubo (Re_T) varíe de 500 hasta 20.000. La longitud del tubo para conectar la etapa a) y b) puede variarse en un amplio intervalo teniendo en cuenta los límites operativos causados, por una parte, por las caídas de presión sustanciales y, por otra parte, por la compacidad de la planta. También es posible usar más de un tubo de transferencia, pudiendo tener diámetros iguales o diferentes.

- 20 Para los fines de la presente divulgación, la expresión morfología regular o esférica significa partículas que tienen una proporción entre un diámetro máximo y un diámetro mínimo de menos de 1,5, y preferentemente menos de 1,3.

- 25 Como se ha mencionado anteriormente, la emulsión se solidifica a continuación en la etapa de enfriamiento (b). La etapa de enfriamiento se realiza preferentemente sumergiendo uno de los extremos del tubo de transferencia que contiene la emulsión en el baño refrigerante, en donde el líquido refrigerante se mueve preferentemente en el interior de una zona tubular. De acuerdo con la presente invención, la expresión "zona tubular" tiene el significado habitual de una zona que tiene forma de tubo. Algunos ejemplos particularmente preferentes de tales zonas son tubos o reactores tubulares. Tras entrar en contacto con el líquido a baja temperatura, la emulsión que contiene las gotas del aducto fundido se enfría, consiguiendo la solidificación de las gotas en partículas sólidas, que a continuación pueden recogerse, por ejemplo, mediante centrifugación o filtración. El líquido refrigerante puede ser cualquier líquido que sea inerte con respecto al aducto y en el que el aducto sea básicamente insoluble. Por ejemplo, este líquido puede seleccionarse entre el grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Los compuestos preferentes son hidrocarburos alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono y, en particular, hexano y heptano. Una temperatura de líquido refrigerante entre -20 °C y 20 °C proporciona resultados satisfactorios en términos de rápida solidificación de las gotas. En el caso de un aducto $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ en el que n está entre 2 y 4, la temperatura del líquido refrigerante está preferentemente entre -10 °C y 20 °C, y más preferentemente entre -5 °C y 15 °C.

Como se ha explicado anteriormente, el proceso de la presente invención genera partículas de soporte con una distribución de tamaño de partícula (SPAN) menor de 1,4, preferentemente menor de 1,2 y que varía preferentemente de 0,7 a 1,0.

$$\frac{P90 - P10}{P50}$$

- 45 La distribución de tamaño de partícula (SPAN) se calcula con la fórmula $\frac{P90 - P10}{P50}$ en donde P90 es el valor del diámetro tal que un 90 % del volumen total de las partículas tiene un diámetro inferior a ese valor; P10 es el valor del diámetro tal que un 10 % del volumen total de las partículas tiene un diámetro inferior a ese valor, y P50 es el valor del diámetro tal que un 50 % del volumen total de las partículas tiene un diámetro inferior a ese valor.

- 50 Los soportes preparados mediante el proceso de la presente invención son particularmente adecuados para preparar componentes catalíticos para la polimerización de olefinas. Dichos componentes de catalizador pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de metal de transición de fórmula MP_x , en la que P es un ligando que está coordinado con el metal y x es la valencia del metal M que es un átomo seleccionado entre los grupos 3 a 11 o los grupos de lantánidos o actínidos de la tabla periódica de los elementos (nueva versión de la IUPAC), con los soportes de la invención. Los compuestos de metal de transición particularmente preferentes son haluros, alcoholatos o haloalcoholatos de Ti y V.

- 55 En una realización preferente, puede hacerse reaccionar directamente el aducto con el compuesto de Ti, o puede someterse previamente a desalcoholación controlada térmicamente (80-130 °C) para obtener un aducto en el que el número de moles de alcohol es generalmente menor de 3, preferentemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti, preferentemente TiCl_4 , puede realizarse suspendiendo el aducto (desalcoholado o como tal) en TiCl_4 frío (generalmente a 0 °C); la mezcla se calienta hasta 80-130 °C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con TiCl_4 puede realizarse una o más veces. El maleato puede añadirse durante el tratamiento con TiCl_4 . El tratamiento con el compuesto donador de electrones puede repetirse una o más veces.

La preparación de componentes de catalizador en forma esférica se describe, por ejemplo, en los documentos de Solicitud de Patente Europea EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA-601525 y WO98/44009.

5 Los componentes de catalizador sólidos obtenidos de acuerdo con el método anterior muestran un área superficial (mediante el método B.E.T.) generalmente entre 20 y 500 m²/g y preferentemente entre 50 y 400 m²/g, y una porosidad total (mediante el método B.E.T.) mayor de 0,2 cm³/g, preferentemente entre 0,2 y 0,6 cm³/g. La porosidad (método de Hg) debida a poros con radios hasta 10.000 Å varía generalmente de 0,3 a 1,5 cm³/g, preferentemente de 0,45 a 1 cm³/g.

10 Los componentes de catalizador de la presente divulgación forman catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas CH₂=CHR, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, por reacción con compuestos Al-alquilo. El compuesto alquilo-Al puede tener la fórmula AlR_{3-z}X_z anterior, en la que R es un radical hidrocarburo alquilo C1-C15, X es halógeno, preferentemente cloro, y z es un número 0 ≤ z < 3. El compuesto Al-alquilo se elige preferentemente entre compuestos de trialquilaluminio tales como, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como AlEt₂Cl y Al₂Et₃Cl₃ opcionalmente en mezcla con dichos compuestos de trialquilaluminio.

15 La proporción Al/Ti es mayor de 1, y generalmente está comprendida entre 50 y 2.000.

20 Es posible usar en el sistema de polimerización un compuesto donador de electrones (donador externo) que puede ser igual o diferente del compuesto que se usa como donador interno desvelado anteriormente. En el caso de que el donador interno sea un éster de un ácido policarboxílico, en particular un ftalato, el donador externo se selecciona preferentemente entre compuestos de silano que contienen al menos un enlace Si-OR, que tiene la fórmula R_a¹R_b²Si(OR³)_c, donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma (a + b + c) es 4;

25 R¹, R², y R³, son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono. Son particularmente preferentes los compuestos de silicio en los que a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R¹ y R² se selecciona entre grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono, y R³ es un grupo alquilo C₁-C₁₀, en particular metilo. Algunos ejemplos de tales compuestos de silicio preferentes son metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano. Además, también son preferentes los

30 compuestos de silicio en los que a es 0, c es 3, R² es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado y R³ es metilo. Algunos ejemplos de tales compuestos de silicio preferentes son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y hexiltrimetoxisilano. Además, los ésteres cíclicos tales como tetrahydrofurano, y los 1,3 diéteres que tienen la fórmula descrita anteriormente también pueden usarse como donador externo.

35 Como se ha indicado anteriormente, los componentes de la presente divulgación y los catalizadores obtenidos a partir de los mismos encuentran aplicaciones en los procesos para la (co)polimerización de olefinas de fórmula CH₂=CHR en la que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono. Los catalizadores de la presente divulgación pueden usarse en cualquiera de los procesos de polimerización de olefinas conocidos en la técnica. Pueden usarse, por ejemplo, en polimerización en suspensión usando como diluyente un disolvente de hidrocarburo

40 inerte o polimerización en masa usando el monómero líquido (por ejemplo, propileno) como medio de reacción. Además, también pueden usarse en el proceso de polimerización realizado en fase gaseosa operando en uno o más reactores de lecho fluido o agitado mecánicamente.

45 La polimerización se realiza generalmente a una temperatura de 20 a 120 °C, preferentemente de 40 a 80 °C. Cuando la polimerización se realiza en fase gaseosa, la presión operativa está generalmente entre 0,1 y 10 MPa, preferentemente entre 1 y 5 MPa. En la polimerización en masa, la presión operativa está generalmente entre 1 y 6 MPa, preferentemente entre 1,5 y 4 MPa.

50 Los catalizadores de la presente divulgación son muy útiles para preparar una amplia gama de productos de poliolefina. Algunos ejemplos específicos de los polímeros olefínicos que pueden prepararse son: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad mayor de 0,940 g/cc), comprendiendo homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono; polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, que tienen una densidad mayor de 0,940 g/cc), y muy baja densidad y densidad ultrabaja (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad menor de 0,920 g/cc, a 0,880 g/cc) que consisten en copolímeros de etileno con una o más

55 alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, teniendo un contenido en moles de unidades derivadas de etileno mayor de un 80 %; polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas que tienen un contenido de unidades derivadas de propileno mayor de un 95 % en peso; copolímeros de propileno y 1-buteno que tienen un contenido de unidades derivadas de 1-buteno comprendido entre un 1 y un 40 % en peso; copolímeros heterofásicos que comprenden una matriz de polipropileno cristalina y una fase amorfa que

60 comprende copolímeros de propileno con etileno y otras alfa-olefinas.

En particular, se ha observado que los componentes de catalizador obtenidos a partir de dichos aductos generan durante la polimerización partículas de polímero de diámetro menor que hacen que los procesos en suspensión se controlen con mayor facilidad. Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar adicionalmente la invención sin pretender

65 limitarla.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar adicionalmente sin limitar en modo alguno la presente divulgación.

Procedimiento general para la preparación del componente de catalizador sólido

- 5 En un reactor de acero 11 provisto con un agitador, se introdujeron 800 cm³ de TiCl₄ a 0 °C; a temperatura ambiente y, con agitación, se introdujeron 16 g del aducto junto con una cantidad de ftalato de diisobutilo (DIBP) como donador interno para dar una proporción molar donador/Mg de 10. El conjunto se calentó a 100 °C durante 90 minutos y estas condiciones se mantuvieron durante 120 minutos. La agitación se detuvo y después de 30 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado manteniendo la temperatura a 100 °C. Se realizaron dos tratamientos adicionales del sólido añadiendo 750 cm³ de TiCl₄ y calentando la mezcla a 120 °C durante 10 min y manteniendo dichas condiciones durante 60 min en condiciones de agitación (500 rpm). A continuación, la agitación se detuvo y después de 30 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado manteniendo la temperatura a 120 °C. A continuación, se realizaron 3 lavados con 500 cm³ de hexano anhidro a 60 °C y 3 lavados con 500 cm³ de hexano anhidro a temperatura ambiente. A continuación, el componente de catalizador sólido obtenido se secó al vacío en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 40-45 °C.

Procedimiento general para el ensayo de polimerización de propileno

- 20 Se usó una autoclave de acero de 4 litros equipada con un agitador, manómetro de presión, termómetro, sistema de alimentación de catalizador, líneas de alimentación de monómero y camisa termostática.

- 25 El reactor se cargó con 0,01 g de componente de catalizador sólido, 0,76 g de TEAL, 0,076 g de dicitopentildimetoxisilano, 3,2 l de propileno, y 1,5 l de hidrógeno. El sistema se calentó a 70 °C durante 10 min con agitación, y se mantuvo en esas condiciones durante 120 min. Al final de la polimerización, el polímero se recuperó retirando cualquier monómero sin reaccionar y se secó al vacío.

Tamaño medio de partícula y distribución del tamaño de partícula del aducto y los polímeros

- 30 Determinado mediante un método basado en el principio de difracción óptica de luz láser monocromática con el aparato "Malvern Instr. 2600". El tamaño medio se da como P50.

EJEMPLOS

- 35 Ejemplo comparativo 1 y Ejemplos de la invención 2-3

- 40 Un aducto fundido de fórmula MgCl₂ - 2,7 EtOH y un aceite mineral blanco OB55 comercializado por ROL OIL se introducen en un dispositivo Couette (ejemplos 2, 3) o un tanque agitado (comparativo 1). Después de la etapa de emulsión, la emulsión se transfiere mediante el tubo de transferencia a un baño refrigerante que contiene hexano frío del que se recogen partículas sólidas de aducto.

Las características de los dispositivos generadores de cizalladura se informan a continuación:

	Tanque agitado Comp. 1	Couette Ej. 2	Couette Ej. 3
Diámetro de impulsor, mm	67	-	-
Diámetro de rotor, mm	-	96,2	96,2
Tolerancia radial, mm	-	0,6	2

- 45 La siguiente tabla informa las condiciones de trabajo usadas para generar las partículas sólidas de aducto. Es evidente que los ejemplos de la invención son capaces de generar partículas sólidas de aducto con una distribución de tamaño de partícula (SPAN) más reducida.

Ejemplo		Tanque agitado Comp.1	Couette Ej. 2	Couette Ej. 3
Rpm		1100	1150	1400
Re en tubo de transferencia	-	1100	990	920
Fases continua/dispersa	p/p	7	6	6
P5	micrómetros	16,2	30,2	28,59
P50	micrómetros	52,5	53,4	54,34
P95	micrómetros	111,6	92,8	100,24

(continuación)

Ejemplo		Tanque agitado Comp.1	Couette Ej. 2	Couette Ej. 3
P99	micrómetros	133,6	108,6	117,93
SPAN	-	1,41	0,92	1,04

Ejemplo 4 y Ejemplo comparativo 2

- 5 En la preparación del aducto del Ejemplo 4, se usó el mismo dispositivo Couette usado en el Ejemplo 2, y se usó el mismo aparato usado en el Ejemplo comparativo 1 en el Ejemplo comparativo 2. Sin embargo, las condiciones de trabajo se modificaron para producir un aducto que tenía un tamaño P50 inferior. Con el mismo P50, el proceso de la invención genera una distribución mucho más reducida de tamaño de partícula.

Ejemplo		Comp. 2	Ejemplo 4
Rpm		1550	1400
Re en tubo de transferencia	-	1000	990
Fases continua/dispersa	p/p	6	6
P5	micrómetros	17,9	20,8
P50	micrómetros	43,7	43,2
P95	micrómetros	96,3	86,1
P99	micrómetros	116,3	105,2
SPAN	-	1,4	1,19

10 Ejemplo 5 -

- Un aducto fundido de fórmula $\text{MgCl}_2 \cdot 3,3 \text{ EtOH}$ y un aceite mineral blanco OB55 comercializado por ROL OIL se introducen en el mismo dispositivo Couette que el del Ejemplo 2. La mezcla, a una temperatura de 125 °C, se procesa en las condiciones informadas posteriormente y a continuación se recoge después de la etapa de refrigeración para obtener partículas sólidas con una distribución muy reducida de tamaño de partícula.

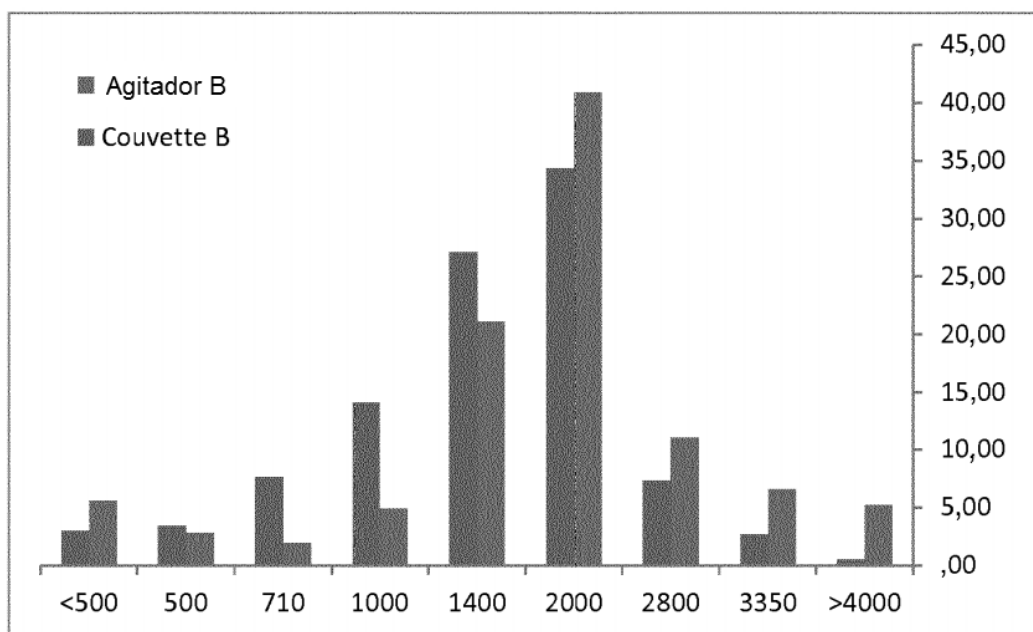
		<u>Ej. 5</u>
Tipo de dispositivo de emulsión		Couette del Ej. 2
Rpm		900
Re en ED	-	300
Tasa de cizalladura en ED	s^{-1}	7600
Re en tubo de transferencia	-	780
Fases continua/dispersa	p/p	7,2
P1	micrómetros	24,1
P5	micrómetros	28,6
P50	micrómetros	46,5
P95	micrómetros	74,5
P99	micrómetros	86,8
SPAN	-	0,78

Ejemplos de polimerización

- 20 Los aductos generados en el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo 3 se convirtieron en componentes de catalizador de acuerdo con el procedimiento general descrito anteriormente. Los componentes de catalizador obtenidos de ese modo se sometieron a ensayo de acuerdo con el procedimiento de polimerización general obteniendo de ese modo los resultados informados a continuación. Como se puede observar, la distribución más reducida de tamaño de partícula

del soporte obtenido con el proceso de la invención se refleja en las partículas de polímero.

Polímero del soporte del Ejemplo		Comp. 1	Ej. 3
Polímero APS	micrómetros	2255	1872
>4000		5,2	0,5
3350		6,6	2,7
2800		11,0	7,3
2000		40,9	34,3
1400		21,1	27,1
1000		4,9	14,1
710		1,9	7,6
500		2,8	3,4
<500		5,6	3,0
Rupturas		4,6	3,3



REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para preparar un aducto MgCl_2 -alcohol que comprende, (a) formar una mezcla de un aducto MgCl_2 -alcohol en forma fundida y un líquido que es inmiscible con dicho aducto, (b) someter la mezcla a una tensión de cizalladura para obtener una emulsión, y (c) enfriar rápidamente la emulsión para solidificar la fase dispersa y recoger las partículas sólidas de aducto, caracterizándose dicho proceso por el hecho de que la etapa (b) se realiza con un aparato que comprende dos cilindros concéntricos que giran a diferentes velocidades angulares que es un dispositivo Couette que comprende un primer elemento cilíndrico exterior y un segundo elemento cilíndrico interior que definen un anillo entre los mismos, en donde al menos uno de dichos elementos cilíndricos gira con respecto al otro.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por que el primer cilindro exterior es estacionario mientras que el segundo cilindro interno es el giratorio.
- 15 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la tolerancia radial entre las superficies de los cilindros, que es la diferencia radial entre la circunferencia de cada cilindro, varía de 0,1 hasta 20 mm, mientras que el diámetro de rotor varía de 20 mm hasta 600 mm.
- 20 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el cilindro giratorio gira preferentemente a una velocidad en el intervalo de 200 a 8.000 rpm.
- 5 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el líquido inmiscible con el aducto se selecciona entre el grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos y aromáticos y aceites de silicona o mezclas de los mismos.
- 25 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5 en el que dicho líquido tiene una viscosidad que varía de 22 a 270 cPoise a temperatura ambiente.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el aducto tiene la fórmula $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{ROH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en la que m varía de 0,1 a 6, n varía de 0 a 0,7 y R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.
- 30 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 en el que R es etilo.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la viscosidad del aducto varía de 20 a 200 cP a 125 °C.
- 35 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la proporción en peso de alimentación relativa de medio líquido inmiscible con respecto a aducto fundido varía de 3,5 a 8.