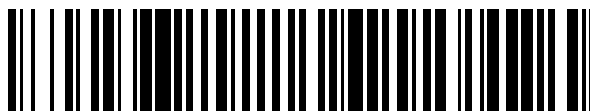


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 326**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/14** (2006.01)

**C08F 8/00** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2008 E 08869453 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2227495**

54 Título: **Proceso de polimerización de polímeros basados en olefinas**

30 Prioridad:

**31.12.2007 US 17986 P**

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

**30.04.2013**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**JORGENSEN, ROBERT;  
WAGNER, BURKHARD y  
TURNER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 402 326 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso de polimerización de polímeros basados en olefinas.

La invención proporciona mejora de continuidad para la producción de polímeros basados en olefinas de peso molecular muy elevado en reactores de polimerización en fase gas.

- 5 La invención también proporciona un medio para controlar más la distribución de peso molecular de polímeros producidos con catalizadores de metal mixtos de tipo Ziegler-Natta en reactores de polimerización en fase gas, independientemente de los cambios de composición del catalizador.

**Antecedentes de la Invención**

- 10 Los catalizadores que producen distribuciones amplias de peso molecular y colas de peso molecular elevado resultan deseables para su uso en procesos de polimerización tanto en suspensión como en fase gas, con el fin de generar productos mejorados, especialmente resinas de moldeo por soplado HDPE, en las cuales el hinchamiento de la resina (provocado por las cadenas de peso molecular elevado) resulta importante. No obstante, la producción de estos polímeros con fracciones de resina de peso molecular muy elevado, ha resultado difícil debido a las cuestiones de capacidad de operación del reactor, manifestadas por medio de niveles muy elevados de formación
- 15 estática de conglomerados de reactor (que puede provocar que los finos se adhieran a las superficies, dando lugar a un control pobre y a laminado eventual), y sobre todo a la obstrucción del sistema.

- Con el fin de acceder a propiedades de producto mejoradas proporcionadas por dichos catalizadores (específicamente, un catalizador que presente múltiples componentes, uno de los cuales produce un peso molecular muy elevado), es preciso resolver la continuidad del reactor y la formación de conglomerados. El problema de la "adherencia" estática se acentúa más cuando el sistema de catalizador presenta una energía de activación positiva, que aumenta más la tendencia al laminado y la formación de conglomerados, provocando el apagado prematuro del reactor.
- 20

- Se ha descubierto que la utilización de una mezcla de dos agentes sólidos de mejora de la continuidad, co-alimentados al reactor, por separado del catalizador, permite que la operación continúe durante largos períodos, sin laminado o formación de conglomerados que requieran el apagado del reactor. De manera sorprendente y general, la actividad del catalizador no se ve afectada cuando se añade el agente de continuidad dentro de una proporción prescrita con respecto al peso del lecho. También queda demostrada la capacidad para controlar el nivel estático. La retirada del coadyuvante de continuidad da como resultado una obstrucción masiva del reactor, y requiere el cese de operación, incluso aunque no se aprecien síntomas, tales como síntomas estáticos. Los agentes de mejora de la
- 25
- 30
- continuidad (Coadyuvante de Continuidad o CA) funcionan en presencia de co-catalizadores de alquil aluminio que, generalmente, son necesarios para conseguir la actividad completa de los catalizadores de tipo Ziegler. Se han evaluado métodos similares con catalizador que no son de tipo Ziegler, tales como catalizadores de metaloceno y pos-metaloceno que, generalmente, se usan sin alimentación de co-catalizador. Se cree que estos métodos no son aplicables a sistemas de catalizador en los cuales se alimentan co-catalizadores al reactor.

- 35 Es necesario para la producción de resinas de peso molecular elevado, en particular resinas con fracciones de peso molecular elevado de  $> 10^6$  g/mol, y preferentemente tan elevado como  $10^7$  g/mol o más, en cantidades mayores que dos por ciento en peso, y preferentemente mayores que cuatro por ciento en peso. La producción de estos tipos de polímeros, con fracciones de peso molecular elevado, en lecho fluidizado, reactores en fase gas, de forma general ha conducido a mayor dificultad de formación de conglomerados y laminado, que provocan el apagado del reactor. Existe una variedad de métodos que pueden mejorar la tendencia de formación de láminas/fragmentos gruesos, que varían desde operación en modo condensado, a través de la adición de agentes antiestáticos, hasta la operación a temperaturas suficientemente bajas, de manera que no pueda ocurrir la fusión polimérica. No obstante, todas estas técnicas presentan inconvenientes. La operación en modo condensado requiere niveles elevados de un agente de condensación inducido, así como también la operación a tasas elevadas de producción de polímero total,
- 40
- 45
- que pueden hacer que el reactor sea incluso más sensible a las condiciones de laminado. Además, la eliminación o mejora del potencial estático no necesariamente se equipara con un buen rendimiento a largo plazo del sistema de reacción. De este modo, la simple eliminación del componente estático no garantiza que no tenga lugar el laminado, la formación de conglomerados u otros perjuicios operacionales.

- 50 Muchas discusiones de agentes anti-estáticos se encuentran presentes en la técnica, no obstante la simple mención de un compuesto como agente anti-estático no significa que el compuesto específico funcione en un reactor de polimerización de olefinas. De hecho, muchos de los agentes anti-estáticos que se encuentran disponibles comercialmente están basados en la presencia de agua para funcionar. No obstante, el agua constituye un veneno intenso para todos los sistemas conocidos de catalizador de Ziegler.

- 55 La publicación de Estados Unidos N°. 20070073012 pertenece a métodos para el tratamiento de lecho de germinación, antes de llevar a cabo la reacción de polimerización (por ejemplo, una reacción de polimerización de olefinas) para mejorar la continuidad de la reacción. Esta publicación describe un método en el que se pre-cargan al menos un aditivo de continuidad y un lecho de germinación en el interior de un reactor. Ejemplos de aditivos de

continuidad incluyen estearatos de metal y aminas.

La patente europea EP 1082351Ba describe un método de suministro de un catalizador para introducir un sistema de catalizador de tipo metaloceno y ligando voluminoso, sobre un soporte, en un reactor para polimerizar una o más olefina(s). En particular, se introduce un sistema de catalizador de tipo metaloceno sobre un soporte, en el interior de un reactor de polimerización por medio, y en presencia de, una disolución portadora que contiene un agente antiestático y un diluyente líquido. Agentes antiestáticos incluyen varios compuestos de amina y otros compuestos.

La patente de Estados Unidos 6.111.034 describe la adición de agua sobre un reactor de polimerización de olefinas en fase gas, en cantidades mayores que 3 ppmv, y que permite un incremento del nivel de gas condensable, y facilita la operación del reactor a un punto de rocío elevado por medio de la mejora del fenómeno electrostático en el reactor. Esta patente describe la polimerización de control estático y varios agentes anti-estáticos, incluyendo aminas ácidas etoxiladas, sales de amonio cuaternarias, compuestos que contienen cromo y ácidos grasos o metales alcalinos y alcalino térreos. Se pone mucho énfasis en el uso de agua como componente de la metodología de control estático.

La patente de Estados Unidos 6.022.935 describe el uso de un agente anti-estático co-alimentado al reactor usando catalizadores de metaloceno. Véase también la Solicitud de Patente Europea N°. EP 803514B1.

La Solicitud de Estados Unidos N°. 20020065374 va destinada a un método de polimerización de monómeros en un reactor de fase gas que tiene un sistema de reciclaje. Esta patente describe el uso de un agente anti-estático y revestimientos anti-obstrucción sobre el extremo de los tubos de inyección del catalizador, en particular para su uso con catalizadores de polimerización líquidos.

La patente de Estados Unidos 6.359.083 describe un proceso de producción de olefinas, en el que los sólidos son transportados por un gas, durante todo el proceso de polimerización, con el fin de mejorar la capacidad de operación. De manera general, esta patente describe que es posible añadir los agentes anti-estáticos al reactor de polimerización, o el propio catalizador, y que pueden ser sólidos. No se proporcionan ejemplos específicos.

La patente de Estados Unidos 5.731.392 describe el uso de dos agentes diferentes, agua y silicatos, como medio para ajustar la carga estática en un sistema de reacción de polimerización, con énfasis en los silicatos.

La patente de Estados Unidos 6.548.610 va destinada a un método y un aparato para controlar las cargas estáticas en un reactor de polimerización de olefinas de lecho fluidizado. El método implica el control de las cargas dentro del lecho, la introducción de un agente de control estático en el interior del reactor, en una cantidad para crear y mantener cargas neutras en el lecho.

La publicación de Estados Unidos N°. 20020103072 va destinada a un catalizador de polimerización que comprende un ligando voluminoso. Esta patente describe métodos para controlar el componente estático con catalizadores de tipo metaloceno de ligando voluminoso.

Existen otros métodos que pueden dar como resultado cantidades reducidas de formación de laminado/conglomerados, no obstante, todos estos afectan de manera negativa a la eficacia del proceso. Un método consiste en operar a presión parcial de etileno muy baja, de manera que, incluso con zonas estancadas del reactor, existe suficiente reaccionante disponible para provocar la formación de laminado/conglomerado. El inconveniente obvio del presente método es que se reduce sustancialmente la eficacia total del sistema de catalizador. Al mismo tiempo que esta reducción de eficacia de catalizador, también se reduce el tamaño de partícula polimérica, dando lugar a niveles de finos elevados y a una reducción adicional de la capacidad de operación. De este modo, también es preciso operar el reactor a tasas reducidas, o alimentar sustancialmente más catalizador. Cualquier enfoque resulta económicamente deficiente.

Otro método consiste en operar el reactor a temperatura reducida, aumentando más la distancia entre la temperatura de reacción y el punto de fusión o de adherencia del polímero durante la producción. De ese modo, por ejemplo, es posible operar el reactor a 50° C, en lugar de a temperaturas deseadas más elevadas. Esto también provoca la operación a tasas reducidas, lo que de nuevo conduce a una rentabilidad pobre del proceso, y, a menos que el catalizador presente una vida extremadamente prolongada, conduce a una operación del reactor múltiple que resultan extremadamente difícil.

Otro método consiste en operar el reactor en modo condensado, no obstante incluso esto no garantiza que no tenga lugar la formación de laminado/conglomerado, especialmente durante el arranque hasta el modo de condensación, es decir, a medida que aumentan las tasas de polimerización, debe aumentar la energía del flujo en el lecho de polimerización, conduciendo al potencial de formación de laminado/conglomerados, antes de que las tasas de polimerización se hayan incrementado lo suficiente para lograr la operación en modo de condensación. De manera adicional, generalmente, no se mejoran los niveles elevados de componente estático hasta que ha tenido lugar un porcentaje considerable de condensación. También se deben añadir niveles muy elevados de agente de condensación inducido, que actualmente reducen la temperatura de adherencia del polímero, haciendo que el laminado y la formación de conglomerados resulte incluso más probable.

Otra solución potencial consiste en lavar el catalizador resultante, retirar al menos parte de los compuestos que tienden a generar el componente estático. No obstante, esto añade varias etapas adicionales a la preparación del catalizador, aumentar en gran medida el coste y la complejidad de la preparación del catalizador, aumenta la variabilidad potencial del catalizador, y, como queda demostrado en los ejemplos, no evita el laminado ni la formación de fragmentos gruesos durante la producción de resinas con fracciones de peso molecular muy elevado.

Ninguno de los métodos alternativos anteriores permite la producción de un polímero con tasas útiles en reactores a escala comercial. Como se ha comentado, existe necesidad no solo de controlar el componente estático, sino también de producir un polímero de peso molecular elevado, a tasas de polimerización elevadas, usando procesos eficaces de polimerización, sin la formación de conglomerados en el reactor. Estas necesidades y otras quedan satisfechas por medio de la siguiente invención.

Además, la capacidad para controlar la distribución de peso molecular elevado de un sistema de polimerización de olefinas resulta altamente deseable. Las técnicas generales para la modificación de la distribución de peso molecular resultan conocidas en la técnica, no obstante, típicamente, estas implican la manipulación de variables asociadas con la fabricación actual del sistema de catalizador. La manipulación de las variables del proceso de polimerización permite un cierto cambio en la distribución de peso molecular, no obstante, se encuentra limitada debido a condiciones económicas (es decir, una temperatura de reacción demasiado reducida da como resultado un rendimiento pobre), factores físicos (la temperatura de reacción, por ejemplo, puede ser limitante si el polímero se vuelve blando/pegajoso) y limitaciones del proceso, tales como la presión total, solubilidad del monómero en el polímero y similares. La capacidad para controlar las propiedades poliméricas, tales como distribución de peso molecular, usando un componente tal como una co-alimentación o un co-catalizador resultaría altamente deseable.

El documento EP 480434A2 describe un componente sólido de un catalizador, que incluye magnesio, halógeno y titanio, que se obtiene por medio de (i) disolución de un compuesto de alquil magnesio, un haluro de silicio, y, de manera opcional, un haluro de alquilo en un disolvente orgánico inerte, y mantener el contacto hasta que precipite un sólido granular; (ii) reacción del sólido granular con un haluro de titanio, alcóxido o halógeno-alcóxido, para producir un componente de catalizador sólido; y (iii) activación de este componente sólido por medio de contacto con un haluro de alquil aluminio si se ha usado alcóxido de titanio o halógeno-alcóxido en la etapa (ii). Se describen alquilos de aluminio superiores, tales como tri-n-hexil aluminio para aumentar la proporción de flujo en masa fundida.

El documento de Estados Unidos 4368305 describe un proceso de producción de olefinas, y en particular, polietileno, que presentan peso molecular elevado o que presentan una distribución amplia de peso molecular, y de este modo, resultan apropiadas con fines de moldeo por extrusión o soplado, comprendiendo el proceso polimerizar olefinas, tales como etileno, por medio del uso de un sistema catalítico, que está formado por un componente catalítico sólido obtenido por medio de mezcla o interacción con compuestos organometálicos que contienen oxígeno o haluros de (a) vanadio y (b) hafnio, o un componente catalítico sólido obtenido por medio de mezcla o interacción de compuestos organometálicos sólidos que contienen oxígeno o haluros de (A) vanadio, (B) hafnio y (C) titanio, y (D) un compuesto de organoaluminio.

El documento de Estados Unidos 6054406 describe un componente de catalizador polimetálico sobre soporte que comprende un soporte sólido de  $MgCl_2$  anhidro activado, que ha sido tratado con al menos un tratamiento de compuestos de metal de transición que contienen la menos dos halógenos, en el que uno es un compuesto de metal de titanio que contiene halógeno y uno es un compuesto de metal de transición que no es titanio y que contiene halógeno, de manera opcional, en presencia de un donante de electrones y el proceso de producción del componente. El catalizador se prepara haciendo reaccionar este componente de catalizador sobre soporte con un co-catalizador organometálico, de manera opcional en presencia de un donante de electrones.

El documento de Estados Unidos 7348383 describe una composición de catalizador de Ziegler-Natta que comprende una mezcla sólida formada por medio de halogenación de: A1) un precursor de catalizador secado por pulverización que comprende el producto de reacción de un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio que no es de metaloceno y al menos un compuesto que no es de metaloceno de un metal de transición diferente de titanio, con A2) un agente de halogenación de un haluro de organoaluminio; un método de preparación de precursores para su uso en el presente documento; y procesos de polimerización de olefinas que usan los mismos.

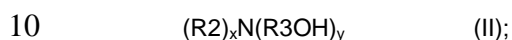
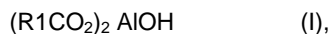
La solicitud de patente de Estados Unidos 2005/148742 describe un proceso para controlar la actividad estática en una proceso de polimerización en fase gas en el que se puede usar un catalizador de Ziegler-Natta y en el que se usa una mezcla de aditivo de continuidad, que se corresponde con la mezcla de la presente invención. No obstante, el documento de Estados Unidos 2005/148742 no informa sobre el catalizador que comprende halógenos de Mg, Ti y Hf en combinación.

Es necesario controlar la distribución inherente de peso molecular de un polímero a través de la manipulación de la composición de co-catalizador añadida al reactor de polimerización. Existe una necesidad adicional de la manipulación de las propiedades poliméricas sin que ello suponga modificar la formulación de catalizador. Estas necesidades y otras quedan satisfechas por medio de la siguiente invención.

**Sumario de la Invención**

La invención proporciona un proceso de producción de un polímero basado en olefina, comprendiendo dicho proceso polimerizar al menos un monómero, en fase gas, en presencia de al menos los siguientes componentes:

- 5 A) al menos un catalizador, en el que el catalizador comprende Mg, Ti, Hf y de manera opcional Zr, metales y en el que cada metal se encuentra presente como halógeno
- B) al menos un co-catalizador;
- C) una composición que comprende al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I), y/o al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II):



en las que R1 es un radical de hidrocarburo que contiene de 13 a 25 carbonos;

R2 es un radical de hidrocarburo que contiene de 14 a 26 carbonos;

R3 es un radical de hidrocarburo que contiene de 1 a 4 carbonos; y

$x+y = 3$ , y x tiene un valor de 1 ó 2.

**15 Breve Descripción de los Dibujos**

La Figura 1 representa el potencial en la pared del reactor (voltios frente a perfil de tiempo) de una respuesta estática de una polimerización de un copolímero de etileno/1-hexeno, sin adición de un Coadyuvante de Continuidad.

20 La Figura 2 representa el potencial en la pared del reactor (voltios frente a perfil de tiempo) de una respuesta estática de una polimerización de un copolímero de etileno/1-hexeno, sin adición de un Coadyuvante de Continuidad.

La Figura 3 representa el potencial en la pared del reactor (voltios frente a perfil de tiempo) de una respuesta estática de una polimerización de un copolímero de etileno/1-hexeno, con la adición de un Coadyuvante de Continuidad.

25 La Figura 4 representa el potencial en la pared del reactor (voltios frente a perfil de tiempo) de una respuesta estática de una polimerización de un copolímero de etileno/1-hexeno, con la adición de un Coadyuvante de Continuidad.

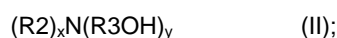
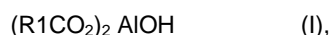
La Figura 5 muestra el efecto de un Aditivo de Continuidad sobre la operación del reactor (la traza superior es G-7 estático (voltios) y la traza inferior es G-1 estático (voltios)).

La Figura 6 muestra la tasa de producción de polimerización (calc.) frente a tiempo.

**30 Descripción Detallada de la Invención**

La invención proporciona un proceso de producción de un polímero basado en olefina, comprendiendo dicho proceso polimerizar al menos un monómero, en fase gas, en presencia de al menos los siguientes componentes:

- 35 A) al menos un catalizador en el que el catalizador comprende Mg, Ti, Hf y de manera opcional Zr, metales y en el que cada metal está presente como halógeno;
- B) al menos un co-catalizador;
- C) una composición que comprende al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I), y al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II):



40 en las que R1 es un radical de hidrocarburo que contiene de 13 a 25 carbonos;

R2 es un radical de hidrocarburo que contiene de 14 a 26 carbonos;

R3 es un radical de hidrocarburo que contiene de 1 a 4 carbonos; y

$$x+y = 3, \text{ y } x \text{ tiene un valor de } 1 \text{ ó } 2.$$

- 5 La invención también proporciona un proceso de producción de un polímero basado en olefina, comprendiendo dicho proceso polimerizar al menos un monómero, en fase gas, en presencia de al menos los siguientes componentes:
- A) al menos un catalizador en el que el catalizador comprende Mg, Ti, Hf y de manera opcional Zr, metales y en el que cada metal está presente como halógeno;
- B) al menos un co-catalizador;
- 10 C) una composición que comprende al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I), y al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II):
- $$(R1CO_2)_2 AlOH \quad (I),$$
- $$(R2)_x N(R3OH)_y \quad (II);$$
- en las que R1 es un radical de hidrocarburo que contiene de 13 a 25 carbonos;
- R2 es un radical de hidrocarburo que contiene de 14 a 26 carbonos;
- 15 R3 es un radical de hidrocarburo que contiene de 1 a 4 carbonos; y
- $$x+y = 3, \text{ y } x \text{ tiene un valor de } 1 \text{ ó } 2.$$
- En una realización, para un proceso de la invención, la polimerización en fase gas tiene lugar en al menos un reactor.
- 20 En una realización, para un proceso de la invención, para la fórmula (I)  $(R1CO_2)_2 AlOH$ , R1 es un radical de hidrocarburo que contiene de 13 a 20 carbonos, y preferentemente de 13 a 17 carbonos.
- En una realización, para un proceso de la invención, para la fórmula (II),  $((R2)_x N(R3OH)_y)$ , R2 es un radical de hidrocarburo que contiene de 14 a 20 carbonos, preferentemente con 14 a 17; R3 es un radical de hidrocarburo que contiene de 1 a 4 carbonos, preferentemente con 1 a 3 carbonos; y  $x + y = 3$  y  $x$  tiene un valor de 1 ó 2.
- 25 En una realización, para un proceso de la invención, la composición del Componente C además comprende un vehículo de hidrocarburo inerte tal como isopentano, hexano o aceite mineral.
- En una realización, para un proceso de la invención, la composición del Componente C además comprende un aceite mineral.
- 30 En una realización, para un proceso de la invención, la composición del Componente C consiste en al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I), al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II) y un vehículo de hidrocarburo inerte tal como isopentano, hexano o aceite mineral. En una realización, la proporción en peso de "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I)" con respecto a "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II)" es de 1 a 1.
- 35 En una realización, para un proceso de la invención, la composición del Componente C consiste en al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I), al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II) y un aceite mineral. En una realización adicional, la proporción en peso de "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I)" con respecto a "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II)" es de 1 a 1.
- 40 En una realización, para un proceso de la invención, la composición del Componente C consiste en al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I), al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II) y la proporción en peso de "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I)" con respecto a "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II)" es de 1 a 1.
- 45 En una realización, para un proceso de la invención, el polímero basado en olefina, y preferentemente un polímero basado en etileno, presenta al menos una fracción de dos por ciento en peso (basada en el peso total del polímero) que tienen un peso molecular mayor que  $10^6$  g/mol, determinado por medio de las fracciones de área respectivas del perfil bien de LS (Dispersión de Luz) o GPC del polímero. En otra realización, las respectivas fracciones son las del perfil convencional de GPC. En otra realización, las respectivas fracciones de área son las del perfil de LS GPC.
- En una realización, para un proceso de la invención, el polímero basado en olefina, y preferentemente un polímero basado en etileno, tiene al menos una fracción de cuatro por ciento en peso (basado en el peso total del polímero) que presenta un peso molecular mayor que 106 g/mol, determinado por medio de las respectivas fracciones de área

del perfil bien convencional o LG GPC del polímero. En otra realización, las respectivas fracciones de área son las del perfil GPC convencional. En otra realización, las respectivas fracciones de área son las del perfil LS GPC.

En una realización, para un proceso de la invención, se alimenta el Componente C al reactor por separado a partir del catalizador y el co-catalizador.

5 En una realización, para un proceso de la invención, se alimenta el Componente C directamente al reactor.

En una realización, para un proceso de la invención, inicialmente se alimenta el Componente C al reactor de forma simultánea con el comienzo de la alimentación del catalizador.

En una realización, para un proceso de la invención, el Componente C es un sólido tal y como se alimenta al reactor.

10 En una realización, para un proceso de la invención, el Componente C es una suspensión tal y como se alimenta al reactor.

En una realización, para un proceso de la invención, el Componente C comprende un compuesto I y un compuesto II, cada uno de ellos en forma sólida tal y como se alimentan al reactor. En una realización adicional, el Componente C es una suspensión.

15 En una realización, para un proceso de la invención, el Componente C comprende un compuesto I, que se encuentra en forma sólida tal y como se alimenta al reactor. En otra realización, el Componente C es una suspensión.

En una realización, para un proceso de la invención, el Componente C comprende un compuesto II, que se encuentra en forma sólida tal y como se alimenta al reactor. En otra realización adicional, el Componente C es una suspensión.

20 El catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta. El catalizador comprende metales de Mg, Ti, Hf y, de manera opcional, Zr. Cada metal se encuentra presente como halógeno.

El catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta. El catalizador comprende metales de Mg, Ti y Hf. Cada metal se encuentra presente como halógeno.

25 En una realización, para un proceso de la invención, se produce el catalizador por medio de secado por pulverización de una disolución que comprende los metales activos del catalizador en un disolvente alcohólico, y posteriormente halogenación de los metales activos.

En una realización, para un proceso de la invención, se polimeriza el polímero basado en olefina en al menos un reactor. En otra realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno.

30 En una realización, para un proceso de la invención, se produce el polímero basado en olefina en dos reactores. En otra realización, se produce un primer polímero en un primer reactor, y se transfiere el primer polímero a un segundo reactor, en el que se produce un polímero de bajo peso molecular en presencia del primer polímero, para formar el polímero basado en olefina. En otra realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno. En otra realización, se alimenta el catalizador únicamente al primer reactor.

35 En una realización, para un proceso de la invención, se alimenta el catalizador a un primer reactor. En otra realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno.

En una realización, para un proceso de la invención, el polímero basado en olefina presenta una distribución de peso molecular mayor o igual que 3. En otra realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno.

En una realización, para un proceso de la invención, el polímero basado en olefina tiene una distribución de peso molecular menor o igual que 5. En otra realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno.

40 En una realización preferida, para un proceso de la invención, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno. En otra realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. En otra realización, la  $\alpha$ -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, preferentemente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferentemente 1-buteno y 1-hexeno.

45 En una realización, para un proceso de la invención, el polímero presenta un índice en masa fundida de carga elevada (I21) menor o igual que 2 g/10 min. En otra realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno.

El proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

El polímero basado en olefina de un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más

realizaciones tal y como se describe en la presente memoria.

5 En una realización, se puede describir un catalizador usado en la invención como una composición de precursor de catalizador y una composición de catalizador final. El precursor de catalizador comprende una composición secada por pulverización preparada por medio de disolución de un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio, un compuesto de hafnio y/o un compuesto de circonio en un disolvente alcohólico en presencia de una sustancia de relleno/agente de aumento de volumen. En otra realización, la sustancia de relleno o el agente de aumento de volumen presentan un tamaño medio de partícula de no más que 25 por ciento del tamaño medio de partícula de las partículas de precursor de catalizador final. Los compuestos de metal de transición pueden ser haluros, alcóxidos, alcóxidos mixtos/2,4-pentandionatos y mezclas de los mismos. El único requisito es la solubilidad en el disolvente alcohólico. Resulta especialmente preferidos compuestos como  $TiCl_3$  (reducido bien con hidrógeno o aluminio) y  $Ti(2,4 \text{ pentanodionato})_2(OR)_2$  en la que R puede ser etilo, isopropilo, n-propilo o n-butilo. Compuestos preferidos de Zr y Hf son los cloruros o alcóxidos (por ejemplo, etóxido, propóxido, butóxido). Compuestos de magnesio preferidos son  $MgCl_2$  y etil carbonato de magnesio. Esta composición de precursor de catalizador se somete a halogenación para producir el catalizador final activo usado en la invención. La composición de catalizador presenta escasa o nula actividad en ausencia del co-catalizador. Se ha descubierto que es posible modificar la distribución inherente de peso molecular del presente sistema de catalizador por medio de la manipulación de la composición de co-catalizador añadida al reactor de polimerización. Esta capacidad permite la manipulación de las propiedades del polímero sin tener que modificar la formulación de catalizador. El co-catalizador es un compuesto de trialkilaluminio, especialmente trietilaluminio, triisobutil aluminio, tri-n-hexil aluminio y tri-n-octil aluminio, o sus mezclas. El co-catalizador se escoge de manera que aumente o disminuya la amplitud de la distribución de peso molecular, independientemente de la formulación de catalizador. Se añade el co-catalizador por separado al reactor de polimerización, aunque en una realización se puede mezclar con la alimentación del catalizador a medida que ambos son alimentados directamente al interior del reactor de polimerización. Cuando se conectan dos reactores en serie con la alimentación del catalizador únicamente en el primer reactor, de manera opcional, se puede alimentar el co-catalizador únicamente al primer reactor, o se puede alimentar un co-catalizador diferente al segundo reactor.

En una realización, para un proceso de la invención, se polimeriza al menos un monómero en un proceso de fase gas. En otra realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor.

En una realización, para un proceso de la invención, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor.

30 En una realización preferida, para un proceso de la invención, el componente C se encuentra presente durante la polimerización.

En una realización preferida, para un proceso de la invención, se manipula la proporción de flujo en masa fundida (MFR) del polímero basado en olefina, independientemente de las condiciones de reacción, por medio del compuesto de trialkilaluminio. En una realización, se manipula la proporción de flujo en masa fundida del polímero basado en olefina, independientemente de las condiciones de reacción, por medio del compuesto de trialkilaluminio y su concentración en el reactor. En otra realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno.

El catalizador comprende metales de Mg, Ti, Hf y, de manera opcional, Zr. Cada metal se encuentra presente como halógeno.

40 El catalizador comprende metales de Mg, Ti y Hf. Cada metal se encuentra presente como halógeno.

En una realización, para un proceso de la invención, el catalizador se produce por medio de secado por pulverización de una disolución que comprende metales activos del catalizador en un disolvente alcohólico, y posteriormente halogenación de los metales activos.

45 En una realización, para un proceso de la invención, se polimeriza el polímero basado en olefina en al menos un reactor. En otra realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno.

En una realización, para un proceso de la invención, se produce el polímero basado en olefina en dos reactores. En otra realización, se produce un primer polímero en un primer reactor, y se transfiere el primer polímero a un segundo reactor, en el que se produce un polímero de bajo peso molecular en presencia del primer polímero, para formar el polímero basado en olefina. En otra realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno. En otra realización, se alimenta el co-catalizador en el primer reactor.

50 En una realización, para un proceso de la invención, el compuesto de trialkilaluminio está seleccionado entre tri-n-hexil aluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio. En otra realización, el compuesto de trialkilaluminio es tri-n-hexil aluminio.

55 En una realización preferida, para un proceso de la invención, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno. En otra realización, el polímero basado en olefina está basado en un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.



- En otra realización, la  $\alpha$ -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, preferentemente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y más preferentemente 1-buteno y 1-hexeno.
- 5 En una realización, para un proceso de la invención, el polímero basado en etileno tiene un  $I_{21}$  de referencia de 25 a 45, y una proporción de flujo en masa fundida ( $I_{21}/I_2$ ) que varía en +/- 15% a través de cambios en el trietilaluminio.
- En otra realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. En otra realización, la  $\alpha$ -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, preferentemente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferentemente 1-buteno y 1-hexeno.
- 10 En una realización, para un proceso de la invención, el polímero basado en etileno tiene un índice en masa fundida de carga elevada,  $I_{21}$ , menor que 100, y la proporción de flujo en masa fundida,  $I_{21}/I_2$ , mayor que 30, preferentemente mayor que 40. En otra realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. En otra realización, la  $\alpha$ -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, preferentemente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y más preferentemente 1-buteno y 1-hexeno.
- 15 En una realización, para un proceso de la invención, el polímero basado en etileno tiene un índice en masa fundida de carga elevada,  $I_{21}$ , menor que 60, y una proporción de flujo en masa fundida,  $I_{21}/I_2$  mayor que 35, preferentemente mayor que 45. En otra realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. En otra realización, la  $\alpha$ -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, preferentemente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y más preferentemente 1-buteno y 1-hexeno.
- 20 En una realización, para un proceso de la invención, el polímero basado en etileno tiene un índice en masa fundida de carga elevada,  $I_{21}$ , menor que 40, y una proporción de flujo en masa fundida,  $I_{21}/I_2$  mayor que 40, preferentemente mayor que 50. En otra realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. En otra realización, la  $\alpha$ -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, preferentemente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y más preferentemente 1-buteno y 1-hexeno.
- 25 En una realización, para un proceso de la invención, el polímero basado en etileno tiene una densidad aparente de 0,39 g/cc (24 libras/pie<sup>3</sup>) a 0,55 g/cc (34 libras/pie<sup>3</sup>), preferentemente de 0,41 g/cc (26 libras/pie<sup>3</sup>) a 0,55 g/cc (34 libras/pie<sup>3</sup>), determinado por medio de ASTM D-1895. En otra realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. En otra realización, la  $\alpha$ -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, preferentemente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferentemente 1-buteno y 1-hexeno.
- 30 En una realización, para un proceso de la invención, se alimenta el Componente C al reactor de forma separada del catalizador y el co-catalizador.
- En una realización, para un proceso de la invención, el Componente C es un sólido tal y como se alimenta al reactor.
- En una realización, para un proceso de la invención, el Componente C es una suspensión tal y como se alimenta al reactor.
- 35 En una realización, para un proceso de la invención, el Componente C comprende un compuesto I y un compuesto II, que se encuentran cada uno en forma de sólido tal y como se alimentan al reactor. En otra realización, el Componente C es una suspensión.
- En una realización, para un proceso de la invención, el Componente C comprende el compuesto I, que se encuentra en forma de sólido tal y como se alimenta al reactor. En otra realización, el Componente C es una suspensión.
- 40 En una realización, para un proceso de la invención, el Componente C comprende el compuesto II, que se encuentra en forma de sólido tal y como se alimenta al reactor. En otra realización, el Componente C es una suspensión.
- En una realización, para un proceso de la invención, para la fórmula (I)  $((R1CO_2)_2AlOH)$ , R1 es un radical de hidrocarburo que contiene de 13 a 20 átomos de carbono, y preferentemente de 13 a 17 carbonos.
- 45 En una realización, para un proceso de la invención, para la fórmula (II)  $((R2)_xN(R3OH)_y)$ , R2 es un radical de hidrocarburo que contiene de 14 a 20 carbonos, preferentemente con 14 a 17; R3 es un radical de hidrocarburo que contiene de 1 a 4 carbonos, preferentemente con 1 a 3 carbonos; y  $x + y = 3$ , y x tiene un valor de 1 ó 2.
- En una realización, para un proceso de la invención, la composición del Componente C además comprende un vehículo de hidrocarburo inerte tal como isopentano, hexano o un aceite mineral.
- En una realización, para un proceso de la invención, la composición del Componente C además comprende un aceite mineral.
- 50 En una realización, para un proceso de la invención, la composición del Componente C consiste en al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I), al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II), y un vehículo de hidrocarburo inerte tal como isopentano, hexano o un aceite mineral. En otra realización, la

proporción en peso del "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I)" con respecto al "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II)" es de 1 a 1.

5 En una realización, para un proceso de la invención, la composición del Componente C consiste en al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I), al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II), y un aceite mineral. En otra realización, la proporción en peso del "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I)" con respecto al "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II)" es de 1 a 1.

10 En una realización, para un proceso de la invención, la composición del Componente C comprende al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I), al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II), y la proporción en peso del "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I)" con respecto al "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II)" es de 1 a 1.

15 En una realización, para un proceso de la invención, el polímero basado en olefina, y preferentemente un polímero basado en etileno, tiene al menos una fracción de dos por ciento en peso (basada en el peso total del polímero) que tiene un peso molecular mayor que  $10^6$  g/mol, determinado por medio de las fracciones de área respectivas del perfil convencional o LS (Dispersión de Luz) GPC del polímero. En otra realización, las fracciones de área respectivas son del perfil GPC convencional. En otra realización, las fracciones de área respectivas son del perfil LS GPC.

20 En una realización, para un proceso de la invención, el polímero basado el olefina, y preferentemente un polímero basado en etileno, tiene al menos una fracción de cuatro por ciento en peso (basado en el peso total del polímero) que tiene un peso molecular mayor que  $10^6$  g/mol, determinado por medio de las fracciones de área respectivas del perfil convencional o LS GPC del polímero. En otra realización, las fracciones de área respectivas son del perfil GPC convencional. En otra realización, las fracciones de área respectivas son del perfil LS GPC.

Un proceso alternativo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

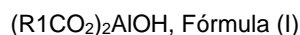
25 El polímero basado en olefina de un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

#### **Coadyuvantes de Continuidad**

30 De manera sorprendente, se ha descubierto que tipos seleccionados de aditivos de continuidad que por un lado inhiben la generación estática y por otro, evitan el laminado y la formación de conglomerados, actuarán como coadyuvantes en la producción de polímeros con fracciones de peso molecular muy elevado, es decir mayor que  $10^6$  y preferentemente tan elevados como  $10^7$  o más, en unas cantidades mayores que uno, preferentemente mayores que dos por ciento en peso, y más preferentemente mayores que cuatro o cinco por ciento en peso, basado en el peso del polímero.

35 El aditivo de continuidad (CA) funciona particularmente bien en sistemas de catalizador que presentan la denominada energía de activación positiva, es decir, aquellos en los cuales la actividad de polimerización se ve afectada positivamente por la temperatura de reacción creciente. La invención también funciona especialmente bien con catalizadores que tienen tasas de desactivación muy bajas, es decir, con constantes de tasas de desactivación de primer orden ( $K_d$ )  $< 0,5 \text{ h}^{-1}$ , y especialmente  $< 0,2 \text{ h}^{-1}$ . Estas características, mientras que resultan deseables para un elevado rendimiento del catalizador, resultan especialmente poco gratas si el sistema presenta tendencia al laminado y la formación de conglomerados. Posteriormente, cualquier área de pobre fluidización o estancamiento se convierte en una área principal de puntos calientes, laminado y formación de conglomerados, debido a que aumenta la temperatura localizada, aumentando además la actividad del catalizador en la zona de estancamiento, lo que conduce a la fusión del polímero y lo que requiere el apagado del reactor.

45 Se ha descubierto que un aditivo de continuidad permite un operación suave de los sistemas de polimerización de lecho fluidizado en fase gas de forma suave y sin problemas, al tiempo que se producen polímeros con fracciones de peso molecular muy elevado, en reactores únicos o unidos de forma múltiple. Preferentemente, estos aditivos son sólidos, o se encuentra en forma sólida, a la temperatura de inyección en el interior del reactor y consisten en compuestos de fórmulas generales:



en la que R1 es un radical de hidrocarburo que contiene de 13 a 25 carbonos



en la que R2 es un radical de hidrocarburo que contiene de 14 a 26 átomos de carbono; R3 es un radical de hidrocarburo que contiene de 1 a 4 átomos,  $x + y = 3$  y  $x$  tiene un valor de 1 ó 2.

De manera sorprendente, estos aditivos funcionan incluso en presencia de co-catalizadores (típicamente compuestos de trialkil aluminio) que, generalmente, son necesarios para lograr la actividad completa de los catalizadores de tipo Ziegler, a pesar de la presencia de funcionalidades que normalmente sería reactivas con los co-catalizadores, por ejemplo, carbonilo, hidroxilo y amina.

5 El documento de Estados Unidos 20070060725 describe tipos de catalizadores específicos de Ziegler, junto con variaciones que se describen además en el mismo. La característica específica compartida por los catalizadores, útiles en la invención, es la inclusión de sitios activos de Zn y/o Hf, para producir la parte de peso molecular elevado del polímero, y los disolventes usados en la producción de los sólidos catalíticos.

10 Los compuestos de la forma ROH también resulta conocidos como agentes pro-estáticos, de modo que el uso de compuestos ROH como disolventes en los procesos de preparación de catalizador aumenta más el potencial de elevados niveles de componente estático. También resulta conocido que las resinas con pesos moleculares muy elevados generan elevados niveles de carga estática durante la producción en los reactores de lecho fluidizado en fase gas. De este modo, mientras que las resinas resultan altamente deseables, la producción de estos materiales se traduce en mucho más difícil, debido a los atributos anteriormente mencionados del sistema de catalizador y la resina específica. Se ha descubierto que la introducción del aditivo de continuidad en el reactor de polimerización da como resultado operaciones suaves y continuas, con formación mínima de conglomerados, y eliminación esencial de laminado y formación de fragmentos gruesos.

15 El método de acción exacto de estos aditivos de continuidad no se comprende completamente. Basado en un conjunto de mediciones, parece que minimizan la generación de componente estático, no obstante, la simple minimización del componente estático (es decir, que el voltaje estático en el lecho fluido es casi cero) no resulta suficiente para evitar la formación de conglomerados/láminas, ya que la simple interrupción de la alimentación de aditivo de continuidad (CA), incluso con un voltaje estático mínimo, puede dar como resultado una rápida formación de láminas y el apagado del reactor. De este modo, como se ha comentado anteriormente, el uso de CA permite la producción continua de los polímeros.

20 Como se ha descrito anteriormente, de manera general, CA es una mezcla de dos componentes, ambos compuestos de peso molecular elevado que contienen funcionalidades amino y/o hidroxilo. Preferentemente, los compuestos CA son sólidos o ceras. Se introduce la funcionalidad preferida de hidroxilo en forma de compuesto de fórmula  $((\text{RCO}_2)_2\text{Al-OH})_x$  en la que R es un radical de hidrocarburo de 13 a 25 átomos de carbono. Se introduce la funcionalidad amino en forma de compuesto de fórmula  $(\text{R}_2)_x\text{N}(\text{R}_3\text{OH})_y$  en la que R2 es de nuevo un radical de hidrocarburo de 14 a 26 carbonos, y R3 es un radical de hidrocarburo, por ejemplo, un radical metilo, etilo, n-propilo, n-butilo o isopropilo. Compuestos particularmente preferidos son diestearato de aluminio y AS-990 (una estearil etoxiamina disponible comercialmente).

25 En una realización, CA debería ser de "0,5 a 1" a "2 a 1", preferentemente de "0,5 a 1" a "1 a 1"  $[(\text{RCO}_2)_2\text{Al-OH}]$  con respecto a  $(\text{R}_2)_x\text{N}(\text{R}_3\text{OH})_y$ , en peso, mezcla de estos dos componentes. En otra realización, se alimentan las mezclas directamente al lecho del reactor de polimerización. Una proporción especialmente preferida es de 1 a 1.

30 En una realización, es componentes se alimentan en forma de suspensión de los dos componentes sólidos  $[(\text{RCO}_2)_2\text{Al-OH}]$  y  $(\text{R}_2)_x\text{N}(\text{R}_3\text{OH})_y$ . Disolventes de aceites minerales, tales como Hydrobrite 380, Kaydol y materiales de viscosidad similar, son vehículos preferidos del CA. Esta alimentación de CA debería mantenerse a una temperatura suficientemente baja, de manera que ambos componentes permanezcan sólidos antes de la alimentación al interior del reactor.

35 La ubicación preferida de la alimentación de CA es por encima de la placa del distribuidor, y en el tercio inferior del lecho de polimerización, es decir, la región en la cual resulta más probable la formación de láminas. Se alimenta una cantidad eficaz de este material al reactor para favorecer una buena operación y para minimizar la formación de láminas y de conglomerados en el reactor. Si se lleva a la práctica la operación del reactor en serie, es decir, donde los contenidos de un primer reactor en fase gas se hacen pasar al interior de un segundo reactor en fase gas, típicamente se alimenta CA únicamente al primer reactor de la serie.

40 Preferentemente, se alimentan CA y el catalizador en diferentes puntos del reactor, es decir, con cierta distancia vertical de separación entre los dos, o, si se produce la alimentación al mismo nivel en el lecho fluidizado, preferentemente los puntos de inyección deberían estar al menos separados  $\pi/2$  radianes. No se deberían mezclar físicamente CA y el catalizador. Preferentemente, el co-catalizador también se inyecta directamente en el interior del lecho fluidizado, no obstante esto se hace más por cuestiones de seguridad del proceso. Cuando se produce la inyección en el interior del lecho, se debería separar el co-catalizador, preferentemente en al menos  $\pi/2$  radianes, de CA (cuando se produce la inyección al mismo nivel), o con un desplazamiento vertical de CA. No se deberían alimentar el co-catalizador y CA en forma de corriente mezclada.

## 55 Catalizadores Preferidos

El término "catalizador" o la expresión "composición de catalizador", según se usan en la presente memoria, se refieren a compuestos de metal de transición, o sus mezclas, que resultan útiles para catalizar la polimerización de

monómeros aptos para polimerización por adición, generalmente en combinación con uno o más co-catalizadores o compuestos activadores. Catalizadores preferidos son mezclas o complejos de compuestos de metal de transición que no son de metaloceno y compuestos de magnesio, tal como compuestos de cloruro de magnesio, denominados de forma alternativa como catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores de tipo Ziegler-Natta.

5 De manera más específica, las composiciones de catalizador preferidas comprenden dicloruro de magnesio o un compuesto de magnesio que se puede halogenar hasta dicloruro de magnesio, y que actúa como soporte de una mezcla de metales del Grupo 4, especialmente una mezcla de cloruros de titanio, cloruros de circonio y cloruros de hafnio, sus combinaciones y compuestos de titanio, circonio y hafnio que se pueden halogenar con respecto al respectivo cloruro. Aunque se puede poner en práctica la impregnación en un soporte inerte, el método de preparación preferido es secado por pulverización de una disolución que comprende un compuesto de magnesio y la mezcla de los compuestos de metal del Grupo 4 en un diluyente principal, especialmente un diluyente que comprende uno o más alcoholes C2-C6, y posteriormente halogenación de las partículas sólidas resultantes. Los haluros preferidos de metal de transición son una mezcla de tricloruro de titanio (que se puede someter a formación de complejos con  $AlCl_3$  si se desea), tetracloruro de circonio y tetracloruro de hafnio.

15 Compuestos preferidos que se pueden halogenar con respecto a cloruro son:

Magnesio - Etil carbonato de magnesio ( $Mg(C_2H_5CO_2)_2$ )

Hafnio -  $Hf(OR)_{4-x}Cl_x$ , en la que x es de 0 a 2, y R es metilo, etilo, isopropilo, isobutilo o butilo.

Titanio -  $Ti(OR)_{4-x}R_1x$ , en la que x es de 0 a 2 y R es metilo, etilo, isopropilo, isobutilo o butilo, R1 es un ligando quelante, tal como 2,4-pentanodiona especialmente preferida o Cl.

20 Circonio -  $Zr(OR)_{4-x}Cl_x$ , en la que x es de 0 a 2 y R es metilo, etilo, isopropilo, isobutilo o butilo. El requisito principal es que el material posterior (secado por pulverización o sobre un soporte) se encuentre seco y fluya libremente para permitir las operaciones posteriores.

25 Agentes de halogenación preferidos son haluros de organoaluminio, especialmente sesquicloruros de alquilaluminio, tales como sesquicloruro de etilaluminio ( $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ ). Las cantidades relativas de dicloruro de magnesio, haluros de metal de transición y agente de halogenación empleado, así como también la identidad del agente de halogenación, afectan todos ellos al rendimiento relativo de la composición de catalizador resultante.

30 Estos catalizadores preferidos para su uso en la invención también presentan varios atributos, como se muestra a continuación: (a) producen polímeros con fracciones de peso molecular elevado mayor que  $10^6$  g/mol, (b) presentan una tasa de desintegración relativamente baja, es decir, una constante de desintegración de primer orden menor que 0,8 h<sup>-1</sup>, (c) la distribución de tamaño de partícula del catalizador presenta una amplitud de "(d90-d10)/d50" menor o igual que 2, y (d) producen resinas con elevada densidad aparente depositada.

35 Los catalizadores preferidos también son bastante activos a bajos niveles de co-catalizador añadido, teniendo lugar una excelente actividad de polimerización con proporciones molares de Al/Ti añadidas al reactor (por medio de la alimentación del co-catalizador) menores que 35/1, y tan reducidas como 20/1, aunque se pueden usar cantidades mayores. Cuando se usan en sistemas de reactores múltiples, los catalizadores preferidos pueden conservar la actividad de polimerización completa en el(los) reactor(es) posterior(es), incluso en ausencia de la alimentación adicional del co-catalizador.

40 Los catalizadores preferidos se preparan por medio de disolución de un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio, un compuesto de hafnio y/o un compuesto de circonio en un disolvente alcohólico en presencia de una sustancia de relleno/agente de aumento de volumen, si la composición se seca por pulverización, o un soporte, tal como gel de sílice altamente poroso si el catalizador se encuentra físicamente presente en el interior de los poros de dicho soporte. Los compuestos de metal de transición pueden ser haluros, alcóxidos, alcóxidos/2,4-pentandionatos mixtos y mezclas de los mismos. El único requisito es la solubilidad en el disolvente alcohólico. Compuestos de titanio especialmente preferidos son  $TiCl_3$  (reducido bien con hidrógeno o con aluminio) y  $Ti(2,4-pentanodionato)_2(OR)_2$ , en los que R puede ser etilo, isopropilo, n-propilo o n-butilo. Compuestos preferidos de Zr y Hf son cloruros o alcóxidos (por ejemplo, etóxido, propóxido, butóxido). Compuestos de magnesio preferidos son  $MgCl_2$  y etil carbonato de magnesio.

Componentes opcionales adicionales de la composición usada para formar los precursores de catalizador sometidos a secado por pulverización incluyen los siguientes:

50 a) una o más sustancias de relleno o agentes de aumento de volumen;

b) uno o más donantes internos de electrones; y/o

c) uno o más compuestos diluyentes secundarios seleccionados entre el grupo que consiste en siloxanos, polialquilen glicoles, derivados de alquil C1-4 o fenil éter o diéter de polialquilenglicoles, y éteres corona.

Se puede emplear cualquier material sólido finamente dispersado que sea inerte con respecto a los otros componentes del sistema de catalizador y la posterior polimerización, como sustancia de relleno o agente de aumento de volumen para las presentes composiciones. De manera deseable, la sustancia de relleno proporciona volumen y resistencia al sólido resultante, las partículas secadas por pulverización para evitar la desintegración de las partículas tras la formación de partículas y el secado. Las sustancias de relleno apropiadas pueden ser orgánicas o inorgánicas. Ejemplos incluyen sílice, (especialmente sílice pirógena), nitruro de boro, dióxido de titanio, óxido de cinc, poliestireno y carbonato de calcio. Se prefiere sílice pirógena, de superficie modificada e hidrófoba, ya que confiere elevada viscosidad a la suspensión y buena resistencia a las partículas secadas por pulverización. La sustancia de relleno debería estar libre de agua absorbida y de manera deseable, también se encuentra modificada en su superficie. La modificación superficial, tal como el tratamiento con silano, elimina el hidroxilo reactivo u otros grupos funcionales de la sustancia de relleno.

La sustancia de relleno no se utiliza para proporcionar un soporte inerte para la deposición de la composición de catalizador. Por consiguiente, el uso de materiales de relleno de área superficial elevada no resulta esencial o deseado. De manera ideal, la sustancia de relleno debería presentar un área superficial menor que  $20 \text{ M}^2/\text{g}$ , más preferentemente menor que  $10 \text{ M}^2/\text{g}$ . Las sustancias de relleno apropiadas deberían presentar un tamaño medio de partícula (D50) no mayor que  $50 \mu\text{m}$ , preferentemente no mayor que  $10 \mu\text{m}$ . Preferentemente, se emplea suficiente sustancia de relleno para producir una suspensión apropiada para el secado por pulverización, es decir, una mezcla que incluye un diluyente principal que es líquido en condiciones atmosféricas normales pero que se volatiliza de forma sencilla a presión reducida o temperatura elevada. De manera deseable, la suspensión contiene dicha sustancia de relleno en una cantidad de 0 por ciento en peso a 15 por ciento en peso, preferentemente de 2,5 por ciento en peso a 10 por ciento en peso. Tras el secado por pulverización, las gotas resultantes producen partículas de catalizador discretas tras la evaporación del diluyente principal. De manera deseable, la cantidad de sustancia de relleno presente en las partículas de catalizador resultantes es de 0 a 50 por ciento, preferentemente de 10 a 30 por ciento, basado en el peso total de la composición. Típicamente, las partículas de catalizador secadas por pulverización producidas de este modo presentan un tamaño medio de partícula (D50) de 5 a  $200 \mu\text{m}$ , preferentemente de 10 a  $30 \mu\text{m}$ .

De manera deseable, se emplean compuestos de diluyente secundario para preparar los productos secados por pulverización que exhiben un elevado grado de uniformidad en el tamaño de partícula y la esfericidad. Las composiciones de catalizador secadas por pulverización resultantes poseen una composición altamente uniforme y excelente actividad del catalizador, con reducida formación de finos. De manera adicional, determinados diluyentes secundarios anteriores también pueden actuar como donantes internos de electrones cuando se desea incluir el componente en la composición. En una realización preferida, el compuesto diluyente secundario está seleccionado entre siloxanos, polialquilen glicoles, derivados de alquil C1-4 o fenil éter o diéter de polialquilenglicoles y éteres corona.

Polialquilen glicoles preferidos incluyen polietilenglicol, que contiene de 2 a 5 unidades de repetición de óxido de alquileo. Los siloxanos y los éteres corona son diluyentes secundarios particularmente preferidos ya que pueden proporcionar mejoras en la morfologías de las partículas, así como también una mayor actividad, en comparación con las reacciones de polimerización llevadas a cabo sin la presencia de dicho siloxano o compuestos de éter corona. Siloxanos preferidos incluyen hexametilsiloxano, hexaetildisiloxano y hexafenildisiloxano. Éteres corona preferidos incluyen 18-corona-6-éter y 15-corona-5-éter. Preferentemente, el diluyente secundario se encuentra presente en la composición de catalizador en una cantidad dentro del intervalo de cero a 10 por ciento, basado en el peso total de la composición de catalizador.

Los materiales que se pueden emplear como soportes, si la composición de catalizador se prepara de esa manera, son sólidos, en forma de partículas, materiales porosos, que son inertes frente a otros componentes del sistema de catalizador, e inertes durante la polimerización posterior. Materiales de soporte apropiados incluyen materiales inorgánicos, tales como óxidos de silicio y/o aluminio. Normalmente, estos materiales presentan un tamaño medio de partícula de  $10 \mu\text{m}$  (micras) a  $250 \mu\text{m}$  (micras), preferentemente de  $10 \mu\text{m}$  (micras) a  $150 \mu\text{m}$  (micras) y un área superficial de al menos 3 metros cuadrados por gramo, preferentemente al menos 50 metros cuadrados por gramo. Se puede mejorar la actividad de polimerización del catalizador empleando un soporte de sílice que tiene un tamaño medio de poro de al menos 8 nm (80 angstrom), preferentemente al menos 10 nm (100 angstrom). El material de soporte debería estar seco, es decir, no contener agua absorbida. El secado del material de soporte se puede llevar a cabo, por ejemplo, a una temperatura de al menos  $600^\circ \text{C}$ , cuando se emplea sílice como soporte. De manera alternativa, cuando se emplea sílice, se puede secar a una temperatura de al menos  $200^\circ \text{C}$ , y de manera opcional se puede tratar con aproximadamente uno por ciento en peso a ocho por ciento en peso de uno o más compuestos de alquil aluminio, haluro de alquil aluminio o compuestos de alquil cinc. Los compuestos apropiados presentan la fórmula  $\text{M}(\text{R}_4)_z\text{X}_y$ , en la que M es bien Al o bien Zn; y es cero, si M es Zn; y z es 2; y si M es Al,  $z + y = 3$ , y z presenta valores de 2 y 3. R4 puede ser metilo, etilo, isobutilo o n-hexilo. Se prefieren particularmente los grupos etilo.

De manera apropiada, la composición de precursor impregnada sobre el soporte contiene de 3 por ciento en peso a 50 por ciento en peso, preferentemente de 15 por ciento en peso a 40 por ciento en peso de componente de catalizador de Mg/Ti/Hf/Zr.

El secado por pulverización se puede llevar a cabo por medio de cualquier método de secado por pulverización conocido en la técnica. Un ejemplo de método de secado por pulverización apropiado comprende atomizar la composición de catalizador, de manera opcional con calentamiento, y secar las gotas resultantes. La atomización se consigue por medio de cualquier dispositivo de atomización apropiado para formar gotas discretas que, tras el secado, forman partículas esféricas o casi esféricas. Preferentemente, la atomización se lleva a cabo haciendo pasar una suspensión de la composición de catalizador a través de un dispositivo de atomización, junto con un gas inerte de secado, es decir, un gas que resulta no reactivo bajo las condiciones empleadas durante la atomización y que contribuye a la eliminación de los componentes volátiles. Se puede emplear una boquilla de atomización o un disco de alta velocidad centrífugo para llevar a cabo la atomización, creándose de este modo una pulverización o dispersión de gotas de la mezcla. El flujo volumétrico de gas de secado, si se usa, preferentemente supera de forma considerable al flujo volumétrico de la suspensión para llevar a cabo la atomización de la suspensión y/o la evaporación del medio líquido. De manera corriente, se calienta el gas de secado hasta una temperatura tan elevada como 200° C, con el fin de facilitar la atomización y el secado de la suspensión; no obstante, si se mantiene el flujo volumétrico de gas de secado en un nivel muy elevado, es posible emplear temperaturas más bajas. Presiones de atomización de 0,007 a 1,4 MPa (de 1 a 200 psig) resultan apropiadas. De manera alternativa, se puede emplear presión reducida en la sección de recuperación de pulverización del dispositivo de secado para llevar a cabo la formación de partículas sólidas. Algunos ejemplos apropiados de métodos de secado por pulverización apropiados para su uso con la presente composición de catalizador incluyen los descritos en los documentos US-A 5.290.745, US-A 5.652.314, US-A-4.376.062, US-A-4.728.705, US-A-5.604.172, US-A-5.306.350, US-A-4.638.029, US-A-5.716.558 y US20070060725.

Ajustando la velocidad de la rueda de atomización y el tamaño de los orificios del dispositivo de atomización, empleados durante el secado por pulverización, es posible obtener partículas que presentan el tamaño medio de partícula deseado, por ejemplo, de 5-200  $\mu\text{m}$ . Ajustando la composición de la alimentación al dispositivo de atomización, la solidez de las partículas de catalizador puede verse afectada (es decir, el volumen de huecos internos), lo que también afectará a la densidad aparente final del polímero. El control apropiado tanto de las condiciones de atomización como de la composición de la corriente de alimentación tiene como resultado partículas de precursor de catalizador que presentan distribuciones de tamaño estrechas, bajos valores de amplitud y genera resinas con una elevada densidad aparente.

La composición preferida de precursor presentará la fórmula (en moles)  $\text{Mg}_x\text{TiHf}_y\text{Zr}_z$ , en la que x es de 1 a 20, y es de 0 a 10 y z es de 0 a 10, con la condición de que y + z sea siempre > 0. Intervalos particularmente preferidos son los siguientes: x de 3 a 10, y de 0 a 2 y z de 0 a 2.

La impregnación se puede llevar a cabo usando las técnicas descritas en el documento US5068489 y en las referencias del mismo.

Una vez formado, se somete a halogenación el precursor de catalizador (la composición que contiene el Mg/Ti/Hf/Zr), preferentemente con un cloruro de alquil aluminio ( $\text{AlR}_3\text{-xCl}_x$ , en la que x es de 1 a 2) o cloruros de boro (es decir,  $\text{RBCl}_2$  o  $\text{BCl}_3$ ). El tiempo, temperatura y concentración del agente de halogenación pueden afectar todos a las respuestas últimas del catalizador y a la productividad. Como se ha comentado previamente, el producto de catalizador resultante tras la halogenación se puede lavar para eliminar los productos de reacción o, preferentemente, se puede usar directamente. A continuación, se proporciona un producto de halogenación típico.

Se introduce aceite mineral seco en una recipiente de mezcla limpio, en una cantidad suficiente para producir una suspensión suave con el polvo de precursor del catalizador, estableciendo típicamente como objetivo un valor de 20 a 35 por ciento en peso de suspensión.

Una vez que se dispersar el polvo, se añade al agente de halogenación. Se añade al material a una tasa tal que no tiene lugar la reacción de forma excesiva en el tanque de mezcla. La cantidad de material añadido depende del nivel de halogenación del precursor. Típicamente, se desprende gas de la reacción del cloruro de alquil aluminio (uno de los agentes de halogenación preferidos) con alcohol residual en el polvo de precursor.

Se continúa la agitación durante el tiempo suficiente para dispersar los reaccionantes. A continuación, si la temperatura del recipiente de mezcla es todavía menor que la temperatura de reacción final deseada, se aplica calor para alcanzar esa temperatura, seguido de un período de mantenimiento a esta temperatura para completar las reacciones. De manera alternativa, se puede aplicar enfriamiento en todas las etapas si la temperatura de halogenación deseada es menor que la temperatura de la mezcla de reacción que se alcanzaría de forma adiabática. A continuación, se vierte el catalizador y se almacena bajo gas inerte antes de ser usado.

Otro procedimiento alternativo resulta apropiado para su uso bien con composiciones de precursor sobre soporte o bien secado por pulverización. Se contemplan las etapas de halogenación usando un diluyente de hidrocarburo ligero, tal como isopentano o hexano. La suspensión se puede bien filtrar o bien decantar para eliminar el hidrocarburo ligero. De manera opcional, se puede lavar la torta filtrante para eliminar de forma adicional cualesquiera productos de reacción de la reacción de halogenación. Finalmente, la composición de precursor halogenada se puede bien secar para que sea un catalizador sólido que fluye libremente o bien se puede dispersar en un diluyente de aceite mineral para la alimentación de la suspensión.

Otro procedimiento de halogenación alternativo puede usar un sistema de flujo esencialmente pistón y en línea, tal como el descrito en el documento US 6187866 o en el documento US 6617405. En la presente realización, en primer lugar se dispersa el polvo de precursor de catalizador en un aceite mineral, se mezcla con los reaccionantes y se bombea, en línea, al interior del reactor de polimerización. Se usan métodos apropiados de calentamiento y enfriamiento para controlar las temperaturas actuales del catalizador, y se proporciona el tiempo para que trascurren las reacciones en forma de zonas de tiempo de residencia (en la práctica, ya sea recipientes pequeños con retromezcla mínima o ya sea longitudes ampliadas de tubos/tuberías). Posteriormente, se bombea el catalizador directamente al interior del reactor de polimerización.

Las condiciones usadas en la etapa de halogenación (necesarias para activar el precursor de catalizador) también presentan un impacto sobre la cantidad de fracción de peso molecular elevado producida por el catalizador, la actividad de polimerización inherente del catalizador en el conjunto de condiciones estándar, y el tamaño final de partícula polimérica y la densidad aparente del polímero. Una concentración de agente de halogenación demasiada elevada puede evitar la actividad de la parte del catalizador que proporciona un cola de peso molecular muy elevado, un valor demasiado pequeño da como resultado una actividad catalítica insuficiente. Los niveles preferidos de halógeno con respecto a funcionalidad de alcóxido residual (esto significa incluir por un lado el alcohol libre que permanece en las partículas de precursor del catalizador y por otro, los alcóxidos que pueden haberse formado por medio de la reacción de los componentes de metal de transición con el disolvente alcohólico o que pueden estar presentes como parte del componente de metal de transición, y medidos por medio de disolución del compuesto de precursor en medio acuoso, de manera que todos los alcóxidos sean convertidos en los alcoholes precursores, y posterior determinación por medio de cromatografía de gases), varían de 0,5 a 4 moles de Cl presente en el agente de halogenación/mole de alcóxido, siendo el intervalo preferido de 1 a 3.

Los co-catalizadores son los catalizadores típicos de Ziegler, por ejemplo, compuestos de trialkil aluminio y haluros de dialquilaluminio. Co-catalizadores preferidos incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-hexilaluminio y tri-isobutilaluminio.

## Polímeros Preferidos

Los polímeros preferidos son aquellos en los cuales la presencia de una "cola" de peso molecular elevado resulta ventajosa, es decir, resinas diseñadas para aplicaciones de moldeo por soplado, tuberías, películas sopladas, y similares, en las cuales se desea un elevado grado de hinchamiento de resina o resistencia en masa fundida para un procesado eficaz. El proceso resulta aplicable a la producción de polímeros que contienen una fracción medible de especies de peso molecular muy elevado, de peso molecular mayor que  $10^6$ , con una fracción en masa mayor que 1 por ciento en peso, preferentemente mayor que 2 por ciento en peso, y más preferentemente mayor que 4 por ciento en peso. Los polímeros que se pueden obtener por medio del proceso se describen en la Solicitud Provisional Relacionada de Estados Unidos N.º. 61/017947.

## Polimerización

Se puede usar la composición de catalizador para cualquier reacción en la cual los catalizadores de polimerización de tipo Ziegler-Natta resultan de utilidad normal, especialmente, polimerización de olefinas en fase gas, en suspensión o disolución. Dichas reacciones se pueden llevar a cabo usando condiciones de reacción y equipamiento conocido, y no se encuentran limitadas a ningún tipo específico de sistema de reacción. Dicha polimerización se puede llevar a cabo en modo discontinuo, modo continuo o cualquiera de sus combinaciones. De manera general, las temperaturas apropiadas de polimerización de olefinas están en el intervalo de 0° C a 200° C, y las polimerizaciones tienen lugar a presión atmosférica, presión sub-atmosférica o presión super-atmosférica.

Preferentemente, se emplea polimerización en fase gas, a presión super-atmosférica dentro del intervalo de 7 kPa a 7 MPa (de 1 psi a 1000 psi) y a temperaturas dentro del intervalo de 30° C a 130° C. Los sistemas de reacción en fase gas de lecho agitado o fluidizado resultan particularmente útiles. Se lleva a cabo un proceso convencional de lecho fluidizado y en fase gas haciendo pasar una corriente, que contiene uno o más monómeros de olefina, de forma continua a través del reactor de lecho fluidizado, bajo condiciones de reacción suficientes para polimerizar el(los) monómero(s), en presencia de una cantidad eficaz de composición de catalizador, y un co-catalizador de activación, a una velocidad suficiente para mantener un lecho de partículas sólidas en condición suspendida. Se extrae una corriente que contiene monómero sin reaccionar a partir del reactor de forma continua, se comprime, se enfría, de manera opcional se condensa de manera parcial o completa como se describe en la patente de Estados Unidos 4.543.399, la patente de Estados Unidos 4.588.790, la patente de Estados Unidos 5.352.749 y la patente de Estados Unidos 5.462.999, y se recicla al reactor. Se extrae el producto del reactor, y se añade monómero de formación a la corriente de reciclaje. Además, se puede usar un coadyuvante de fluidización tal como negro de carbono, sílice, arcilla o talco, como se describe en la patente de Estados Unidos 4.994.534. Los sistemas apropiados en fase gas también se describen en la patente de Estados Unidos 5.527.752.

## Definiciones

Cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria, incluye todos los valores desde el valor inferior hasta el valor superior, en incrementos de una unidad, con la condición de que exista una separación de al menos dos

5 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. A modo de ejemplo, si se afirma que la propiedad de composición, propiedad física y otra propiedad, tal como por ejemplo, el peso molecular, el índice en masa fundida, es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc. y los sub-intervalos, tales como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., sean enumerados de forma expresa en la presente memoria descriptiva. Para los intervalos que contienen valores que son menores que uno, o que contienen números fraccionarios mayores que uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad de 0,0001, 0,001, 0,01 ó 0,1 resulta apropiada. Para intervalos que contienen números de dígitos únicos menores que diez (por ejemplo, de 1 a 5), típicamente se considera que una unidad es 0,1. Estos son únicamente ejemplos de los que se pretende de forma específica, y se considera que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados se afirman de manera expresa en la presente solicitud. Se han citado intervalos numéricos, como se ha comentado en la presente memoria, haciendo referencia a densidad, índice en masa fundida, porcentaje en peso de componente y otras propiedades.

15 El término "polímero" se usa en la presente memoria para indicar, un homopolímero, un copolímero o un terpolímero. El término "polímero" según se usa en la presente memoria incluyen interpolímeros, tales como, por ejemplo, los preparados por medio de copolimerización de etileno con alfa olefinas C3-C10, o propileno con etileno y/o alfa olefinas C4-C10.

20 El término "interpolímero", según se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por medio de polimerización de al menos dos tipos de monómeros diferentes. De este modo, el término genérico interpolímero incluye copolímeros, se emplea para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos tipos de monómeros diferentes, y el término también incluye polímeros preparados a partir de más de dos tipos de monómeros diferentes.

25 La expresión "polímero basado en olefina", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende al menos una mayoría de porcentaje en moles de olefina, por ejemplo, etileno o propileno, o similar (basado en la cantidad total de monómero polimerizado), y, de manera opcional, uno o más co-monómeros adicionales. Como resulta conocido en la técnica, la forma polimerizada de la olefina se encuentra presente en el polímero.

La expresión "polímero basado en etileno", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende al menos una mayoría de porcentaje en moles de etileno (basado en la cantidad total de monómero polimerizado), y de manera opcional, uno o más co-monómeros adicionales.

30 La expresión "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", según se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero basado en etileno que comprende al menos una mayoría de porcentaje en moles de etileno (basado en la cantidad total de monómero polimerizado), una  $\alpha$ -olefina, y de manera opcional uno o más co-monómeros adicionales.

La expresión "gas inerte", según se usa en la presente memoria, se refiera a cualquier gas, inerte frente al catalizador y los reaccionantes en cuestión. Típicamente, dicha expresión se refiere a nitrógeno y helio, pero también se puede referir a hidrocarburos alifáticos no reactivos.

35 La expresión "nivel estático" y "patrón estático", según se usa en la presente memoria, se refieren respectivamente al voltaje estático en el lecho del reactor y al aspecto físico de la traza de voltaje estático

## Métodos de Ensayo

### Densidad

40 Se midió la densidad de resina por medio del método de desplazamiento de Arquímedes, ASTM D 792-00, Método B, en isopropanol. Se midieron las muestras en una hora de moldeo, tras acondicionar en el baño de isopropanol a 23° C, durante 8 minutos, para conseguir el equilibrio térmico antes de la medición. Se moldearon por compresión las muestras de acuerdo con ASTM D-4703-00, Anexo A, con un período de calentamiento inicial de cinco minutos a aproximadamente 190° C, y a una tasa de enfriamiento de 15° C/min para el Procedimiento C. Se enfrió la muestra hasta 45° C en la prensa, con enfriamiento continuado hasta mostrarse "frío al tacto".

### 45 Caudal en Masa Fundida por Medio de Extrusión de Plastómero

50 Se llevaron a cabo las mediciones de caudal en masa fundida para los polímeros basados en etileno de acuerdo con ASTM D-1238-04, Condición 190° C/2,16 kg, Condición de 190° C/5 kg y Condición de 190° C/21,6 kg, que se conocen  $I_2$ ,  $I_5$  y  $I_{21}$ , respectivamente. El caudal en masa fundida es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. De este modo, cuando más elevado sea el peso molecular, menor es el caudal en masa fundida, aunque la relación no sea lineal. La Proporción de Flujo en Masa Fundida (MFR) es la proporción de caudal en masa fundida ( $I_{21}$ ) con respecto a caudal en masa fundida ( $I_2$ ), a menos que se especifique lo contrario.

### Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC)

Se caracterizó el peso molecular del polímero por medio de cromatografía de permeabilidad de detector triple a temperatura elevada (GPC-3D). El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo de alta temperatura de 150°



C Waters (Milford, MA), equipado con un detector de dispersión de luz láser de 2-ángulos Precision Detectors (Amherst, MA), Modelo 2040, y un detector de viscosímetro diferencial capilar-4, Modelo 150R, de Viscotek (Houston, TX). Se usó el ángulo de 15° del detector de dispersión de luz con fines de cálculo. Se midió la concentración por medio de un detector de infrarrojos (IR4) de PolymerChar, Valencia, España.

- 5 Se llevó a cabo la recogida de datos usando un soporte lógico Viscotek TriSEC versión 3 y un Procesador de Datos Viscotek de 4 canales DM400. El disolvente portador fue 1,2,4-triclorobenceno (TCB). Se equipó el sistema con un dispositivo de desgasificación del disolvente en continuo de Polymer Laboratories. Se operó el compartimiento del carrusel a 150° C y se operó el compartimiento de la columna a 150° C. Las columnas fueron cuatro columnas de Polymer Laboratories Mixed-A 30 cm, 20 µm (micras). Se prepararon las disoluciones poliméricas de referencia en TCB. Se prepararon las muestras de la invención y las muestras comparativas en decalina. Se prepararon las muestras a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente cromatográfico (TCB) y el disolvente de preparación de muestra (TCB o decalina) contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas fuentes de disolvente se purgaron con nitrógeno. Se agitaron suavemente las muestras de polietileno a 160° C durante 4 horas. El volumen de inyección fue de 200 µl, y el caudal fue de 1,0 ml/minuto.
- 10
- 15 El conjunto preferido de columna es de un tamaño de partícula de 20 µm (micras) y un gel de porosidad "mixta" para separar de forma adecuada las fracciones de peso molecular más elevado adecuadas para las reivindicaciones.

Se llevó a cabo la calibración del conjunto de columnas GPC con 21 estándares de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular. Los pesos moleculares de los estándares variaron de 580 a 8.400.000 g/mol, y se dispusieron en 6 mezclas de "cóctel", con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales.

20

Se convirtieron los pesos moleculares máximos de los estándares de poliestireno en pesos moleculares de polietileno por medio de la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci. Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (1A)$$

25 Donde M es el peso molecular, A presenta un valor citado de 0,4316, y B es igual a 1,0. Se determinó de forma experimental que un valor alternativo de A, denominado en la presente memoria como "q" o como "factor q", fue de 0,39. Se determinó la mejor estimación de "q" usando el peso molecular medio expresado en peso predeterminado de un homopolímero de polietileno lineal amplio ( $M_w \sim 115.000$  g/mol,  $M_w/M_n \sim 3,0$ ). Se obtuvo dicho peso molecular medio expresado en peso de una manera coherente con el publicado por Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY, (1987)). Se determinó el factor de respuesta,  $K_{LS}$ , usando el valor certificado para el peso molecular medio expresado en peso de NIST 1475 (52.000 g/mol). A continuación, se describe con más detalle el método para obtener el "factor q" alternativo.

30

Se usó un cuarto orden polinómico para ajustar los respectivos puntos de calibración de equivalente de polietileno obtenidos a partir de la ecuación 1A a sus volúmenes observados de elución. Se obtuvo el ajuste polinómico actual para relacionar el logaritmo de los pesos moleculares equivalentes de polietileno con los volúmenes de elución observados (y las energías asociadas) para cada estándar de poliestireno.

35

Se llevó a cabo la cuenta de placa total para el conjunto de columna de GPC con Eicosano (preparado a 0,04 g en 50 mililitros de TCB, y disuelto durante 20 minutos con agitación moderada). Se midieron la cuenta de placa y la simetría con una inyección de 200 microlitros de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

40 Cuenta de Placa =  $5,54 \times (\text{RV en el Máximo de Pico} / (\text{Anchura de Pico a la Mitad de Altura}))^2 \quad (2A)$

en la que RV es el volumen de retención en mililitros, y la anchura de pico es en mililitros.

Simetría =  $(\text{Anchura de pico trasero a un décimo de altura} - \text{RV en el máximo de pico}) / (\text{RV en el máximo de pico} - \text{anchura de pico frontal a un décimo de altura}) \quad (3A)$

en la que RV es el volumen de retención en mililitros, y la anchura de pico es en mililitros.

45 La placa de cuenta para el sistema cromatográfico (basado en Eicosano como se ha comentado previamente) debería ser mayor que 22.000, y la simetría debería ser entre 1,00 y 1,12.

Se implementó el Enfoque Sistemático para la determinación de cada desfase del detector de manera coherente con el publicado por Balke, Mourey y col. (Mourey y Balke, Chromatography Polym. Capítulo 12 (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym., Capítulo 13 (1992)), usando los datos obtenidos a partir de tres detectores al tiempo que se analizaba el homopolímero de polietileno lineal y amplio (115.000 g/mol) y los estándares de poliestireno estrechos. Se usó el Enfoque Sistemático para optimizar cada desfase del detector con el fin de proporcionar resultados de peso molecular lo más próximos posibles a los observados usando el método de GPC convencional. Se obtuvo la concentración total inyectada, usada para las determinaciones del peso molecular y la viscosidad intrínseca, a partir del área de infrarrojos de la muestra, y de la calibración del detector de

50

infrarrojos (o constante de masa) a partir del homopolímero de polietileno lineal de 115.000 g/mol. Se asumió que las concentraciones cromatográficas fueron suficientemente reducidas para eliminar los efectos de direccionamiento del 2º coeficiente vírico (efectos de concentración sobre el peso molecular).

- 5 Se determinaron los cálculos de Mn, Mw y Mz basados en los resultados de GPC usando el detector IR4 (GPC Convencional) y la calibración estrecha con estándares a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left( \frac{IR_i}{M_{PE,i}} \right)} \quad (4A), \quad \overline{Mw} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i})}{\sum_i IR_i} \quad (5A),$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{PE,i})} \quad (6A) \quad \text{y} \quad \overline{Mz+1} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^3)}{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^2)} \quad (7A).$$

En la que IR<sub>i</sub> y M<sub>PE,i</sub> son la respuesta corregida de línea base de IR y el peso molecular de polietileno calibrado convencional para el corte *i*-ésimo del conjunto de datos emparejados de volumen de elución y respuesta de IR. Se calculan las ecuaciones 4A, 5A, 6A y 7A a partir de polímeros preparados en disoluciones de decalina.

- 10 El "factor-q" descrito previamente obtenido por medio del ajuste de "q" o A es la ecuación 1A hasta Mw, el peso molecular medio expresado en peso calculado usando la ecuación 5A y el correspondiente polinómico de volumen de retención, coincidió con el valor de Mw determinado de forma independiente y obtenido de acuerdo con Zimm para el homopolímero de polietileno lineal amplio (115.000 g/mol).

- 15 Se calculó el porcentaje en peso de la fracción de polímero con pesos moleculares > 10<sup>6</sup> g/mol sumando las respuestas de IR corregidas en la línea base, IR<sub>i</sub>, para los cortes de volumen de elución cuyos pesos moleculares calibrados, M<sub>PE,i</sub>, fueron mayores que 10<sup>6</sup> g/mol y expresando esta suma parcial como la fracción de la suma de todas las respuestas de IR corregidas en la línea base a partir de todos los cortes de volumen de elución. Se usó un método similar para calcular el porcentaje en peso de las fracciones poliméricas con pesos moleculares absolutos < 10<sup>6</sup> y 10<sup>7</sup> g/mol. Se calculó el peso molecular absoluto usando la señal de dispersión de luz láser de 15º y el detector de concentración de IR, M<sub>PE,i,abs</sub> = K<sub>LS</sub> \* (LS<sub>i</sub>)/(IR<sub>i</sub>), usando la misma constante de calibración KLS que en la ecuación 8A. Se ajustó el conjunto de datos emparejados del corte *i*-ésimo de la respuesta de IR y de la respuesta LS usando el desfase determinado como se ha comentado en el Enfoque Sistemático.

- 25 Además de los cálculos anteriores, también se calculó un conjunto de valores alternativos de Mw, Mz y M<sub>Z+1</sub> [Mw (abs), Mz (abs), Mz (BB) y M<sub>Z+1</sub> (BB)] con el método propuesto por Yau y Gillespie (Yau y Gillespie, Polymer, 42, 8947-8958 (2001)) y se determinó a partir de las ecuaciones siguientes:

$$\overline{Mw(abs)} = K_{LS} * \frac{\sum_i (LS_i)}{\sum_i (IR_i)} \quad (8A),$$

- 30 en la que K<sub>LS</sub> = constante de calibración LS-MW. Como se ha explicado anteriormente, se determinó el factor de respuesta, K<sub>LS</sub>, del detector de láser usando un valor certificado para el peso molecular medio expresado en peso de NIST 1475 (52.000 g/mol).

$$\overline{M_z}(abs) = \frac{\sum_i IR_i * (LS_i / IR_i)^2}{\sum_i IR_i * (LS_i / IR_i)} \quad (9A),$$

$$\overline{M_z}(BB) = \frac{\sum_i (LS_i * M_{PE,i})}{\sum_i (LS_i)} \quad (10A) \quad \text{y} \quad \overline{M_{Z+1}}(BB) = \frac{\sum_i (LS_i * M_{PE,i}^2)}{\sum_i (LS_i * M_{PE,i})} \quad (11A),$$

en la que  $LS_i$  es la señal LS de grado 15, y  $M_{PE,i}$  usa la ecuación 1A, y la alineación del detector LS como se ha descrito previamente.

5 Con el fin de controlar las desviaciones producidas con el tiempo, que pueden contener un componente de elución (provocado por medio de cambios cromatográficos) y el componente de caudal (provocado por cambios en las bombas), generalmente se usa un pico estrecho de elución tardía como "pico de marcador de caudal". Por tanto, se estableció el marcador de caudal en base al marcador de flujo de decano disuelto en la muestra de elución preparada en TCB. Se usó este marcador de caudal para corregir de forma lineal el caudal de todas las muestras por medio de alineación de los picos de decano. Para las muestras disueltas en decalina, el disolvente de decalina proporcionó un marcaje enorme en la curva de elución que saturó el detector IR-4, por lo que no se puede usar el pico de decano como marcador de caudal. Con el fin de minimizar el efecto provocado por el cambio de caudal, se usaron las características de flujo del homopolímero de polietileno lineal (115.000 g/mol), preparado en TCB con decano, como marcador de caudal, como las mismas características de flujo para las muestras en disolución preparadas en el ensayo de decalina del mismo carrusel.

## 15 Parte Experimental

Los siguientes ejemplos son para ilustrar la invención y no para limitarla.

### *Preparación de Mezcla de Aditivo de Continuidad*

20 Se añadieron 100 gramos de diestearato de aluminio (sólido) y 100 gramos de una forma disponible comercialmente de una estearil amina etoxilada, AS-990 (sólido) a 800 gramos de aceite mineral des-aireado (Kaydol, disponible en Crompton). Se secaron previamente a vacío ambos componentes durante 24 horas bajo nitrógeno. Se usó la suspensión resultante como tal.

### *Preparación del Catalizador:*

25 Se preparó el precursor de catalizador disolviendo componentes de metal de transición y un compuesto de magnesio en un disolvente alcohólico. Se puede preparar una formulación típica por medio de secado por pulverización. La expresión "proporciones de metal objetivo" se refiere a x, y y z anteriores. De este modo, el catalizador descrito como 5/1/1/0, presentará proporciones molares de metales: 5 moles de Mg, 1 mol de Ti, 1 mol de Hf y nada de Zr.

La Tabla 1 muestra ejemplos de algunas preparaciones de catalizador.

30

Tabla 1: Preparaciones de Catalizador de Ejemplo - Composiciones de Materia Prima

	Ejemplo de Catalizador 1	Ejemplo de Catalizador 2	Ejemplo de Catalizador 3
Lote	42	44	51
Proporciones de Metal Objetivo (mol)	5/1/1/0	5/1/0,5/0,5	5/1/1/0
Tipo de Sustancia de Relleno	Cabosil	Cabosil	Cabosil
Composición de Materia Prima			
Etanol, kg	17,6	17,6	0

ES 2 402 326 T3

	Ejemplo de Catalizador 1	Ejemplo de Catalizador 2	Ejemplo de Catalizador 3
Butanol, kg	0	0	25
MgCl <sub>2</sub> , kg	0,883	0,886	1,3
TiCl <sub>3</sub> AA, kg (TiCl <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AlCl <sub>3</sub> )	0,358	0,358	0,53
HfCl <sub>4</sub> , kg	0,592	0,297	0,85
ZrCl <sub>4</sub> , kg	0	0,215	0
Cabosil TS-610, kg	1,3	1,3	1,8
Peso total de Materia Prima, kg	20,7	20,7	29,5

5 Posteriormente, se secó por pulverización la materia prima en un dispositivo de secado por pulverización de NIRO de 1,2 metros (4 pies) de diámetro con una rueda de atomización FS-10. La velocidad máxima de la rueda fue de 24.000 rpm. La Tabla 2 muestra las condiciones del dispositivo de secado por pulverización. A continuación, se sometió el polvo de precursor seco a halogenación. A continuación, se proporciona una halogenación representativa.

Tabla 2: Condiciones del Dispositivo de Secado por Pulverización

	Ej. de Cat. 1	Ej. de Cat. 2	Ej. de Cat. 3
Temperatura de entrada, C	165,3	163,9	163,3
Temperatura de salida, C	101→105	101	110
Salida del Condensador, C	5	-1	-2
Flujo de Gas kg/h (libras/h)	260 (574)	264 (582)	262 (577)
Tasa de Alimentación kg/h (libras/h)	14 (30)	16 (36)	15,7 (34,5)
Oxígeno, ppm	0	0	0
% del Máximo de la Velocidad del Dispositivo de Atomización	95	95	70
Análisis del Precursor			
mmol de Mg/g	2,21	2,33	2,06
mmol de Ti/g	0,43	0,43	0,42
mmol de Hf/g	0,44	0,23	0,42
mmol de Zr/g	0	0,21	0
Mg/Ti	5,14	5,42	4,90
Mg/Hf	5,02	10,13	4,90
Mg/Zr		11,10	
% en peso de Etanol Residual	26,7	19,5	5,9
% en peso de Butanol Residual			26,8
D10	13,4	13,9	19,6
D50	25,5	26,1	37,5
D90	47,4	48,7	68,0

	Ej. de Cat. 1	Ej. de Cat. 2	Ej. de Cat. 3
Amplitud	1,33	1,33	1,3

*Procedimiento Ejemplar de Cloración-Lote*

Todas las operaciones tuvieron lugar bajo una atmósfera de gas inerte (nitrógeno) que contenía menos que 5 ppm de humedad y oxígeno.

5 Para limpiar el recipiente de mezcla, se introdujeron 2500 ml de aceite mineral seco, y se fijó el control de temperatura en 20° C. Se arrancó el agitador a 50 por ciento de su velocidad máxima (~ 35 rpm). Se introdujo el polvo de precursor (típicamente de 300 a 700 gramos) en el recipiente, y se agitaron todos los contenidos durante 30 minutos para dispersar el precursor.

10 Se diluyó el agente de halogenación, sesquicloruro de etilaluminio (EASC), hasta 50 por ciento en peso, en aceite mineral seco, y se introdujo por indicación durante un período aproximado de diez minutos, para evitar la formación debida a la formación de etano. Se detuvo la adición en caso de aparecer una excesiva formación de espuma, o en caso de aumentar la temperatura por encima de la temperatura de reacción final deseada. Se reanudó la adición tras atenuarse la formación de espuma, y la cuando la temperatura disminuyó por debajo de la temperatura de reacción final deseada. Se definió el incremento excesivo de temperatura dentro de 5° C de la temperatura de reacción final deseada. De este modo, si la temperatura final fue de 35° C y la temperatura interna alcanzó 30° C, se detuvo la adición al tiempo que se enfriaba la mezcla.

Se agitó la mezcla durante otros 60 minutos, y se aumentó la temperatura final de reacción (como se muestra en los ejemplos) durante este tiempo. A continuación, el catalizador se encontraba listo para ser usado, y se almacenó bajo atmósfera de nitrógeno antes de ser usado.

20 *Preparación del Catalizador 4*

La Tabla 3 muestra los análisis del precursor de catalizador.

Tabla 3 Análisis de Precursor (Preparación de Catalizador para los Ejemplos de Polimerización 1-3)

	Ti	Mg	Hf	Cl	Etanol	Cl/OEth	EASC
	mm/g	mm/g	mm/g	mm/g	% en peso		g/g
Ejemplo de Catalizador 4	0,494	2,3	0,48	6,62	22,5	2	0,806

25 Las condiciones de secado por pulverización fueron esencialmente las mismas que las usadas en el Ejemplo de Catalizador 1, con la excepción de que la velocidad del dispositivo de atomización fue de 90 por ciento del máximo. Se hizo reaccionar el precursor seco por pulverización con 2,0 moles de Cl por cada mol de etóxido o alcóxido total medido en el catalizador. La fuente de Cl fue sesquicloruro de etilaluminio (EASC).

Balance de Masas - Contenido de Ti de la Suspensión (en forma de suspensión) = 0,0804 mm/g

Balance de Masas Proporción de Al/Ti = 13,2

30 La temperatura final de reacción fue de 35° C, y se mantuvo la mezcla de reacción a esta temperatura durante 60 minutos. Se introdujo la disolución de EASC durante un período de 45 minutos. Se purgó de forma periódica el etano formado por medio de reacción de grupos de etil aluminio con etóxido. A continuación, se usó el catalizador tal y como fue preparado.

*Polimerización*

35 Se usó un reactor de lecho fluidizado de fase gas estándar para todos los experimentos, el mismo que se describe en la patente de Estados Unidos 6.187.866.

Ejemplo de Polimerización 1 (Comparativo)

40 Se arrancó el reactor usando un lecho de siembra pre-seco, de acuerdo con el siguiente procedimiento. El reactor fue un lecho fluidizado en fase gas como el que se describe en la patente de Estados Unidos 6.187.866 y en la patente de Estados Unidos 6.617.405.

Se pre-secó el reactor con purga de nitrógeno hasta menos que 20 ppmv de agua. A continuación, se introdujeron aproximadamente 54,4 kg (120 libras) de lecho de siembra (se pre-cargó el reactor de fase gas con un lecho de "siembra" granular antes del arranque para facilitar la dispersión del catalizador) en el reactor. El lecho de siembra de polietileno se produjo usando catalizador UCAT G-500 (disponible en Univation Technologies) y presentó un I21 de ~ 30 y una densidad de 0,950 g/cc.

Se secó el reactor a baja presión, hasta que la humedad se encontró por debajo de 10 ppm usando una temperatura de camisa de 90° C en el intercambiador de calor. Se presurizó el reactor con N<sub>2</sub> hasta 1,05 MPa manométricos (150 psi). Se introdujo triisobutilaluminio (TIBA) (1400 cc; 2,5 % en peso en disolvente de isopentano) durante un período de una hora, y se hizo circular durante una hora adicional (total de dos horas) a 90° C y 1,05 MPa manométricos (150 psi) con la purga cerrada. Se despresurizó el reactor hasta 0,07 MPa manométricos (10 psig) y se purgó la presión dos veces con nitrógeno a presión elevada.

Se añadieron 600 cc adicionales de TiBA de 2,5% en peso (todo de una vez) al interior del reactor, y se establecieron las condiciones siguientes en el reactor (C6 = 1-hexeno, C2 = etileno).

Temperatura	80° C
Proporción molar C6/C2	0,04
Proporción molar H2/C2	0,08
Presión parcial de etileno	0,7 MPa (100 psi)
Agente de condensación inducida	Isopentano a 10-16% en moles
Presión	2,1 MPa monométricos (300 psig)
Alimentación del coadyuvante de continuidad	0 cc/h
Alimentación del co-catalizador	150 cc/h 2,5% de TIBA
Alimentación del catalizador	4-5 cc/h

Se inició la polimerización en transcurridas dos del comienzo de la alimentación del catalizador, y se aumentó lentamente hasta el nivel deseado de 13,6 a 15,9 kg/h (de 30 a 35 libras/h). La Tabla 4 proporciona las condiciones de reacción. Una vez que la reacción fue estable, se observó que el nivel absoluto de voltaje estático era creciente de forma estacionaria como viene indicado en la Figura 1. El laminado y el apagado debido a la obstrucción del sistema de descarga del producto tuvieron lugar en menos de 24 horas desde que se apreció el nivel elevado de componente estático. La Tabla 5 muestra las propiedades del producto.

Tabla 4: Condiciones de Reacción - Ejemplo de Polimerización 1

Temperatura	80
Proporción H2/C2	0,087
Proporción C6/C2	0,036
Presión Parcial C2	100
Alimentación del Co-catalizador	145 cc/h (2,5 % en peso TiBA)
Alimentación del Catalizador	5,0 cc/h
% en Moles de Isopentano	10,3

Tabla 5: Propiedades del Producto - Ejemplo de Polimerización 1

I21 (Índice de Flujo)	1,23 dg/min
Densidad	0,9337 g/cc
Densidad Aparente	355,6 kg/m <sup>3</sup> (22,2 libras/pie <sup>3</sup> )
Tamaño de Partícula	0,097 cm (0,038 pulgadas)

I21 (Índice de Flujo)	1,23 dg/min
Finos	< 0,4% en peso
Ti ppmv	2,2
Al/Ti	59,6

Ejemplo de Polimerización 2 (Comparativo)

5 Se re-arrancó el reactor usando un procedimiento similar al comentado anteriormente. Las condiciones fueron las mismas que anteriormente, con la excepción de que se estableció inicialmente la presión parcial de etileno en 0,53 MPa (75 psi) y se rebajó lentamente hasta 0,21 MPa (30 psi) una vez que se hubo establecido la reacción. Se mantuvo la concentración de isopentano en 15-16 por ciento en moles. Se comenzó la alimentación del catalizador en 4,0 cc/h, y se observó la reacción transcurrida una hora del comienzo de la alimentación del catalizador. Se ajustaron las condiciones de reacción para producir el polímero que satisface los requisitos de la memoria descriptiva. La Tabla 6 muestra las condiciones de reacción y la Tabla 7 muestra las propiedades del producto.

10 Se observó que el componente estático aumenta los niveles elevados y el apagado del reactor tuvo lugar debido a que se produjo la obstrucción del sistema de descarga del producto, transcurridas 12 horas a partir del nivel estático elevado. La Figura 2 muestra este resultado.

15 De manera general, el componente estático, especialmente cuando es negativo a niveles menores que -1000 voltios, conduce a laminado. En este caso, se encontraron valores por debajo de -3000 (el intervalo de la sonda fue de +3000 a -3000 voltios).

Tabla 6: Condiciones de Reacción - Ejemplo de Polimerización 2

Temperatura	80
Proporción H2/C2	0,069
Proporción C6/C2	0,039
Presión Parcial C2	30
Alimentación del Co-catalizador	143 cc/h (2,5 % en peso TiBA)
Alimentación del Catalizador	9,0 cc/h
% en Moles de Isopentano	18,9

Tabla 7: Propiedades del Producto - Ejemplo de Polimerización 2

I21 (Índice de Flujo)	0,48 dg/min
Densidad	0,9242 g/cc
Densidad Aparente	338,0 kg/m <sup>3</sup> (21,1 libras/pie <sup>3</sup> )
Tamaño de Partícula	0,07 cm (0,028 pulgadas)
Finos	1,6% en peso
Ti ppmv	3,8
Al/Ti	34

20

Ejemplo de Polimerización 3 (Invención)

Se arrancó el reactor usando un procedimiento similar al del Ejemplo 2. En la presente polimerización, se pre-introdujo el Aditivo de Continuidad (CA que consiste en 10% en peso de Diestearato de Aluminio y 10% en peso de

## ES 2 402 326 T3

5

AS-990 dispersado en aceite mineral) (20 cc) en el lecho de comienzo de 45,4 kg (100 libras) de lecho de siembra, antes del comienzo de la alimentación del catalizador. Se produjo una variedad de muestras polimerizadas usando diferentes condiciones de reacción y diferentes co-catalizadores. La Tabla 8 proporciona las condiciones de reacción durante la operación. Una vez que el reactor se arrancó de forma satisfactoria, se continuó la alimentación de CA a una tasa tal que no tuvo lugar el laminado debido a un componente estático excesivo. Se mantuvo la alimentación de CA a una tasa tal como ~ 35 a 70 ppm, en peso basado en la tasa de polimerización, en el lecho fluidizado. Este nivel dio lugar a una operación suave.

Tabla 8: Condiciones de Polimerización y Propiedades de la Resina

Tiempo Inicial	11/28/2004 10:00	11/29/2004 4:00	11/30/2004 1:00	12/1/2004 4:00
Tiempo Final (Drm. recogido)	11/28/2004 16:00	11/29/2004 10:00	11/30/2004 10:00	12/1/2004 10:00
Polimerización	3(1)	3(2)	3(3)	3(4)
Catalizador	4	4	4	4
CONDICIONES DE REACCIÓN	Medias	Medias	Medias	Medias
Temperatura °C	95,0	105,0	105,0	95,0
Presión Parcial de C2 Mpa (psi)	1,049 (149,8)	1,053 (150,4)	1,049 (149,9)	1,051 (150,2)
Proporción Molar H2/C2	0,497	0,492	0,496	0,250
Proporción Molar C6/C2	0,010	0,010	0,010	0,009
% en Moles de Etileno	40,52	40,96	40,83	40,95
Alimentación de Alquilo	144,8	147,1	98,8	87,2
% en Moles de Isopentano	13,8	13,8	13,7	15,8
% en Moles de Nitrógeno	26,2	26,5	26,0	33,5
Cat cc/h	8,0	6,5	6,5	7,5
Coadyuvante de Continuidad, cc/h	4,0	4,0	4,0	4,0
Tasa de Producción de Balance de Masas	28,2	32,5	35,2	33,7
Peso del Lecho kg (libras)	44,0 (97,0)	43,9 (96,8)	44,1 (97,3)	44,0 (97,0)
Tiempo de residencia, h	3,44	2,98	2,76	2,88
SGV (m/s) (pie/s)	0,579 (1,9)	0,579 (1,9)	0,549 (1,8)	0,549 (1,8)
Co-catalizador	TIBA (2,5%)	TIBA (2,5%)	TEAL (2,5%)	TEAL (2,5%)
PROPIEDADES DE RESINA				
Índice de Flujo, dg/min I21	159,162	277,383	444,761	39,781
Índice en Masa Fundida, dg/min I2	4,257	8,408	12,228	0,885
Índice en Masa Fundida I5	14,161	26,627	39,257	3,250
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9548	0,9544	0,9549	0,9504
I21/I5	11,2	10,4	11,3	12,2
I21/I2 = MFR	37,397	33,000	36,346	44,890
Titanio, ppmp	2,1	1,7	1,5	1,7



ES 2 402 326 T3

Aluminio, ppm	43,5	37,0	20,0	34,5
Al/Ti	37,3	39,6	24,3	36,0
Al/Ti de Alimentación de Alquilo	24,2	26,4	11,2	22,8
Densidad aparente, kg/m <sup>3</sup> (pie/m <sup>3</sup> )	418,1 (26,1)	461,3 (28,8)	466,1 (29,1)	389,2 (24,3)
APS, mm (pulgadas)	0,889 (0,035)	0,787 (0,031)	0,737 (0,029)	0,940 (0,037)
Finos, % en peso Malla LT 120	0,8	2,0	2,2	1,0
% de Malla 10	4,3	4,2	2,8	4,8
% de Malla 18	29,1	18,5	17,1	29,7
% de Malla 35	40,2	44,4	43,0	42,1
% de Malla 60	20,6	23,7	26,6	18,1
% de Malla 120	4,9	7,1	8,4	4,2
% de Malla 200	0,8	1,6	1,6	0,8
% de Recipiente	0,0	0,5	0,5	0,2

Tabla 8 Continuación: Condiciones de Polimerización y Propiedades de la Resina

Tiempo Inicial	12/2/2004 10:00	12/3/2004 4:00	12/3/2004 16:00
Tiempo Final (Drm. recogido)	12/2/2004 22:00	12/3/2004 8:00	12/3/2004 22:00
Polimerización	3(5)	3(6)	3(7)
Catalizador	4	4	4
CONDICIONES DE REACCIÓN	Medias	Medias	Medias
Temp. °C	89,9	85,0	85,0
Presión Parcial C2 MPa (psi)	1,051 (150,1)	1,0514 (150,2)	1,052 (150,3)
Proporción molar de H2/C2	0,338	0,336	0,497
Proporción molar de C6/C2	0,009	0,008	0,008
% en Moles de Etileno	40,75	40,96	40,89
Alimentación de Alquilo	104,5	72,9	64,1
% en Moles de Isopentano	14,6	15,1	13,1
% en Moles de Nitrógeno	31,6	31,0	26,4
Cat cc/h	8,5	9,5	9,5
Coadyuvante de Continuidad, cc/h	4,0	5,0	5,0
Tasa de Producción de Balance de Masas	33,5	33,0	35,6
Peso del Lecho kg (libras)	44,1 (97,3)	44,0 (97,1)	45,9 (101,2)
Tiempo de residencia, h	2,90	2,94	2,85

ES 2 402 326 T3

SGV (m/s) (pie/s)	0,549 (1,8)	0,579 (1,9)	0,549 (1,8)
Co-catalizador	TEAL (2,5%)	TEAL (2,5%)	TEAL (2,5%)
PROPIEDADES DE RESINA			
Índice de Flujo, dg/min I21	4,122	18,422	29,550
Índice en Masa Fundida, dg/min I2	0,877	0,320	0,545
Índice en Masa Fundida I5	3,250	1,244	2,095
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9517	0,9492	0,9520
I21/I5	13,6	14,8	14,1
I21/I2 = MFR	50,287	57,488	54,220
Titanio, ppmp	2,2	2,7	3,2
Aluminio, ppmp	57,0	46,5	55,0
Al/Ti	46,4	31,1	30,7
Al/Ti de Alimentación de Alquilo	33,2	17,9	17,6
Densidad aparente, kg/m <sup>3</sup> (pie/m <sup>3</sup> )	368,4 (23,0)	358,8 (22,4)	382,8 (23,9)
APS, mm (pulgadas)	1,067 (0,042)	1,118 (0,044)	1,194 (0,047)
Finos, % en peso Malla LT 120	0,9	0,7	0,9
% de Malla 10	9,9	11,9	16,8
% de Malla 18	31,2	33,5	30,0
% de Malla 35	38,4	34,7	31,8
% de Malla 60	15,5	15,4	16,2
% de Malla 120	4,0	3,7	4,3
% de Malla 200	0,7	0,7	0,7
% de Recipiente	0,2	0,1	0,2

Tabla 8 Continuación: Condiciones de Polimerización y Propiedades de la Resina

Tiempo Inicial	16/6/2004 22:00	12/7/2004 22:00	12/8/2004 10:00	12/9/2004 13:00	12/10/2004 4:00
Tiempo Final (Drm. recogido)	12/7/2004 7:00	12/8/2004 3:00	12/8/2004 19:00	12/9/2004 16:00	12/10/2004 10:00
Polimerización	3(8)	3(9)	3(10)	3(11)	3(12)
Catalizador	4	4	4	4	4
CONDICIONES DE REACCIÓN	Medias	Medias	Medias	Medias	Medias
Temperatura °C	95,0	90,0	85,0	85,0	85,0
Presión Parcial de C2 Mpa (psi)	1,049 (149,9)	1,052 (150,3)	1,051 (150,2)	0,699 (99,8)	0,349 (49,8)

ES 2 402 326 T3

Proporción Molar H2/C2	0,300	0,401	0,500	0,070	0,061
Proporción Molar C6/C2	0,008	0,008	0,008	0,040	0,041
% en Moles de Etileno	40,32	40,21	40,26	26,92	13,44
Alimentación de Alquilo	93,9	100,5	115,0	79,9	96,7
% en Moles de Isopentano	15,9	14,7	13,6	13,8	15,2
% en Moles de Nitrógeno	32,1	29,6	27,3	56,3	69,3
Cat cc/h	7,0	8,5	9,5	4,5	8,0
Coadyuvante de Continuidad, cc/h	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Tasa de Producción de Balance de Masas	39,7	39,9	38,8	29,3	34,4
Peso del Lecho kg (libras)	39,96 (88,1)	40,05 (88,3)	39,64 (87,4)	40,05 (88,3)	40,05 (88,3)
Tiempo de residencia, h	2,22	2,21	2,25	3,01	2,56
SGV (m/s) (pie/s)	0,549 (1,8)	0,549 (1,8)	0,549 (1,8)	0,579 (1,9)	0,579 (1,9)
Co-catalizador	TnHAL (5%)	TnHAL (5%)	TnHAL (5%)	TnHAL (5%)	TnHAL (5%)
PROPIEDADES DE RESINA					
Índice de Flujo, dg/min I21	31,617	31,013	24,847	1,907	0,934
Índice en Masa Fundida, dg/min I2	0,577	0,531	0,397		
Índice en Masa Fundida I5	2,200	2,142	1,556	0,122	0,047
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,951	0,952	0,951	0,932	0,927
I21/I5	14,4	14,5	16,0	15,625	19,865
I21/I2 = MFR	54,827	58,369	64,077	0,000	0,000
Titanio, ppmp	2,4	2,7	3,5	1,7	2,5
Aluminio, ppmp	36,3	43,8	58,3	41,0	50,0
Al/Ti	26,9	28,4	29,3	42,7	35,5
Al/Ti de Alimentación de Alquilo	13,7	15,3	16,1	29,5	22,3
Densidad aparente, kg/m <sup>3</sup> (pie/m <sup>3</sup> )	442,1 (27,6)	424,5 (26,5)	427,7 (26,7)	373,2 (23,3)	374,8 (23,4)
APS, mm (pulgadas)	0,914 (0,036)	0,864 (0,034)	0,787 (0,031)	0,889 (0,035)	0,864 (0,034)
Finos, % en peso Malla LT 120	0,9	1,3	1,3	1,2	1,4
% de Malla 10	4,5	3,9	2,5	4,9	4,4
% de Malla 18	29,4	25,1	19,8	28,2	26,3
% de Malla 35	42,7	43,0	47,7	39,9	41,1
% de Malla 60	18,2	20,8	22,1	19,8	20,5
% de Malla 120	4,3	5,9	6,6	6,1	6,3
% de Malla 200	0,4	0,9	1,0	1,0	1,2

ES 2 402 326 T3

% de Recipiente	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
-----------------	-----	-----	-----	-----	-----

Tabla 8 Continuación: Condiciones de Polimerización y Propiedades de la Resina

Tiempo Inicial	12/11/2004 7:00	12/12/2004 10:00
Tiempo Final (Drm. recogido)	12/11/2004 19:00	12/12/2004 22:00
Polimerización	3(13)	3(14)
Catalizador	4	4
CONDICIONES DE REACCIÓN	Medias	Medias
Temp. °C	85,0	85,0
Presión Parcial C2 MPa (psi)	0,3507 (50,1)	0,35 (50,0)
Proporción molar de H2/C2	0,062	0,062
Proporción molar de C6/C2	0,041	0,041
% en Moles de Etileno	13,52	13,50
Alimentación de Alquilo	113,4	116,8
% en Moles de Isopentano	9,8	9,0
% en Moles de Nitrógeno	74,4	75,5
Cat cc/h	10,0	10,0
Coadyuvante de Continuidad, cc/h	0,0	0,0
Tasa de Producción de Balance de Masas	32,8	29,0
Peso del Lecho kg (libras)	39,92 (88,0)	38,87 (85,7)
Tiempo de residencia, h	2,68	2,95
SGV (m/s) (pie/s)	0,579 (1,9)	0,549 (1,8)
Co-catalizador	TnHAL (5%)	TnHAL (5%)
PROPIEDADES DE RESINA		
Índice de Flujo, dg/min I21	0,610	1,331
Índice en Masa Fundida, dg/min I2		
Índice en Masa Fundida I5	0,031	0,084
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,925	0,923
I21/I5	20,000	15,864
I21/I2 = MFR		
Titanio, ppmp	3,6	4,4
Aluminio, ppmp	67,7	92,7
Al/Ti	33,9	37,7

Al/Ti de Alimentación de Alquilo	20,8	24,6
Densidad aparente, kg/m <sup>3</sup> (pie/m <sup>3</sup> )	365,2 (22,8)	333,2 (20,8)
APS, mm (pulgadas)	0,787 (0,031)	0,737 (0,029)
Finos, % en peso Malla LT 120	0,5	2,1
% de Malla 10	2,5	1,6
% de Malla 18	18,3	16,8
% de Malla 35	49,7	49,4
% de Malla 60	23,2	23,4
% de Malla 120	5,8	6,6
% de Malla 200	0,4	1,6
% de Recipiente	0,1	0,5

Con el uso del Coadyuvante de Continuidad, se mantuvo la operación estable. Esto queda ilustrado en la Figura 3 (abarca polimerizaciones 3(1) a 3(7)). La operación fue normal sin apagados, y continuó durante 4 1/2 días, sin problemas operacionales. Los datos de la Tabla 8 abarcan la polimerización que se describe en la Figura 3.

- 5 Las polimerizaciones 3(1) a 3(4) ilustran el control de MFR (I21/I2) por medio de la composición de co-catalizador. Los co-catalizadores de triisobutilaluminio proporcionan, de manera inesperada, un MFR más estrecho (medido por medio de I21/I5 e I21/I2) en comparación con trietilaluminio.

- 10 Las polimerizaciones 3(5) y 3(6) demuestran el efecto de la concentración de aluminio sobre MFR. En la polimerización 3(7), se ajustaron las condiciones de reacción para aumentar el flujo en masa fundida del polímero de manera que se pareciese más al Ejemplo 3(5). Nótese que MFR es todavía más elevado que el caso de base.

El efecto de la composición de co-catalizador sobre MFR se observa por medio de comparación de las polimerizaciones 3(4) y 3(8). Esta diferencia de MFR (45 frente a 55) es indicativa de un aumento de la parte de peso molecular elevado de la resina producida por medio del catalizador. Se observa un resultado similar en una comparación de la polimerización 3(9) y la polimerización 3(5).

- 15 Se observa el efecto del tipo de co-catalizador sobre las propiedades de la resina y MFR por medio de comparación de las polimerizaciones 3(13) y 3(14). Dependiendo de las propiedades deseadas, un cambio simple en el co-catalizador puede cambiar el MFR del polímero resultante, sin necesitar un cambio de catalizador. Esto supone un valor importante en un proceso industrial, ya que la modificación del co-catalizador (alimentado en forma de disolución o en forma de alquil aluminio puro) simplemente requiere un cambio de un suministro de alimentación a otro. La modificación de los catalizadores requiere la interrupción de la alimentación de catalizador y la pérdida de un tiempo de producción valioso.

- 25 Se produjo un segundo grupo de muestras usando TnHAL como co-catalizador. Como puede observarse en la Figura 4 (abarca las polimerizaciones 3(8) a 3(12)), se mantuvo la operación durante un período prolongado a través del uso de CA. La Tabla 8 proporciona los datos operacionales durante este período de tiempo (polimerizaciones 8 a 12). Finalmente, se apagó CA, al tiempo que se producía un polímero de bajo índice de flujo. La operación continuó durante aproximadamente dos días, y posteriormente se apagó el reactor y se evaluó. Todas las superficies presentaban obstrucciones con una capa de polímero de menos que 6,35 mm (0,25 pulgadas), que únicamente se pudo retirar por medio de raspado con otros métodos mecánicos. Una excepción fue los termopares, sondas estáticas y tubos de inyección, que presentaron todos una capa pesada de revestimiento con un capa gruesa de polímero. La operación del reactor se habría interrumpido en un corto período de tiempo, debido a la obstrucción del puerto por medio de la descarga de producto, lo que provocó la obstrucción creciente. La importancia de la alimentación de CA se demuestra por medio del ejemplo siguiente.

#### Ejemplo de Polimerización 4 (Invención)

- 35 El reactor operó usando un catalizador preparado de acuerdo con el método descrito anteriormente, con los siguientes cambios. Se usó el precursor del Ejemplo de Catalizador 3, como se ha descrito anteriormente. Etanol estuvo presente, debido al uso de etanol como disolvente en la sección de lavado del dispositivo de secado por pulverización. La temperatura de cloración fue de 50° C en lugar de 35° C. La proporción en moles de Cl/alcóxido fue

de 2,0, y el agente de halogenación fue sesquicloruro de etil aluminio.

- 5 Se operó el reactor, que había sido arrancado de manera satisfactoria usando las técnicas del Ejemplo 3, a una temperatura de 83° C, una proporción molar de hexeno/etileno de 0,012, una proporción molar de hidrógeno/etileno de 0,2, y una presión parcial de etileno de aproximadamente 0,49 MPa (70 psi). Estuvo presente un agente de condensación inducida por isopentano en aproximadamente 22 por ciento en moles en el gas de ciclo. Se alimentó la suspensión de catalizador a una tasa de aproximadamente 9 a 10 cc/h, dando lugar a una cantidad de Ti residual de 3,5 a 4 ppm. Se alimentó el co-catalizador de trietilaluminio a una tasa de aproximadamente 75 cc/h, como disolución de uno por ciento en isopentano. Se mantuvo la presión total del reactor en 2,1 MPa (300 psig).  
 10 Inicialmente, se mantuvo la alimentación del coadyuvante de continuidad en 6 cc/h, posteriormente se redujo en las etapas hasta 3,2 cc/h, 2 cc/h y finalmente se estableció de forma discontinua. La resina producida presentó un índice de flujo de 0,4 a 0,5 dg/min y una densidad de 0,937 g/cc. El reactor experimentó laminado menos que cinco horas después de hacer discontinua la alimentación de CA. No obstante, no se produjo aumento o disminución del voltaje estático durante este período de tiempo. La Figura 5 muestra el efecto de la alimentación de CA sobre la operación ligada al reactor.
- 15 Durante este período de operación, todos los contenidos del primer reactor (G1) fueron al interior del segundo reactor (G7). CA se alimentó únicamente al interior del primer reactor. Las anotaciones de la Figura 5 muestran cuando se produjeron los cambios de alimentación de CA en el interior del primero de los dos reactores unidos. De este modo, resulta evidente que CA funciona no solo como agente antiestático. CA es un elemento crítico para la producción de los polímeros como se describe en la presente memoria. El catalizador útil en la invención también muestra una tasa de desintegración lenta y una distribución estrecha de tamaño de partícula polimérica.
- 20

#### Ejemplo de Polimerización 5

- 25 Se preparó el catalizador usando la composición de precursor del Ejemplo de Catalizador 2, siguiendo el procedimiento de cloración estándar proporcionado anteriormente. Se llevó a cabo la cloración usando EASC a una temperatura final de reacción de 50° C durante 60 minutos. La proporción de "cloro con respecto a etanol", tal y como se añadió a la composición de precursor sólido, fue de 2.

- 30 Se sometió de manera deliberada el reactor, que había estado operando en estado estacionario, a discontinuidad en la alimentación del catalizador. Se mantuvo la alimentación de CA en una cantidad suficiente como para proporcionar ~ 20 ppm de CA al reactor. Se mantuvo la temperatura del reactor en 84° C, la proporción en moles de H2/C2 fue de 0,19 a 0,20, y la proporción en moles de C6/C2 fue de 0,0065 a 0,0068. Se mantuvo la presión parcial de etileno en aproximadamente 0,41 a 0,43 Mpa absolutos (de 58 a 61 psi). El co-catalizador fue TEAL, y se añadió isopentano al reactor para mantener un punto de rocío en la entrada de 74° C a 76° C. La proporción de Al/Ti fue de aproximadamente 50. Se continuó la alimentación del co-catalizador, después de haber cesado la alimentación del catalizador, a una tasa que mantenía el contenido total de TEAL en el reactor esencialmente constante un valor de ~ 150 ppm. Se calculó la tasa de producción a partir del balance de energía alrededor del reactor de polimerización.  
 35 Se calculó la constante de desintegración usando un modelo de regresión lineal, y se determinó que era  $< 0,1 \text{ h}^{-1}$ . La Figura 6 muestra la tasa de producción calculada frente al tiempo. En la Figura 6, el  $\log(\text{Tasa de Producción Calculada}) = 3,2053439 - 0,0906087 \text{ Tiempo}$ ; la  $(\text{Tasa de Producción}) = \text{constante} * \exp(-K_d * \text{tiempo})$ ; y  $K_d = \sim 0,09 \text{ h}^{-1}$ . Se determina la constante a partir de la herramienta de ajuste, y permite el cálculo de la tasa de desintegración.

- 40 La Tabla 9 proporciona los datos usados. La presión parcial de etileno es del análisis de la composición del gas de reciclaje. Tanto el Punto de Rocío en la Entrada como la Tasa de Producción se calculan usando modelos termodinámicos estándar (punto de rocío) y cálculos de equilibrio de energía conocidos por los expertos en la técnica.

Tabla 9: Cálculo de la Tasa de Desintegración del Catalizador

Presión Parcial de Etileno MPa (psi)	Tasa de Producción de Equilibrio de Energía	Punto de Rocío en la Entrada	Tiempo (h) desde el final del catalizador
0,428 (61,09)	29,47	74,96	0,00
0,427 (61,02)	29,12	74,97	0,10
0,429 (61,23)	28,77	74,98	0,20
0,4278 (61,12)	28,42	74,99	0,30
0,4275 (61,07)	28,05	75,01	0,40
0,4262 (60,89)	27,60	75,02	0,50
0,4260 (60,86)	27,15	75,04	0,60

Presión Parcial de Etileno MPa (psi)	Tasa de Producción de Equilibrio de Energía	Punto de Rocío en la Entrada	Tiempo (h) desde el final del catalizador
0,4240 (60,61)	26,70	75,05	0,70
0,4261 (60,87)	26,25	75,07	0,80
0,4253 (60,75)	25,79	75,08	0,90
0,4248 (60,69)	25,34	75,10	1,00
0,4283 (61,19)	24,89	75,12	1,10
0,4255 (60,78)	24,44	75,13	1,20
0,4260 (60,86)	23,99	75,15	1,30
0,4255 (60,78)	23,63	75,16	1,40
0,4234 (60,49)	23,41	75,17	1,50
0,4241 (60,58)	23,19	75,17	1,60
0,4248 (60,68)	22,97	75,18	1,70
0,4241 (60,59)	22,75	75,18	1,80
0,4243 (60,62)	22,53	75,19	1,90
0,4255 (60,78)	22,31	75,20	2,00
0,4244 (60,63)	22,10	75,20	2,10
0,4234 (60,49)	21,88	75,21	2,20
0,4234 (60,49)	21,66	75,23	2,30
0,4232 (60,45)	21,50	75,26	2,40
0,4240 (60,57)	21,39	75,28	2,50
0,4242 (60,60)	21,29	75,31	2,60
0,4244 (60,63)	21,19	75,33	2,70
0,4256 (60,80)	21,09	75,36	2,80
0,4228 (60,40)	20,98	75,38	2,90
0,4220 (60,28)	20,88	75,40	3,00

#### Ejemplo de Polimerización 6

5 Se produjo el catalizador a partir de la composición de precursor del Ejemplo de Catalizador 2. La temperatura final de reacción fue de 50° C durante 60 minutos. Se llevó a cabo la cloración con EASC a una proporción molar de "Cl:etóxido" de 2:1. Se produjo polímero, con una densidad aparente extremadamente elevada y tamaño de partícula estrecho, sin dificultad operacional, al tiempo que se producía la alimentación de CA. El reactor comenzó la operación de manera satisfactoria, y se mantuvo la alimentación de CA en un nivel suficiente para evitar el laminado/formación de conglomerados, es decir, en una cantidad de aproximadamente 10 a 30 ppm en el lecho. En el presente ejemplo, dos reactores estaban conectados, siendo transferido todos el producto desde el primer reactor hasta el segundo reactor. Se alimentó únicamente catalizador en el primer reactor. La Tabla 10 proporciona las condiciones de polimerización.

10

Tabla 10: Condiciones de Polimerización

ES 2 402 326 T3

Reactor 1 (G1)	Ejemplo 7	Ejemplo 8
I21	0,76	1,15
DENSIDAD	0,9412	0,9430
D10 $\mu$ M (micras)	105,1	119,25
D50 $\mu$ m (micras)	226,4	267,03
D90 $\mu$ m (micras)	544,7	607,53
Amplitud	1,9	1,83
Densidad aparente $\text{kg/m}^3$ ( $\text{pie/m}^3$ )	491,8 (30,7)	454,6 (28,38)
G1 Ti ppm	3,5	2,69
G1 Al ppm	77,50	43,40
G1 Al/Ti	38,84	28,68
Temperatura del Reactor	84,00	84,00
H2/C2	0,2000	0,1593
C6/C2	0,0065	0,0063
Presión Parcial de C2 Mpa (psi)	0,38 (54,38)	0,31 (44,72)
Tasa Calculada pph	34,92	34,75
Voltios Estáticos	-223,50	128,87
Co-catalizador	TEAL	TEAL
Alimentación CA cc/h	2	2,12
Alimentación del Catalizador cc/h	11	5,3
Reactor 2 (G7)	Ejemplo 7	Ejemplo 8
G7 Tr	105,0	105
G7 H2/C2	1,7290	1,79
G7 C6/C2	0,0005	0,00
G7 C2 MPa (psi) G1	0,61 (86,7)	0,53 (75,81)
Tasa Calculada pph	28,0	28,54
División (calculada)	0,55	0,55
D10 $\mu$ m (micras)	115,73	138,71
D50 $\mu$ m (micras)	259,96	314,63
D90 $\mu$ m (micras)	607,21	678,93
Amplitud	1,89	1,72
Reactor 2 (G7)	Ejemplo 7	Ejemplo 8
I21/I2	139,93	127,70
I2 gran	0,19	0,33
I21 gran	26,47	41,80



Reactor 1 (G1)	Ejemplo 7	Ejemplo 8
I5 Ext	0,99	1,63
I21/I5	26,77	25,61
Densidad	0,9587	0,9614
Densidad aparente kg/m <sup>3</sup> (libras/pie <sup>3</sup> )	541,9 (33,83)	518,7 (32,38)
ppm Al - producto final	33,88	24,78
ppm Ti - producto final	1,87	1,42
Al/Ti	32,11	29,80
G-7 Estático (30 min media)	267,22	-246,12
Co-catalizador 2,5% en peso TEAL cc/h	164,58	87
Tasa horaria de Balance de Energía	63,11	63,27
Tasa horaria de Balance de Masas	62,83	61,47
Proporción MB/EB	1,00	0,97
ppm Al del Catalizador por Medio de Balance de Masas	16,44	12,49

#### Ejemplo de Preparación 7 (Invención)

- 5 Se convirtió el precursor del Ejemplo de Catalizador 1 en catalizador. Se usó un procedimiento de alternativa. En primer lugar, se dispersó el polvo de precursor en isopentano, posteriormente se añadió EASC en una proporción molar de "Cl con respecto a etóxido" de 2,0. Se mezcló la suspensión a 35° C durante una hora, y posteriormente se dejaron sedimentar los sólidos. Se decantó el líquido sobrenadante, se añadió un volumen adicional de isopentano, y se repitió la etapa dos veces más. Posteriormente, se añadió aceite mineral 380 para producir una suspensión de precursor de catalizador halogenado. Se sometió la suspensión a vacío durante aproximadamente una hora para evaporar el isopentano adicional antes de ser usado.
- 10 A continuación, se utilizó el presente catalizador en una reactor que operaba en condiciones esencialmente iguales a las que se proporcionan en el Ejemplo 6. Se operó el reactor en estado estacionario antes de la adición del nuevo catalizador. CA estuvo presente en el lecho fluidizado en una cantidad de ~ 20 ppm en peso antes del cambio de catalizador. A pesar de que el lavado del catalizador dio como resultado una mayor actividad del catalizador, aun así se precisó el uso de CA para evitar el laminado/formación de fragmentos gruesos. Cuando la alimentación de CA se volvió discontinua, el reactor experimentó laminado en 12 horas.

#### Ejemplo de Polimerización 8 (Comparativo)

- 20 Se produjo catalizador de la misma forma que en el Ejemplo 6. Se mezcló directamente la alimentación de CA con la alimentación del catalizador en el punto de inyección en el reactor, en lugar de en una ubicación de alimentación por separado. El tiempo de mezcla de las corrientes de CA y catalizador fue < 30 segundos. La actividad del catalizador fue extremadamente pobre, y el reactor experimentó laminado en menos de 2 horas de operación.

#### Ejemplo de Polimerización 9 (Invención)

- 25 Se preparó el catalizador usando la composición de precursor del Ejemplo de Catalizador 2, seguido del procedimiento estándar de cloración proporcionado anteriormente. Se llevó a cabo la cloración usando EASC a una temperatura de reacción final de 50° C durante 60 minutos. La proporción molar de cloro con respecto a etanol, tal y como se añadió a la composición de precursor sólido, fue de dos. Se arrancó el reactor usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, con los siguientes cambios.

Se introdujeron 2000 cc de trietilaluminio de 2,5% en peso en el reactor en lugar de triisobutil aluminio.

Se omitió la segunda adición de alquil aluminio.

No se pre-introdujo ningún aditivo de continuidad.

5 La alimentación del aditivo de continuidad comenzó de forma simultánea con el comienzo de la alimentación del catalizador. CA comprendió 10% en peso de diestearato de aluminio y 10% en peso de AS-990 dispersado en el aceite mineral. Inicialmente, se mantuvo la alimentación de CA con un caudal de 0,4 cc/h/cc de alimentación de suspensión de catalizador, posteriormente se disminuyó de forma gradual hasta ~ 0,3 cc/h/cc de alimentación del catalizador. Se aumentó la alimentación del catalizador a partir de 50% del valor requerido para lograr la tasa deseada de polimerización hasta 100% durante un período de aproximadamente 6 horas.

10 Se mantuvo la temperatura del reactor en 84° C, la proporción en moles de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> fue de 0,19 a 0,20 y posteriormente la proporción molar de C<sub>6</sub>/c<sub>2</sub> fue de 0,0065 a 0,0068. Se mantuvo la presión parcial de etileno en aproximadamente de 0,41 a 0,43 MPa absolutos (de 58 a 61 psia). El co-catalizador fue TEAL y se añadió isopentano al reactor para mantener un punto de rocío en la entrada de 74° C a 76° C. El residuo final Ti fue de 3 a 3,5 ppm, y la tasa de producción alcanzó un valor medio 13,6 a 15,9 kg/hora (de 30 a 35 libras/hora).

Una vez que se hubo completado el período de arranque, se disminuyó lentamente la tasa de alimentación de CA de manera que el nivel en el lecho fluidizado fuera de aproximadamente 10 a 15 ppm. No tuvo lugar ningún incidente de laminado o formación de fragmentos gruesos.

15 Comparación de Diferentes Compuestos de Trialquilaluminio

A continuación, las Tablas 11 y 12 muestran las polimerizaciones usando diferentes compuestos de trialquilaluminio. Se mantuvo la alimentación de CA en un nivel necesario para mantener un nivel estático medido y esencialmente neutro. Este valor se modifica con el estado de pureza de la materia prima y con el peso molecular de la resina producida. Los niveles de CA en la resina variaron desde ~ 10 ppm hasta 30 ppm en peso.

20 Tabla 11: Condiciones de Polimerización y Propiedades de la Resina

Polimerización	A	B	C	D
Co-catalizador	TIBA	TIBA	TEAL	TEAL
Temp. °C	95,0	105,0	105,0	95,0
Presión Parcial C <sub>2</sub> Mpa (psi)	1,0486 (149,8)	1,053 (150,4)	1,0493 (149,9)	1,051 (150,2)
Proporción Molar H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	0,497	0,492	0,496	0,250
Proporción Molar C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	0,010	0,010	0,010	0,009
PROPIEDADES DE LA RESINA				
Índice de Flujo, dg/min I <sub>21</sub>	159,162	277,383	444,761	39,781
Índice en Masa Fundida, dg/min I <sub>2</sub>	4,257	8,408	12,228	0,885
Índice en Masa Fundida, I <sub>5</sub>	14,161	26,627	39,257	3,250
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9548	0,9544	0,9549	0,9504
I <sub>21</sub> /I <sub>5</sub>	11,2	10,4	11,3	12,2
I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> = MFR	37,397	33,000	36,346	44,890
Titanio, ppmp	2,1	1,7	1,5	1,7
Aluminio, ppmp	43,5	37,0	20,0	34,5
Al/Ti de Alimentación de Alquilo	24,2	26,4	11,2	22,8

ES 2 402 326 T3

Polimerización	A	B	C	D
Densidad Aparente kg/m <sup>3</sup> (libra/pie <sup>3</sup> )	418,1 (26,1)	461,3 (28,8)	466,1 (29,1)	389,2 (24,3)
APS (pulgadas)	0,889 (0,035)	0,787 (0,031)	0,736 (0,029)	0,940 (0,037)
Finos, % en peso, Malla LT 120	0,8	2,0	2,2	1,0

Tabla 12: Condiciones de Polimerización y Propiedades de Resina

Polimerización	E	F	G	H	I
Temp. °C	95,0	90,0	85,0	85,0	85,0
Presión Parcial C2 Mpa (psi)	1,0493 (149,9)	1,0521 (150,3)	1,0514 (150,2)	0,6986 (99,8)	0,3486 (49,8)
Proporción Molar H2/C2	0,300	0,401	0,500	0,070	0,061
Proporción Molar C6/C2	0,008	0,008	0,008	0,040	0,041
Co-catalizador	TnHAL	TnHAL	TnHAL	TnHAL	TnHAL
PROPIEDADES DE LA RESINA					
Índice de Flujo, dg/min I21	31,617	31,013	24,847	1,907	0,934
Índice en Masa Fundida, dg/min I2	0,577	0,531	0,397	ND	ND
Índice en Masa Fundida, I5	2,200	2,142	1,556	0,122	0,047
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,951	0,952	0,951	0,932	0,927
I21/I5	14,4	14,5	16,0	15,625	19,865
I21/I2 = MFR	54,827	58,369	64,077	ND	ND
Titanio, ppmp	2,4	2,7	3,5	1,7	2,5
Aluminio, ppmp	36,3	43,8	58,3	41,0	50,0
Al/Ti	26,9	28,4	29,3	42,7	35,5
Al/Ti de Alimentación de Alquilo	13,7	15,3	16,1	29,5	22,3
Densidad Aparente kg/m <sup>3</sup> (libra/pie <sup>3</sup> )	442,1 (27,6)	424,5 (26,5)	427,7 (26,7)	373,2 (23,3)	374,8 (23,4)
APS (pulgadas)	0,9144 (0,036)	0,8636 (0,034)	0,7874 (0,031)	0,889 (0,035)	0,8636 (0,034)
Finos, % en peso, Malla LT 120	0,9	1,3	1,3	1,2	1,4

5 Como se muestra en los Ejemplos B y C, el co-catalizador de TEAL no proporciona una respuesta de índice en masa fundida sustancialmente mejor, no obstante incluso a un valor de índice en masa fundida más elevado, MFR es más elevado lo que indica una distribución de peso molecular más amplia. La Comparación del Ejemplo D y el

Ejemplo E indica además la capacidad para aumentar MFR (o distribución de peso molecular) a través de los cambios de co-catalizador.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso de producción de un polímero basado en olefina, comprendiendo dicho proceso polimerizar al menos un monómero, en fase gas, en presencia de al menos los siguientes componentes:
- 5 A) al menos un catalizador, en el que el catalizador comprende Mg, Ti, Hf y de manera opcional Zr, metales y en el que cada metal se encuentra presente como halógeno;
- B) al menos un co-catalizador;
- C) una composición que comprende al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I), y/o al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II):
- 10  $(R1CO_2)_2 AlOH$  (I),  
 $(R2)_xN(R3OH)_y$  (II);
- en las que R1 es un radical de hidrocarburo que contiene de 13 a 25 carbonos;
- R2 es un radical de hidrocarburo que contiene de 14 a 26 carbonos;
- R3 es un radical de hidrocarburo que contiene de 1 a 4 carbonos; y
- $x+y = 3$ , y x tiene un valor de 1 ó 2.
- 15 2. El proceso de la Reivindicación 1, en el que se alimenta el Componente C al reactor por separado del catalizador y el co-catalizador.
3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el Componente C es un sólido tal y como se alimenta al reactor.
- 20 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador se produce por medio de secado por pulverización de una disolución que comprende metales activos del catalizador en un disolvente alcohólico, y posteriormente halogenación de los metales activos.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno.
6. El proceso de la Reivindicación 5, en el que el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- 25 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición del Componente C además comprende un aceite mineral.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición del Componente C consiste en al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I), al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II) y un aceite mineral.
- 30 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición del Componente C comprende al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I), y al menos un compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II), y en el que la proporción en peso de "el compuesto seleccionado a partir de la fórmula (I)" con respecto al "compuesto seleccionado a partir de la fórmula (II)" es de aproximadamente 1 a 1.

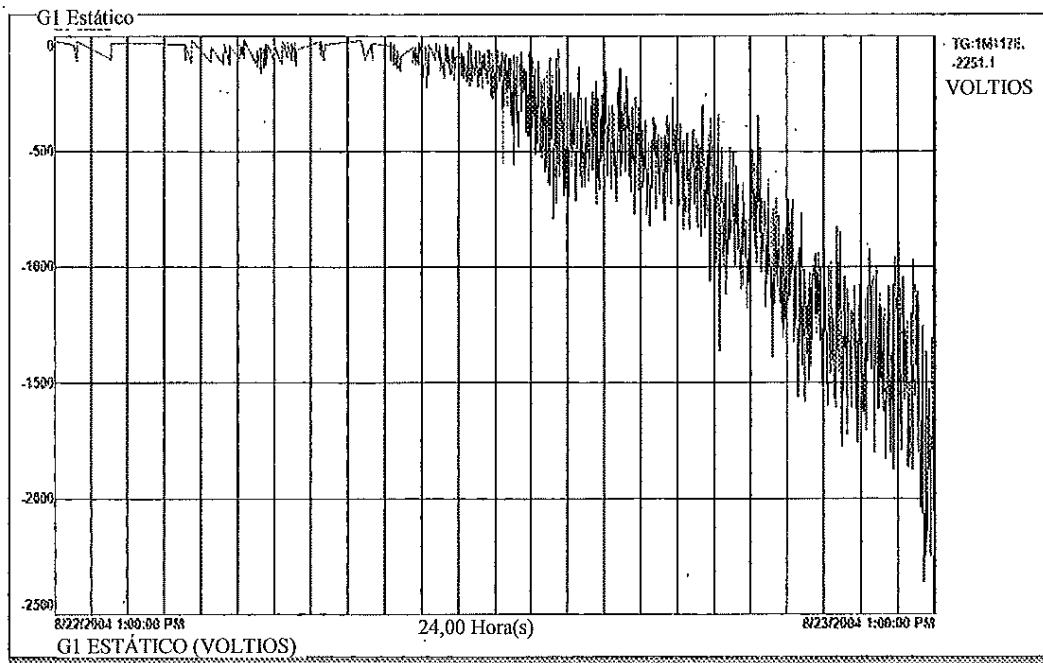


FIGURA 1

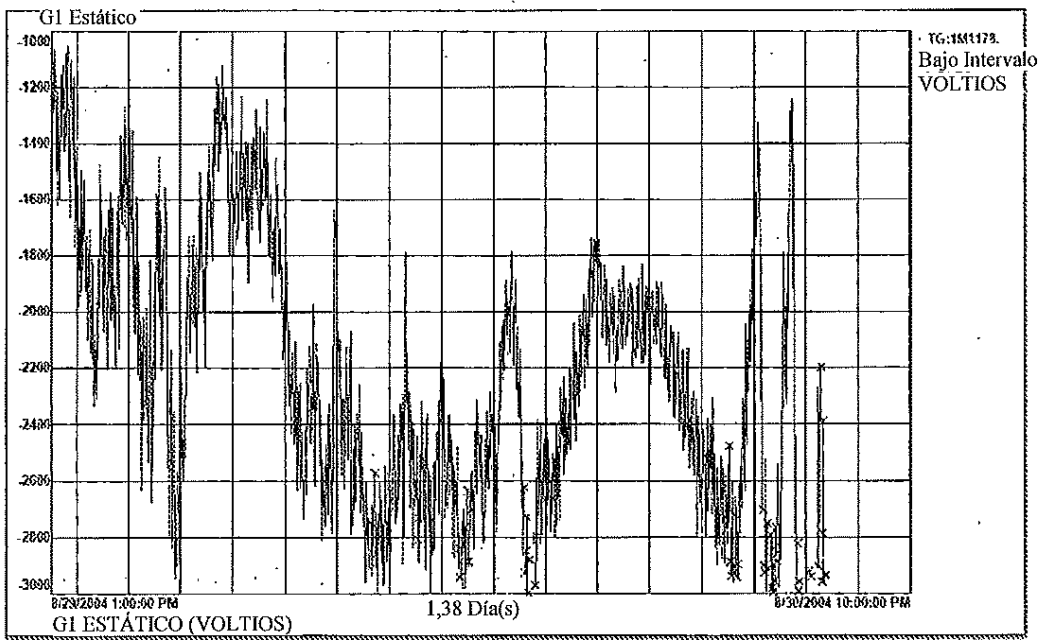


FIGURA 2

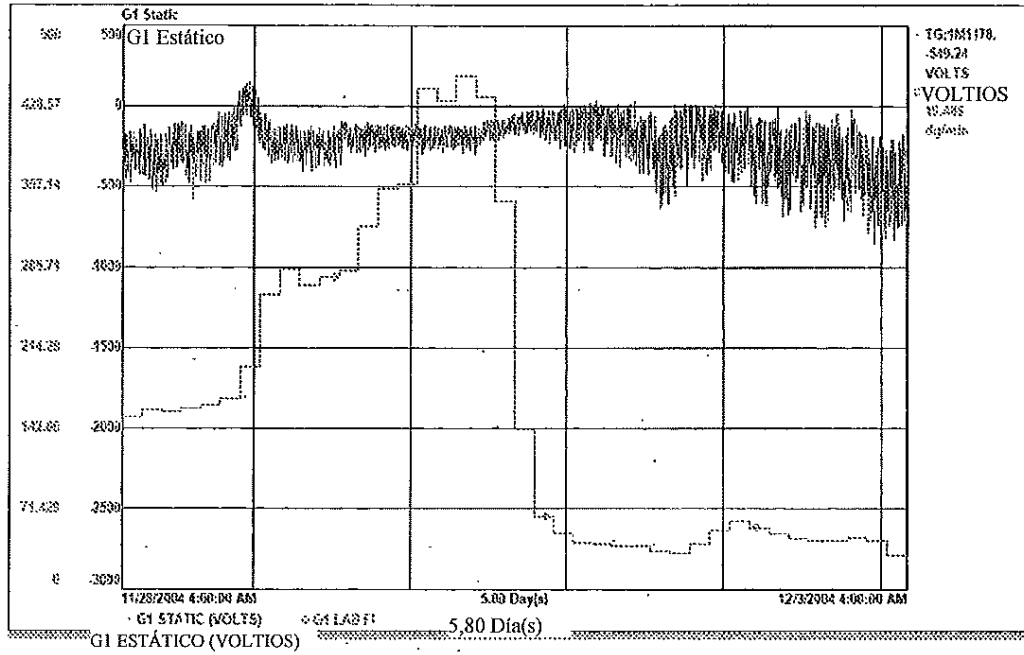


FIGURA 3

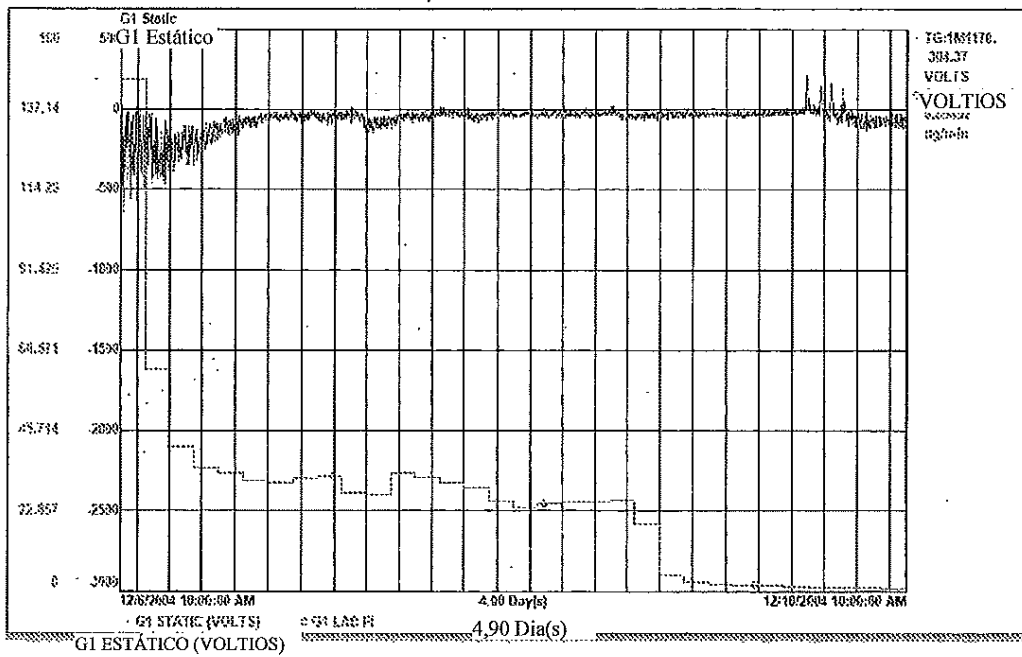


FIGURA 4

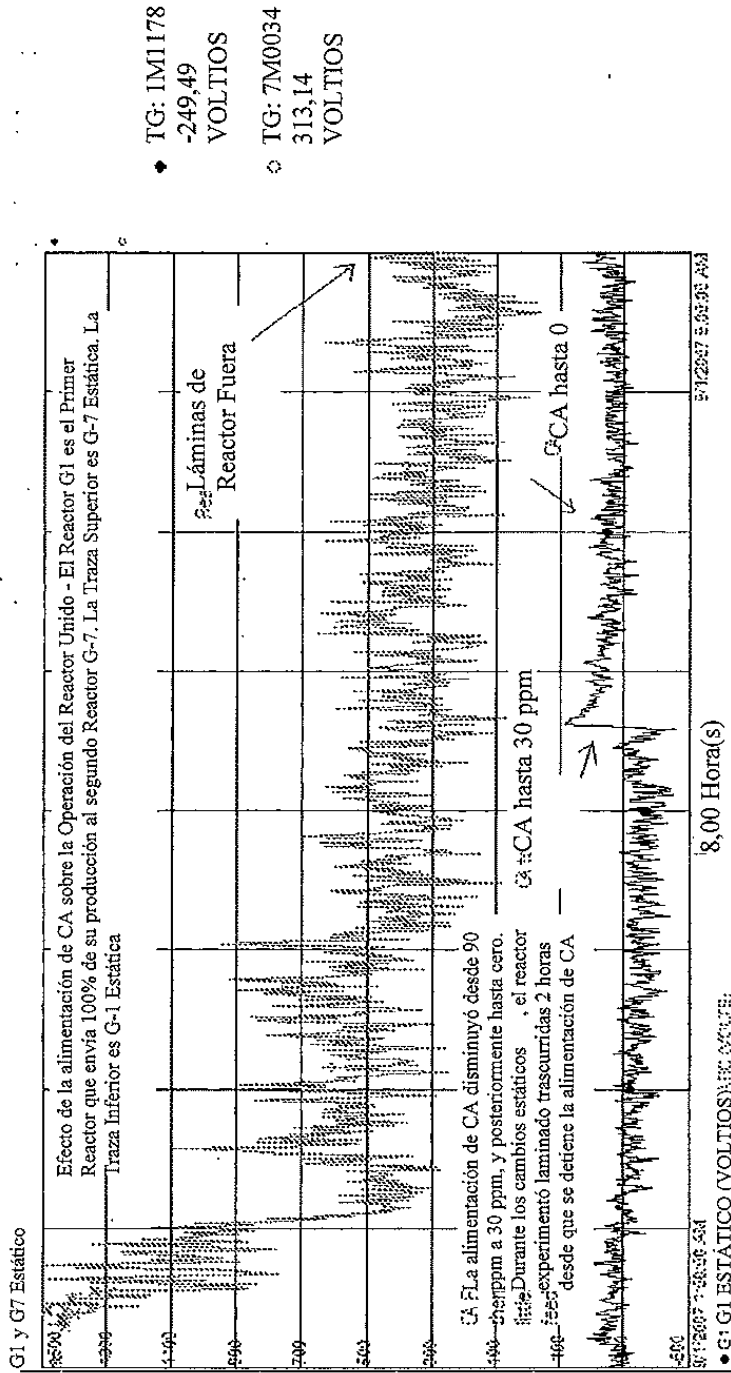


FIGURA 5



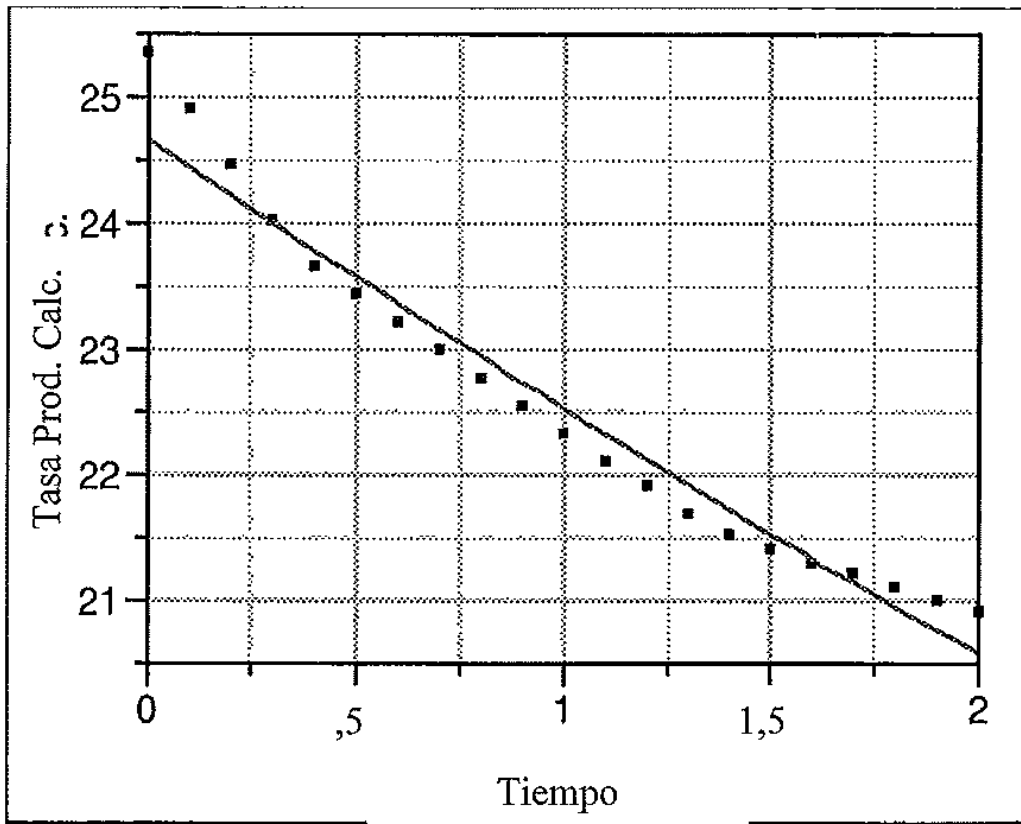


FIGURA 6