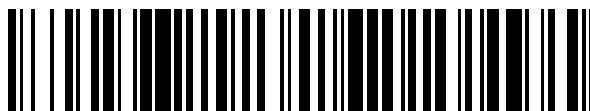


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 299**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/653 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2004 E 04796788 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 1687342**

54 Título: **Composiciones de catalizador Ziegler de metal mixto, secadas por pulverización**

30 Prioridad:

20.11.2003 US 523616 P

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

21.07.2014

73 Titular/es:

**UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS
TECHNOLOGY LLC (100.0%)
39 OLD RIDGEBURY ROAD
DANBURY, CT 06817-0001, US**

72 Inventor/es:

**ZOECKLER, MARY T.;
KAO, SUN-CHUEH y
WAGNER, BURKHARD ERIC**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 478 299 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

Composiciones de catalizador Ziegler de metal mixto, secadas por pulverización

Antecedentes de la invención

- 5 La presente invención se refiere a nuevas composiciones de catalizador secadas por pulverización para su uso como catalizadores heterogéneos de polimerización de olefinas. En particular, la invención proporciona composiciones de catalizador secadas por pulverización que son capaces de producir polímeros de olefina, especialmente homopolímeros o copolímeros de etileno y una o más olefinas C₃₋₁₀, que tienen una fracción deseable de peso molecular elevado.
- 10 Se han aplicado técnicas de secado por pulverización a composiciones de catalizador, por ejemplo, como alternativa a la impregnación del catalizador sobre el soporte. Por ejemplo el documento US-A-5.290.745 describió la preparación de una disolución de tricloruro de titanio y dicloruro de magnesio en un compuesto donante de electrones (por ejemplo, tetrahidrofurano), mezclando la disolución con una sustancia de relleno, calentando la suspensión resultante hasta una temperatura tan elevada como el punto de ebullición del compuesto donante de electrones; atomizando la suspensión por medio de un dispositivo de atomización apropiado para formar gotas, y secando las gotas para formar partículas de catalizador sólidas discretas.
- 15 También se conocen las consideraciones de los documentos EP-A-449.355, WO93/19100, Divulgación de Investigación 218028-A y WO93/11166 para preparar partículas de MgCl₂, que opcionalmente contienen una cantidad controlada de alcohol residual por medio de disoluciones alcoholes de secado por pulverización de dicloruro de magnesio. El producto resultante se usa para preparar catalizadores sobre soporte por medio de la puesta en contacto de TiCl₄ u otros compuestos que forman complejo que contienen titanio.
- 20 El documento EP-A-0783007 describe la preparación de precursores de catalizador de Ziegler-Natta por medio de secado por pulverización de un producto de reacción de un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio y un donante de electrones. Los compuestos de magnesio especificados incluyen dicloruro de magnesio; los compuestos de titanio especificados incluyen tricloruro de titanio y los donantes de electrones especificados incluyen alcoholes alifáticos y éteres. Los precursores de catalizador A & C de D1 se preparan ambos por medio de secado por pulverización de una suspensión que contiene sílice pirógena.
- 25 El documento US 4663404 describe un precursor de catalizador de Ziegler-Natta que comprende el producto de reacción de un haluro de hafnio, alcoholato de silicio, haluro de magnesio, alcohol alifático y alcoholato de titanio. Se refiere al secado por pulverización de una disolución de haluro de magnesio en un alcohol alifático pero no existe descripción del secado por pulverización de una composición que contiene adicionalmente el haluro de hafnio y/o alcoholato de titanio. Se presenta que los sistemas de catalizadores derivados del precursor tienen una distribución amplia de peso molecular.
- 30 A pesar de las ventajas de la técnica ocasionadas por los procedimientos anteriores, los productos poliméricos resultantes del uso de las composiciones de catalizador secadas por pulverización anteriores, con frecuencia, tienen una distribución de peso molecular bastante estrecha y/o la pérdida de un componente deseable de peso molecular elevado. Además, los polímeros resultantes del uso del catalizador anterior carecen de una uniformidad de producto altamente deseable y, con frecuencia, tienen un peso molecular deficiente, y generalmente se forman con productividad limitada.
- 35 Por consiguiente, existe una necesidad continua de proporcionar composiciones de catalizador secadas por pulverización que sean capaces de producir polímeros de olefina que tengan una parte deseable de componente de peso molecular elevado y/o una distribución amplia de peso molecular. En particular, existe una necesidad continua de proporcionar composiciones de catalizador secadas por pulverización que comprenden un soporte de cloruro de magnesio y una mezcla homogénea de más de un compuesto de metal de transición, especialmente una mezcla de compuestos de cloruro de titanio y hafnio. Las composiciones y los métodos de secado por pulverización de la presente invención satisfacen estas necesidades.
- 40 El documento WO 03/102037 (publicado el 11 de diciembre de 2003) describe composiciones de catalizador, secadas por pulverización, heterogéneas, en forma de partículas y sólidas que comprenden: a) un compuesto de metaloceno del Grupo 4; b) un complejo de haluro de magnesio-metal del Grupo 4 sólido que comprende restos de al menos magnesio, un metal de transición del Grupo 4 y un haluro; c) una sustancia de relleno, finamente dividida y d) un aglutinante opcional capaz de unir los componentes a) y b) y opcionalmente c) para dar lugar a un conglomerado heterogéneo en forma de partículas sin afectar negativamente a sus propiedades catalíticas. Las composiciones se preparan por medio de la formación de una mezcla de los componentes en un diluyente líquido y secado por pulverización de la mezcla resultante para retirar el diluyente. Preferentemente, el componente B se forma por medio de halogenación de un precursor sólido, en forma de partículas que contiene magnesio y restos metálicos del Grupo 4, alcóxido y/o restos arilóxido, restos de haluro, y opcionalmente un compuesto donante de electrones internos, con un agente de halogenación. Los agentes de halogenación preferidos son haluros de metales de los Grupos 4-13, especialmente cloruros de titanio, vanadio o aluminio. Existen referencias al componente B que
- 55

es un complejo que contiene magnesio y hafnio y un complejo que contiene magnesio, titanio y circonio pero ninguna a un compuesto que contiene magnesio, titanio y hafnio.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 La presente invención proporciona una composición de precursor de catalizador útil para formar composiciones de catalizador de Ziegler-Natta sólido, métodos de formación de dichos precursores por medio de secado por pulverización, métodos de preparación de composiciones de catalizador a partir de las composiciones de precursor de catalizador anteriores, y procesos para la polimerización de olefinas que emplean las composiciones de catalizador resultantes.

10 En general, la presente invención va destinada a una composición de precursor de catalizador que comprende el producto de reacción secado por pulverización de una disolución homogénea que comprende un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio que no es metaloceno y un compuesto de hafnio de metaloceno, en el que la proporción molar de Mg/Ti/Hf es de $x/1/y$, en el que x es de 2 a 10 e y es mayor que 0 a 10, o en el que el compuesto de magnesio es dicloruro de magnesio, el compuesto de titanio es haluro de titanio y el compuesto de hafnio es haluro de hafnio. De manera adicional, la composición de precursor puede comprender y preferentemente comprende un material de sustancia de relleno, especialmente sílice. La fuente preferida de dicho material de relleno de sílice es sílice pirógena que se añade a la disolución de magnesio, titanio o compuesto de metal de transición en el diluyente primario antes del secado por pulverización. En una realización preferida, el proceso de secado por pulverización emplea como diluyente primario un compuesto orgánico que contiene una funcionalidad hidroxilo, una funcionalidad de éter, o una de sus mezclas.

20 Las composiciones de precursor de catalizador a su vez se pueden convertir en composiciones de pro-catalizador para su uso en procesos de polimerización de Ziegler-Natta por medio de halogenación de la composición de precursor anterior. En una realización preferida, el agente de halogenación es un agente de halogenación de haluro de organoaluminio o haluro de organoboro. El procatalizador resultante se convierte en activo por medio de polimerización por adición, especialmente polimerización de monómeros de olefina, por medio de combinación con un cocatalizador de activación de organoaluminio.

En una realización altamente preferida, se proporciona una composición de procatalizador de Ziegler-Natta que comprende una mezcla formada por medio de halogenación de:

30 A1) un precursor de catalizador secado por pulverización que comprende el producto de reacción de una disolución homogénea que comprende un compuesto de magnesio, especialmente dicloruro de magnesio, un compuesto de titanio que no es metaloceno, especialmente un compuesto de dicloruro de titanio, y un compuesto de hafnio, con

A2) un agente de halogenación de haluro de organoaluminio o un haluro de organoboro.

35 La invención además proporciona un proceso para producir un polímero de olefina, que comprende poner en contacto al menos un monómero de olefina en condiciones de polimerización con una composición de catalizador como se describe anteriormente y un cocatalizador de activación de organoaluminio. Se preparan los polímeros resultantes con elevada productividad y se caracterizan por medio de una distribución de peso molecular amplia debido a la formación de al menos algún polímero de peso molecular elevado. En una realización, se puede detectar una "cola" o cantidad pequeña de componente de peso molecular elevado en un cromatograma del polímero. En otras realizaciones, la cantidad de componente de peso molecular elevado es significativa, dando como resultado un polímero que tiene una distribución bimodal de peso molecular. Por medio de la variación de la cantidad de hafnio, se puede variar la cantidad de dicho componente de peso molecular elevado para producir polímeros que cumplen objetivos de rendimiento específicos. Además, se pueden controlar fácilmente la morfología de catalizador y el tamaño de partícula, dando como resultado una morfología y homogeneidad de catalizador mejoradas. Esto tiene como resultado una mayor densidad aparente de resina, mejores propiedades de transporte de producto y menor segregación de producto.

45 La formación de una composición de catalizador sólido por medio de secado por pulverización de una disolución homogénea de compuestos de metal apropiados y halogenación del precursor de catalizador resultante de acuerdo con la presente invención produce partículas de catalizador que tienen una distribución uniforme de sitios activos y una composición química homogénea. El catalizador produce una composición uniforme de resina en la que se dispersan uniformemente los componentes de peso molecular bajo y elevado, dando como resultado de este modo resinas que tienen geles o fracciones inhomogéneas.

Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 es una microfotografía de la composición de precursor de catalizador del Ejemplo 7.

La Figura 2 es una microfotografía del copolímero de etileno/1-hexeno del Ensayo 8.

55 La Figura 3 es un gráfico de la distribución de peso molecular (DMWD) como función de $\log M_w$ para polímeros preparados de acuerdo con los ensayos 1, 8 y comparativo A.

Descripción Detallada de la Invención

Si aparece en la presente memoria, la expresión " que comprende" y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún otro componente, etapa o procedimiento, tanto si se han descrito en la presente memoria como si no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso de la expresión "que comprenden" pueden incluir cualquier aditivo, compuesto auxiliar o compuesto adicional, a menos que se especifique lo contrario. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en", si aparece en la presente memoria, se excluye del alcance de cualquier cita sucesiva de cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no son esenciales para la capacidad de operación. La expresión "que consiste en", si se usa, excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no descrito o citado de forma específica. El término "o", a menos que se afirme lo contrario o resulte evidente a partir del contexto, se refiere a los miembros listados individualmente así como a cualquier combinación.

La expresión "copolímero" (y otros términos que incorporan esta raíz), según se usan en la presente memoria, se refiere a polímeros formados a partir de la polimerización de dos o más comonómeros. El término "catalizador" o la expresión "composición de catalizador" según se usa en la presente memoria se refiere a compuestos de metal de transición o sus mezclas que son útiles para provocar o llevar a cabo la polimerización de monómeros polimerizables por medio de adición, generalmente en combinación con uno o más cocatalizadores o compuestos activadores. Catalizadores preferidos son mezclas o complejos de compuestos de metal de transición que no son de metaloceno y compuestos de cloruro de magnesio, denominados de forma alternativa como catalizadores de Ziegler-Natta. El término "metaloceno" se refiere a compuestos organometálicos que contienen uno o más ligandos dienilo o aromáticos carbocíclicos que están unidos al metal por medio de electrones- π deslocalizados.

De manera más específica, las presentes composiciones de catalizador comprenden dicloruro de magnesio que tiene soportado sobre sí mismo una mezcla de haluros de metal de titanio y hafnio, especialmente una mezcla de cloruros de titanio y cloruros de hafnio, que se prepara de forma apropiada por medio de secado por pulverización de una disolución que comprende un compuesto de magnesio, especialmente dicloruro de magnesio, y la mezcla de compuestos de titanio y de hafnio, especialmente compuestos que contienen haluro en un diluyente principal, especialmente un diluyente que comprende uno o más alcoholes C_{2-6} , y posteriormente halogenación, preferentemente cloración de las partículas sólidas resultantes. Haluros 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) y tetracloruro de hafnio. Los agentes de halogenación preferidos son haluros de organoaluminio, especialmente sesquicloruros de alquilaluminio, tal como sesquicloruro de etilaluminio ($Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$). Las cantidades relativas de compuesto de magnesio, compuestos de metal de transición y agente de halogenación empleadas, así como también la identidad del agente de halogenación afectan todas al rendimiento relativo de la composición de catalizador resultante.

La proporción molar de compuesto de magnesio con respecto a compuestos de metales de transición usada preferentemente se encuentra dentro del intervalo de 0,5/1 a 10/1, y más preferentemente es de 1/1 a 3/1. La proporción molar de compuesto de titanio con respecto a compuesto de hafnio en las composiciones de precursor de catalizador preferidas preferentemente se encuentra dentro del intervalo de 100/1 a 1/20, más preferentemente es desde 10/1 hasta 1/10. Del modo más altamente preferido, los precursores de catalizador comprenden magnesio, titanio y hafnio en los que la proporción molar, Mg/Ti/Hf, es de x/1/y, en la que x es un número de 2 a 10, e y es un número mayor que 0 hasta 10. Dependiendo de las propiedades deseadas de polímero, el intervalo de x e y puede variar para producir propiedades de polímeros diferentes para usos finales particulares.

Los diluyentes principales apropiados usados en el proceso de secado por pulverización incluyen compuestos orgánicos que son capaces de disolver el compuesto de magnesio y los compuestos de metal de transición usados en la formación de la composición de catalizador. Especialmente apropiados son alcoholes, éteres, (poli)alquilenglicoles, éteres de (poli)alquilenglicol y sus mezclas. Diluyentes principales preferidos son alcoholes alifáticos C_{2-10} , dialquiléteres C_{2-10} , éteres cíclicos C_{4-10} y sus mezclas. El diluyente principal más preferido es etanol.

Los componentes opcionales adicionales de la composición usada para formar los precursores de catalizador secados por pulverización incluyen:

B) una o más sustancias de relleno o agentes de aumento de volumen;

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

D) uno o más compuestos de diluyente secundario seleccionados entre el grupo que consiste en siloxanos, polialquilenglicoles, derivados de mono- o diéter de C_{1-4} alquilo o fenilo y éteres corona.

Se puede emplear cualquier material finamente sólido que sea inerte con respecto a los otros compuestos del sistema de catalizador y polimerización posterior, 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 a las partículas sólidas resultantes 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. Es preferible la sílice pirógena hidrófoba, con superficie modificada debido a que confiere una

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, con superficie modificada también. Dicha modificación, tal como tratamiento de silano, retira grupos reactivos de hidroxilo u otros grupos funcionales de la sustancia de relleno.

5 La sustancia de relleno no se utiliza para proporciona un soporte inerte para la deposición de la composición de catalizador. Por consiguiente, los materiales que tienen una elevada porosidad no son esenciales o deseables para su uso. Las sustancias de relleno apropiadas deberían tener un tamaño medio de partícula (D_{50}) no mayor que 50 μm , preferentemente no mayor que 10 μm . Las sustancias de relleno preferidas son agregados de partículas principales más pequeñas que tienen un tamaño de partícula D_{50} de 0,1-1,0 μm . Los ejemplos incluyen sílice pirógena, tal como Carbosil™ 610, disponible en Cabot Corporation. Se emplea sustancia de relleno suficiente para producir una suspensión apropiada para secado por pulverización, es decir, una mezcla que incluye un diluyente principal que es líquido en condiciones atmosféricas normales pero que se volatiliza fácilmente a presión reducida o temperatura elevada. De manera deseable, la suspensión contiene una suspensión 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 primario. De manera deseable, la cantidad de sustancia de relleno presente en las partículas de catalizador resultantes es una cantidad de 0 a 50 por ciento, preferentemente de 10 a 30 por ciento, basado en el peso total de la composición. Las partículas de catalizador secadas por pulverización producidas de este modo normalmente tienen un tamaño de partícula D_{50} de 5-200 μm , preferentemente de 10-30 μm .

20 Se pueden emplear los compuestos de diluyente secundario para preparar productos secados por pulverización que exhiben propiedades particulares tales como tamaño de partícula uniforme, esfericidad de partículas, actividad de catalizador mejorada y menor cantidad de finos. Los diluyentes secundarios de polialquilenglicol preferidos incluyen polietilén glicol, que contiene de 2 a 5 unidades repetidas de óxido de alquileo. Siloxanos y éteres corona son diluyentes secundarios particularmente preferidos debido a que proporcionan mejoras de la morfología de partícula así como también una mayor actividad en comparación con las reacciones de polimerización llevadas a cabo sin la presencia de dicho siloxano o compuesto de éter corona. Siloxanos preferidos incluyen hexametildisiloxano, hexaetildisiloxano y hexafenildisiloxano. Éteres corona preferidos incluyen 18-corona-6-éter y 15-corona-5-éter. Preferentemente, el diluyente secundario está presente en la composición de catalizador en una cantidad dentro del intervalo de 0,5 a 10 por ciento, basado en el peso total de la composición de catalizador.

30 Los ingredientes opcionales adicionales de la composición que se secan por pulverización incluyen agentes antiestáticos, emulsionantes, y coadyuvantes de procesado que se sabe que son útiles en la técnica de secado por pulverización para evitar la aglomeración o separación de las partículas.

El secado por pulverización se puede ver afectado por 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 opcionalmente con calor, y secar las gotas resultantes. La atomización se logra por medio de cualquier dispositivo de atomización para formar gotas discretas que tras el secado forman partículas de forma esférica o casi esférica. Preferentemente, la atomización se lleva a cabo haciendo pasar una suspensión de la composición de catalizador a través del dispositivo de atomización junto con un gas de secado inerte, es decir, un gas que es no reactivo en las condiciones empleadas durante la atomización y que contribuye a la retirada de los componentes volátiles. Se puede emplear una boquilla de atomización o un disco centrífugo de alta velocidad para llevar a cabo la atomización, de manera que se forma una pulverización o dispersión de gotas de la mezcla. Preferentemente, de manera considerable, el flujo volumétrico de gas de secado, si se usa, supera el flujo volumétrico de la suspensión para llevar a cabo la atomización de la suspensión y/o la evaporación del medio líquido. De manera ordinaria, se calienta el gas de secado hasta una temperatura tan elevada como 160 °C para facilitar la atomización y el secado de la suspensión; no obstante, si el flujo volumétrico de gas de secado se mantiene en un nivel muy elevado, es posible emplear bajas temperaturas. Las presiones de atomización de 1-200 psig (100-1,4 MPa) son apropiadas. De manera alternativa, se puede emplear una presión menor en la sección de recuperación de pulverización del dispositivo de secado para llevar a cabo la formación de partículas sólidas. Algunos ejemplos 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 y US-A-5.716.558.

Ajustando el tamaño de los orificios del atomizador o la velocidad de disco centrífugo de alta velocidad empleados durante el secado por pulverización, es posible obtener partículas que tengan el tamaño de partícula deseado, por ejemplo, de 5-200 μm .

55 Se recupera y se halogena el precursor sólido secado por pulverización con un haluro de organoaluminio con el fin de formar un complejo activo de los haluros de magnesio y metal de transición. La identidad y cantidad del agente de halogenación empelado están seleccionadas para dar como resultado la composición de catalizador que tiene las propiedades de rendimiento deseadas. Un agente de halogenación particularmente preferido es sesquicloruro de etilaluminio. El agente de halogenación se emplea en cantidades molares basadas en el compuesto de hafnio de 1/1 a 10/1, preferentemente de 1,5/1 a 2,5/1. A proporciones más elevadas de agente de halogenación, la productividad

del catalizador se ve afectada de forma negativa. A proporciones más bajas de agente de halogenación la distribución de peso molecular del polímero (Mw/Mn) es demasiado estrecha.

La halogenación se lleva a cabo de acuerdo con técnicas convencionales. Preferentemente, las partículas de precursor sólido están suspendidas o se suspenden en un medio líquido inerte, normalmente un líquido de hidrocarburo alifático o aromático, del modo más preferido uno o más hidrocarburos C₅₋₅₀, tal como hexano o aceite mineral. Posteriormente, el agente de halogenación se añade a la mezcla y se deja reaccionar con el precursor durante un tiempo de 1 minuto a 1 día. Opcionalmente y de manera posterior, las partículas se lavan a partir del agente halogenado que no ha reaccionado y se secan o se mantienen en un medio líquido hasta que se usan.

La formación de polímeros de olefina se logra poniendo en contacto uno o más monómeros de olefina polimerizables por medio de adición con la composición de catalizador y un co-catalizador de activación, especialmente un compuesto de organoaluminio, especialmente un compuesto de trialkilaluminio. Cocatalizadores preferidos incluyen trietil aluminio, triisobutil aluminio y tri-n-hexil aluminio. Generalmente, el co-catalizador de activación se emplea en un intervalo basado en moles de cocatalizador:moles de compuesto de metal de transición de 2:1 a 100:000:1, preferentemente dentro de 5:1 a 10.000:1, y del modo más preferido dentro del intervalo de 5:1 a 100:1.

En la formulación de la composición de catalizador, es preferible que el co-catalizador se añada por separado a los contenidos del reactor, a la corriente de reciclaje del reactor, o al monómero o monómeros introducidos en el reactor, y que no incorpore a las partículas de catalizador de por sí.

La composición de catalizador se puede usar para cualquier reacción para la cual los catalizadores de polimerización de tipo Ziegler-Natta son normalmente útiles, especialmente, polimerizaciones en fase gas, suspensión y disolución de olefinas. Dichas reacciones se pueden llevar a cabo usando el equipo y las condiciones de reacción conocidas, y no están limitadas a ningún tipo específico de sistema de reacción. Se puede llevar a cabo dicha polimerización en un modo discontinuo, un modo continuo o cualquiera de sus combinaciones. Generalmente, las temperaturas de polimerización de olefinas apropiadas están dentro del intervalo de 0-200 °C, a presión atmosférica, subatmosférica o superatmosférica hasta 10 MPa. Generalmente, es preferible usar las composiciones de catalizador en las polimerizaciones a concentraciones suficientes para proporcionar al menos 0,000001, preferentemente 0,00001 %, en peso, de metal de transición basado en el peso de los monómeros objeto de polimerización. El límite superior de los porcentajes viene determinado por medio de una combinación de actividad del catalizador y rentabilidad de proceso.

Preferentemente, la polimerización en fase gas se emplea, a presión superatmosférica dentro del intervalo de 1-1000 psi (7 kPa-7MPa) a temperaturas dentro del intervalo de 30-130 °C. Son particularmente útiles los sistemas de reacción en fase gaseosa de lecho agitado o fluidizado. De manera general, se lleva a cabo un proceso convencional de lecho fluidizado de fase gas, haciendo pasar una corriente que contiene uno o más monómeros de olefina de forma continua a través de un reactor de lecho fluidizado en condiciones de reacción para polimerizar el(los) monómero(s) y en presencia de una cantidad eficaz de la composición de catalizador y un cocatalizador de activación a una velocidad suficiente para mantener un lecho de partículas sólidas en condición suspendida. Se extrae una corriente que contiene monómero que no ha reaccionado del reactor de forma continua, se comprime, se enfría, de manera opcional se condensa de forma parcial o completa como se describe en el documento US-A-4.543.399, US-A-4.588.790, US-A-5.352.749 y en el documento US-A-5.462.999, y se recicla al reactor. El producto se elimina del reactor y se añade monómero de aporte a la corriente de reciclado. Además, se puede usar un coadyuvante de fluidización tal como negro de carbono, sílice, arcill o talco, como se describe en el documento US-A-4.994.534. Los sistemas de reacción en fase gas apropiados también se describen en el documento US-A-5.527.752.

Los procesos de polimerización en suspensión o disolución pueden utilizar presiones subatmosféricas o superatmosféricas y temperaturas dentro del intervalo de 40-110 °C. Los sistemas de reacción de polimerización en fase líquida útiles se conocen en la técnica, como se describe en los documentos US-A-3.324.095, US-A-5.453.471, US-A-5.527.752, US-A-5.834.571, WO 96/04322 y el documento WO 96/04323. Generalmente, los sistemas de reacción en fase líquida comprenden un recipiente de reacción al cual se añaden el monómero de olefina, la composición de catalizador y el cocatalizador, y que contiene un medio de reacción líquido para disolver o suspender la poliolefina. El medio de reacción líquido puede consistir en el monómero líquido en masa o en un hidrocarburo líquido inerte que no es reactivo en las condiciones de polimerización empleadas. Aunque no es necesario que dicho hidrocarburo líquido inerte funcione como un disolvente para la composición de catalizador o el polímero obtenido por medio del proceso, normalmente sirve como disolvente para los monómeros empleados en la polimerización. Normalmente, los hidrocarburos líquidos inertes usados para este fin son alcanos C₃₋₈, tales como propano, butano, iso-butano, isopentano, hexano, ciclohexano, heptano, benceno y tolueno. Se debería mantener el contacto reactivo entre el monómero de olefina y la composición de catalizador por medio de agitación magnética constante o agitación. Preferentemente, el medio de reacción que contiene el polímero de olefina y el monómero de olefina que no ha reaccionado se extraen de forma continua a partir del reactor. Se separa el producto de polímero de olefina, y se recicla el monómero de olefina que no ha reaccionado al interior del reactor.

Los catalizadores de la presente invención son capaces de producir polímeros de olefina en un amplio intervalo de pesos moleculares, en los cuales la distribución de peso molecular está caracterizada por medio de una cola de

peso molecular elevado que se extiende dentro del intervalo de peso molecular de 10^6 a 10^7 . El componente de peso molecular elevado se mezcla de manera uniforme a nivel molecular con el componente de bajo peso molecular. Dichas resinas son difíciles, si no imposibles, de obtener por medio de un proceso de mezcla en masa fundida de pos-reactor. De manera deseable, la cola de polímero de peso molecular elevado adicional procedente del uso de las composiciones de catalizador de la invención aumenta la resistencia en masa fundida de la resina entre otros beneficios. Como se ha mencionado anteriormente, se puede variar la proporción de varios componentes de metal del catalizador dentro del intervalo descrito deseado para producir productos de poliolefina con propiedades deseadas de manera específica y física, apropiadas para usos finales particulares.

Más particularmente, los precursores de catalizador que tienen una proporción molar de metal, $Mgx/Ti/Hfy$, en la que x es un número de 1 a 6, preferentemente de 3 a 5, e y es un número de 2 a 5, preferentemente de 2 a 4, son especialmente apropiados para la preparación de poliolefinas de alto peso molecular, especialmente etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno y resinas de etileno/1-octeno. Dichas resinas son altamente deseables para su uso en aplicaciones de lámina y de película.

Las composiciones de catalizador de acuerdo con la presente invención que tienen una proporción molar, $Mgx/Ti/Hfy$, en la que x es un número de 3 a 8, preferentemente de 4 a 7, del modo más preferido 5, e y es un número de 0,1 a 1,2, preferentemente de 0,2 a 1,0, son altamente deseables para producir polímeros de olefina que tienen propiedades apropiadas para aplicaciones de monofilamento y cinta de estiramiento. Dichas resinas tienen un índice en masa fundida de 0,5 a 5 y Mw/Mn mayores que 5,0. Los catalizadores para su uso en la presente solicitud también poseen una elevada productividad de catalizador y buena respuesta de transferencia de cadena de hidrógeno.

Estos catalizadores que contienen un contenido de Mg relativamente elevado y niveles moderados o bajos de Hf también son especialmente útiles cuando se emplean en polimerizaciones de dos etapas tales como las descritas en los documentos US-A-5589.539, 5.405.901 y 6.248.831. Se pueden usar las composiciones de catalizador para obtener resinas de etileno/ α -olefina de distribución de peso molecular ampliada o multimodal, en las que la cantidad de comonomero incorporada en el polímero en cada reactor se pueda controlar de forma independiente. Dichos procesos requieren una composición de catalizador capaz de producir un polímero de peso molecular muy elevado en un reactor, y un polímero de bajo peso molecular en un segundo reactor. De este modo, el catalizador es capaz de producir una resina a proporciones elevadas de propagación/terminación de cadena en el reactor, y proporciones mucho más bajas de propagación/terminación de cadena en el segundo reactor. Los polímeros resultantes que tienen una resistencia en masa fundida extremadamente elevada son útiles para la fabricación de láminas coladas y productos de tuberías.

Las composiciones de catalizador se caracterizan por una ausencia de residuos de partículas pequeñas no deseados ($1\mu m$ o menos) que normalmente se forman durante la preparación de las composiciones de catalizador impregnadas sobre los soportes de sílice porosa. La presencia de estos residuos en el polímero resultante interfiere con determinadas aplicaciones tales como hilado de filamentos. Dichos residuos son difíciles de retirar de forma rentable del polímero por medio de tamizado en masa fundida o una técnica similar de pos-reactor.

Se pretende de forma expresa que la divulgación anterior o los procesos, usos finales, intervalos, sustituyentes o combinaciones preferidas o deseadas, más preferidas o más deseadas, altamente preferidas o altamente deseadas, o los más preferidos o los más deseados, con respecto a una cualquiera de las realizaciones de la invención, sean aplicables también a cualesquiera otras realizaciones anteriores o satisfactorias de la invención, de manera independiente de la identidad de cualquier otro intervalo de sustituyentes específico, uso, proceso o combinación.

Se entiende que la presente invención se puede operar en ausencia de cualquier componente que no se haya descrito de manera específica. A menos que se afirme lo contrario, de forma implícita en el contexto o de forma convencional en la técnica, todas las partes y porcentajes de la presente memoria están basados en peso.

Ejemplos

Se proporcionan los siguientes ejemplos con el fin de ilustrar la invención y no se pretende que se interpreten como limitantes. La expresión "durante la noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, "temperatura ambiente", si se usa, se refiere a una temperatura de aproximadamente 20-25 °C. Todas las síntesis y manipulaciones de materiales sensibles al aire se llevaron a cabo en una caja seca con atmósfera inerte (nitrógeno o argón).

Preparación de Precursor A de Catalizador Secado por Pulverización (Proporción Molar Mg/Ti/Hf = 3/1/2)

Se coloca dicloruro de magnesio (6,41 g), 4,40 g de $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$, y 13,2 g de $HfCl_4$ en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml secado al horno. Posteriormente, se añade etanol anhidro (185 ml) al matraz, se coloca el matraz en un baño de aceite ajustado a 100 °C y se colocan a reflujo los contenidos del matraz durante 3 horas dando como resultado la formación de una mezcla de reacción transparente de color azul. La disolución se enfría hasta temperatura ambiente. Se pesan 8,92 g de sílice pirógena que tiene un tratamiento superficial de silano (Cab-O-Sil™ TS-610, disponible en Cabot Corporation) en una botella de 500 ml secada al horno, y se sella la botella con un tapón. Se purga la botella con nitrógeno durante aproximadamente 30 minutos, y posteriormente se transfiere la

disolución enfriada desde el matraz hasta la botella. Se coloca la botella sobre un rodillo hasta que se mezclan intensamente la disolución y la sílice. Se seca por pulverización la mezcla resultante bajo atmósfera de nitrógeno, y se recupera el polvo seco y se almacena en condiciones inertes.

Preparación de Precursor B de Catalizador Seco por Pulverización (Proporción Molar Mg/Ti/Hf = 5/1/4)

5 Se colocan dicloruro de magnesio (4,77 g), 2,05 g de $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ y 16,1 g de $HfCl_4$ en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml secado al horno. Posteriormente, se añade etanol anhidro (200 ml) al matraz, se coloca el matraz en un baño de aceite ajustado a 100 °C, y se coloca el matraz a reflujo durante 3 horas dando como resultado la formación de una mezcla de reacción transparente de color azul. La disolución se enfría hasta temperatura ambiente. Se pesan 8,80 g de sílice pirógena que tiene un tratamiento superficial (Cab-O-Sil™ TS-610, disponible en Cabot Corporation) en el interior de una botella de 500 ml secada al horno, y se sella la botella con un tapón. Se purga la botella con nitrógeno durante aproximadamente 30 minutos, y posteriormente se transfiere la disolución enfriada desde el matraz hasta la botella. Se coloca la botella sobre un rodillo hasta que se mezclan intensamente la disolución y la sílice. Se seca por pulverización la mezcla resultante bajo atmósfera de nitrógeno, y se recupera el polvo seco y se almacena en condiciones inertes.

15 Ejemplos 1-3

Dentro de una caja seca, se colocan 10,0 g de precursor A secado por pulverización en el interior de un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml, secado al horno y equipado con una barra de agitación. Posteriormente, se retira el matraz sellado de la caja seca, y se ajusta una tubería de nitrógeno, condensador y un embudo de adición. Se añade hexano (100 ml) para preparar la suspensión. Usando el embudo de adición al tiempo que se enfría el matraz en un baño de hielo, se añaden gota a gota 2,5 (Ej. 1), 5 (Ej. 2) o 10 (Ej. 3) equivalentes de una disolución en hexano de 25 por ciento de sesquicloruro de etilaluminio (EASC) al matraz, lo que tiene como resultado la formación de una composición de color marrón oscuro acompañada de calentamiento ligero de la mezcla (5 °C). Se coloca el matraz en un baño de aceite ajustado a 90 °C, y se colocan los contenidos del matraz a reflujo durante 2 horas. Se interrumpe la agitación, se retira el matraz del baño de aceite, y se enfrían los contenidos del matraz hasta temperatura ambiente. Se deja sedimentar el producto sólido en la parte inferior del matraz, y se retira el sobrenadante por medio de decantación, se lava tres veces con hexano (50 ml) y se seca a presión reducida.

Ejemplos 4-6

30 Se coloca el precursor B (1,40 g, 0,75 mmol Ti) en un frasquito con parte superior de rosca de 20 ml de vidrio equipado con una barra de agitación y secado al horno. Se añade aceite mineral (4 ml) (aceite de Kaydol™ disponible en Witco Corporation) al frasquito, y se sella. Posteriormente se retira el frasquito de la caja seca y se conecta a una tubería de nitrógeno. EASC, se añaden lentamente 1,3 equivalentes (Ej. 4), 3,4 equivalentes (Ej. 5) ó 5 equivalentes (Ej. 6) al frasquito. Después, se coloca el frasquito en un baño de aceite a 65 °C y se calienta durante 2 horas. A continuación, se retira el frasquito del baño de aceite, se enfría hasta temperatura ambiente y se almacena en una atmósfera inerte.

35 Polimerización en Suspensión

40 Se introducen 500 ml de hexano, 10 ml de 1-hexeno y triisobutilaluminio (TiBA) en un reactor de autoclave agitado de 1 litro, en cantidad suficiente para generar una proporción molar de aproximadamente 1000:1 basada en Ti, y una suspensión suficiente de catalizador/aceite mineral para proporcionar una carga desde 0,5-1,0 micromoles de los catalizadores preparados en los Ejemplo 1-6. Se aumenta la temperatura del reactor hasta 60 °C y se deja equilibrar el reactor. Se alimenta etileno para mantener la presión del reactor en 1 MPa, se introduce el catalizador por medio de inyección de presión y se controla la temperatura del reactor en 85 °C. Tras 30 minutos de tiempo de reacción, se detiene la alimentación de etileno, se enfría y se purga el reactor, y se recupera y se evalúa el polímero. Se someten a ensayo las propiedades reológicas en masa fundida de los polímeros de acuerdo con ASTM D-1238. Los resultados se muestran en la tabla 1.

45 Tabla 1

Ensayo	Catalizador	Mg/Ti/Hf	EASC/Hf	Productividad ¹	FI ²	I ₂₁ /I ₅	Mw/Mn
1	Ej. 1	3/1/2	2,5	12.000	8,7	11	5,3
2	Ej. 2	"	5,0	8.500	9,7	23	12
3	Ej. 3	"	10,0	6.500	6,7	23	13
4 ³	Ej. 4	5/1/4	1,8	4.900	8,6	31	5,2

Ensayo	Catalizador	Mg/Ti/Hf	EASC/Hf	Productividad ¹	FI ²	I ₂₁ /I ₅	Mw/Mn
5 ³	Ej. 5	"	3,4	7.000	13	91	9,1
6 ³	Ej. 6	"	5,0	2.800	2,5	-	16
7 ³	Ej. 6	"	"	2.600	15,8	250	-

¹. g PE/g cat/h/690 kPa de etileno

². índice de flujo, dg/min, ASTM D-1238, condición F (21 kg)

³. Ensayos 4, 5, 6, y 7 incluyeron hidrógeno en proporciones molares de H₂/C₂H₅ de 0,3, 0,3, 0,6 y 1,1 respectivamente

5 Los datos de la Tabla 1 ilustran que las propiedades del polímero, incluyendo el peso molecular y la distribución de peso molecular así como la productividad de catalizador se ven afectados por la proporción de Mg/Ti/Hf de los precursores así como también la cantidad del compuesto de haluro de alquilaluminio (EASC) empleado en el proceso de halogenación. En particular, las proporciones elevadas de EASC/Hf dan como resultado un MWD amplio. En la misma proporción EASC/Hf, las proporciones elevadas de Hf del precursor de catalizador dan como resultado la producción de una resina con menor FI, lo que indica la formación de un polímero de peso molecular elevado. Por consiguiente, parece que el componente de hafnio es el responsable de la preparación del componente de peso molecular elevado del polímero.

10 Ejemplo 7

Preparación de Precursor C de Catalizador Secado por Pulverización (Proporción Molar Mg/Ti/Hf=5/1/1)

15 Se prepara una disolución que contiene 17,6 kg de etanol, 540,3 g de TiCl₃ (AcAc), 886 g de MgCl₂ anhidro, 592 g de HfCl₄ por medio de agitación de los componentes anteriores durante 3 horas. Se añade una sustancia de relleno de sílice pirógena (1880 g, Cabosil™ TS-610), y se seca la pulverización de suspensión en un dispositivo de secado por pulverización rotatorio a 15 kg/h de alimentación de la suspensión, temperatura de entrada 160 °C, temperatura de salida 106 °C. Análisis (mmol/g): 0,5 Ti, 2,3 Mg, 0,48 Hf, 6,62 Cl, 4,89 etanol/etóxido (Mg/Ti/Hf = 5/1/1). Se obtienen partículas esféricas que fluyen libremente de un tamaño medio de partícula de 22,5 micrómetros, distribución de tamaño de partícula (extensión) de 1,3. El área superficial BET es de 32,9 m²/g. El volumen de poro BET de punto individual es de 0,16 g/cc. La Figura 1 muestra una microfotografía de las partículas de precursor.

20 Se somete el precursor a cloración en aceite mineral a una proporción molar de Cl/OEt de 2. Por consiguiente, se someten a suspensión 12 g de precursor C en 40 g de aceite mineral, y se tratan a temperatura ambiente con tres partes de 10 g cada una de sesquicloruro de etil aluminio de 30 por ciento. Inicialmente la reacción es exotérmica. Se usa la suspensión resultante, opcionalmente sustituida con aceite mineral, directamente para la preparación de copolímeros de etileno/1-hexeno.

25 Se lava una alícuota de la suspensión varias veces con hexano, y se seca. El análisis de SEM indica que se mantiene la morfología esférica de las partículas de precursor. El área superficial BET de la composición de catalizador resultante es de 123 m²/g. El volumen de poro PET de punto individual es de 0,31 cm³/g.

30 Se repiten sustancialmente las condiciones de polimerización en suspensión de los ensayos 1-7, exceptuando que se mantiene la proporción de Al/Ti en el reactor en 10-25:1, y se usan 5 ml de comonomero de 1-hexeno. Los cocatalizadores empleados son trietil aluminio (TEAL), triisobutil aluminio (TIBAL) y tri-n-hexil aluminio (TNHAL). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Ensayo	Cocat.	Al/Ti	Proporción H ₂ /C ₂	Presión parcial de C ₂ , psi (kPa)	Prod. ¹	MI ²	FI ³	I ₂₁ /I ₂	Mw/Mn ⁴
8	TEAL	10	0,38	95 (660)	11.200	0,6	27	45	7,05
9	TIBAL	"	0,36	96 (660)	13.000	0,5	28	54	11,4

Ensayo	Cocat.	Al/Ti	Proporción H ₂ /C ₂	Presión parcial de C ₂ , psi (kPa)	Prod. ¹	MI ²	FI ³	I ₂₁ /I ₂	Mw/Mn ⁴
10	TNHAL	25	0,53	85 (590)	8.200	3,1	111	36	7,4
11	TIBAL	10	0	10 (70)	15.000	--	< ,3		--
12	TIBAL	"	0	30 (210)	15.500	--	< ,3	-	--
13	TEAL	20	2,1	100 (690)	4.500	28	840	30	9,0

¹ Productividad, g PE/g cat/h/690 kPa etileno

² Índice en masa fundida, dg/min, ASTM D-1238, condición E (2,1 kg)

³ Índice de flujo, dg/min, ASTM D-1238, condición F (21 kg)

⁴ Se emplea un material de Referencia Patrón 1496, disponible en National Institute of Standards and Technology, como patrón de calibración

Las densidades aparentes de la resina varían de 0,3-0,4 g/cc. Esencialmente, las partículas de polímero respican la forma y distribución de tamaño del precursor de catalizador. La Figura 2 muestra una microfotografía del polímero del ensayo 8.

5 Comparativo A

Se prepara un precursor de catalizador comparativo, sustancialmente idéntico al precursor C de catalizador del Ejemplo 7 pero carente de hafnio. La proporción molar de Mg/Ti/Hf es de 5/1/0. Se somete el precursor a halogenación sustancialmente de acuerdo con la técnica del Ejemplo 7, se recupera y se emplea para preparar los copolímeros de etileno/1-hexeno en condiciones análogas a las empleadas para los ensayos 1-13. El producto no contiene una cantidad mayor de fracción de peso molecular elevada, como queda evidenciado por la Figura 3, que es un gráfico de la distribución de peso molecular (DMWD) como función de log Mw para el polímero preparado de acuerdo con los ensayos 1-8, y comparativo A.

Ejemplo 8 y 9

Se emplea una composición de catalizador de acuerdo con el Ejemplo 7 en un proceso de polimerización de dos etapas para preparar un copolímero de etileno/1-hexeno sustancialmente como se describe en el documento US-A-5.405.901. La resina de dos etapas resultante tiene una distribución de peso molecular muy amplia en comparación con las resinas de etapa individual debido a la amplia diferencia de los pesos moleculares de los dos componentes. Se obtiene una productividad de catalizador excelente a un buen valor de densidad aparente y baja producción de finos de la resina. La siguiente tabla muestra las propiedades típicas de la resina.

Condiciones	Ejemplo 8			Ejemplo 9		
	1ª etapa	2ª etapa	producto	1ª etapa	2ª etapa	producto
Temperatura °C	75	100		80	100	
Presión parcial de C ₂ H ₄ (kPa)	345	725		341	725	
Proporción Molar de H ₂ /C ₂ H ₄	0,12	1,6		0,07	1,6	
Proporción Molar de Hexeno/etileno	0,04	0,0		0,04	0,0	
Velocidad de Producción (kg/hr)	9,9	9,3		14,7	7,3	
Peso del Lecho (kg)	58,0	44,0		57,7	44,1	

ES 2 478 299 T3

Condiciones	Ejemplo 8			Ejemplo 9		
	1ª etapa	2ª etapa	producto	1ª etapa	2ª etapa	producto
Tiempo de residencia (h)	5,8	2,3		3,9	2,0	
Índice de flujo, I21 (dg.min)	0,27		14,7	0,53		6,9
Índice en masa fundida, 12 (dg/min)			0,12			0,06
Proporción de Flujo en Masa Fundida (I21/I2)			151,8			102,6
Densidad (g/cm ³)	0,9266		0,95	0,9261		0,944
Titanio (ppmp)	5,6		2,4	3,3		1,8
Densidad aparente (kg/M)	381		436	327		386
D50 (mm)	0,7		0,8	0,8		0,8
Finos (porcentaje < malla metálica 120)	1,2		0,9	1,1		0,8
Fracción de composición (porcentaje)	42	58		54	46	

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de precursor de catalizador Ziegler-Natta que comprende el producto de reacción secado por pulverización de una disolución homogénea que comprende (a) un compuesto de magnesio, (b) un compuesto de titanio que no es de metaloceno, y (c) un compuesto de hafnio que no es de metaloceno, en el que la proporción molar de Mg/Ti/Hf es de $x/1/y$, en la que x es de 2 a 10 e y es desde mayor que 0 a 10, o en el que el compuesto de magnesio es dicloruro de magnesio, el compuesto de titanio es haluro de titanio y el compuesto de hafnio es haluro de hafnio.
- 10 2. Una composición de precursor de catalizador Ziegler-Natta de la reivindicación 1, en la que el compuesto de magnesio es dicloruro de magnesio, el compuesto de titanio es dicloruro de titanio y el compuesto de hafnio es haluro de hafnio.
3. La composición de precursor de la reivindicación 1 ó 2, en la que el compuesto de titanio es un compuesto de tricloruro de titanio y el compuesto de hafnio es tetracloruro de hafnio.
4. La composición de precursor de la reivindicación 2, en la que el haluro de titanio es $TiCl_3$ sometido a formación de complejos con $AlCl_3$.
- 15 5. La composición de precursor de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que adicionalmente comprende un material sólido finamente dispersado inerte que es una sustancia de relleno o un agente para conferir volumen.
6. La composición de precursor de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que la proporción molar de Mg/Ti/Hf es $x/1/y$, en la que x es un número de 2 a 10, e y es un número desde mayor que 0 hasta 10.
- 20 7. La composición de precursor de catalizador de la reivindicación 6, en la que x es un número de 3 a 5, e y es un número de 2 a 4.
8. La composición de precursor de catalizador de la reivindicación 5, en la que x es un número de 4 a 7, e y es un número de 0,2 a 1,2.
- 25 9. Un proceso para preparar una composición de precursor de Ziegler-Natta que comprende formar una disolución homogénea formada por un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio que no es de metaloceno y un compuesto de hafnio que no es de metaloceno en un diluyente principal, en el que la proporción molar de Mg/Ti/Hf es $x/1/y$, en la que x es de 2 a 10 e y es desde mayor que 0 hasta 10, o en el que el compuesto de magnesio es dicloruro de magnesio, el compuesto de titanio es haluro de titanio y el compuesto de hafnio es haluro de hafnio y secado por pulverización de la composición líquida para formar partículas sólidas de la composición de precursor.
- 30 10. El proceso de la reivindicación 9, en el que el diluyente principal comprende un compuesto orgánico que contiene una funcionalidad hidroxilo, una funcionalidad de éter o una mezcla de funcionalidad de hidroxilo y éter.
11. El proceso de la reivindicación 9 ó 10 en la que la composición de precursor es de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8.
- 35 12. Un proceso para preparar una composición de procatalizador para su uso en procesos de polimerización de Ziegler-Natta que comprende halogenar una composición de precursor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el agente de halogenación comprende un agente de halogenación de haluro de organoaluminio, un agente de halogenación de haluro de organoboro o una de sus mezclas.
- 40 14. Una composición de catalizador que comprende una mezcla sólida formada por medio de halogenación de:
- A1) un precursor de catalizador secado por pulverización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, con
- A2) un agente de halogenación que comprende un haluro de organoaluminio, y un haluro de organoboro, o una de sus mezclas.
- 45 15. Un proceso de polimerización de olefinas que comprende poner en contacto una o más olefinas C_{2-20} en condiciones de polimerización con una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 14 o preparada de acuerdo con el proceso de la reivindicación 12 o reivindicación 13 y un cocatalizador de activación de organoaluminio. .
16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15 en el que el co-catalizador es trietilaluminio.

Fig. 1

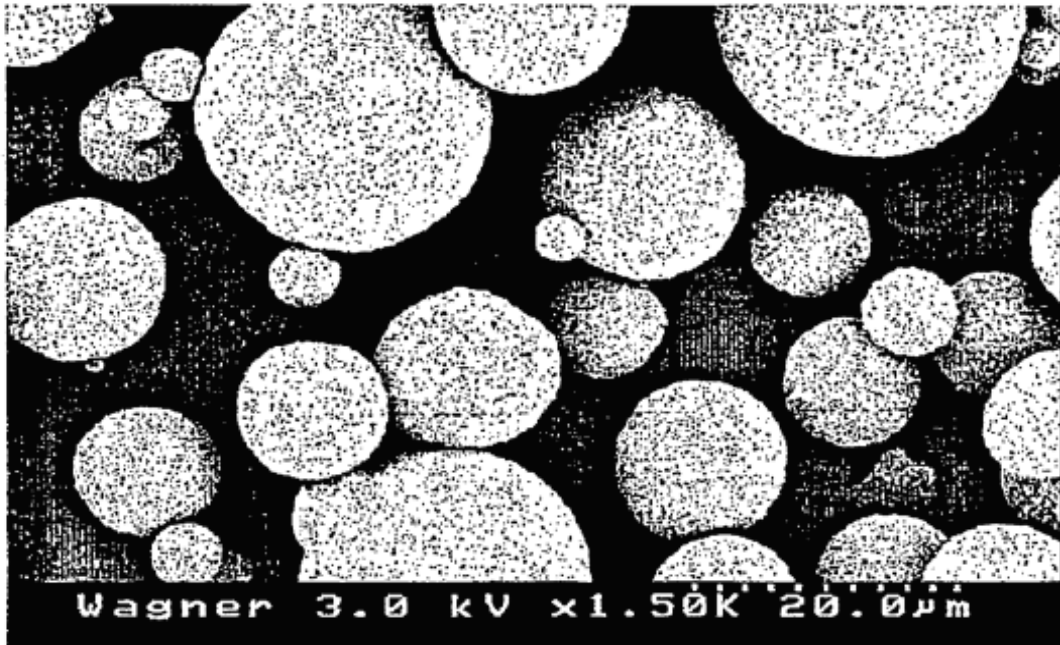
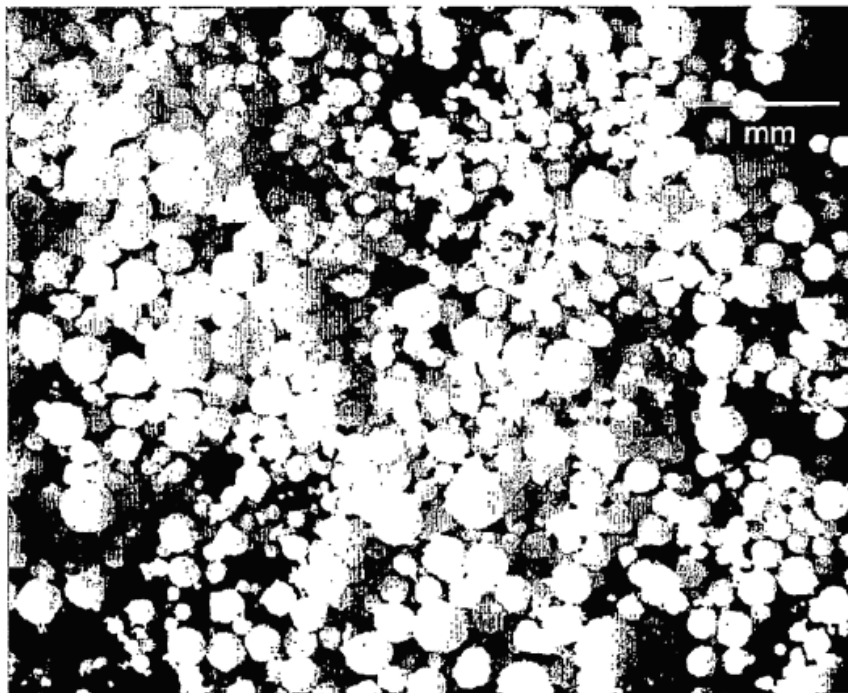


Fig. 2



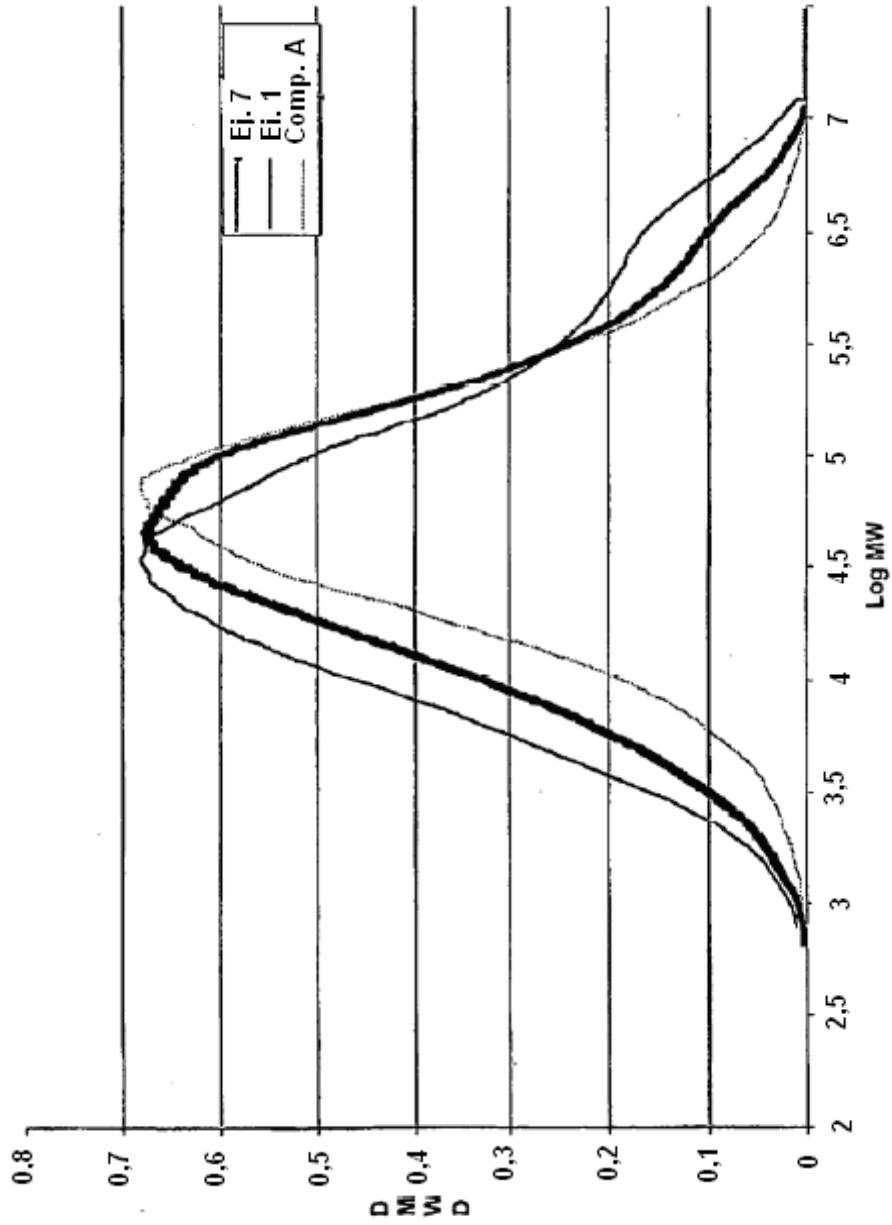


Fig. 3