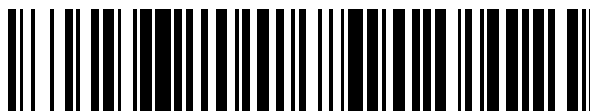


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 111**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 10/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2011 E 11715844 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2545086**

54 Título: **Procedimiento para producir catalizadores de tipo Ziegler-Natta**

30 Prioridad:

**13.04.2010 US 759515**

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

**16.02.2015**

73 Titular/es:

**UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS  
TECHNOLOGY LLC (100.0%)  
2020 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**JORGENSEN, ROBERT, JAMES y  
WAGNER, BURKHARD, E.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 529 111 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**

Procedimiento para producir catalizadores de tipo Ziegler-Natta

**Campo de la invención**

5 La presente invención concierne a composiciones de procatalizadores, procedimientos para hacer tales composiciones y a métodos para usar tales composiciones para producir polímeros mejorados. Más en particular, la invención se refiere a nuevas composiciones de procatalizadores de Ziegler-Natta que en combinación con un cocatalizador forman composiciones de catalizadores para uso en la polimerización de olefinas en procesos de formación de partículas, en particular en procesos en fase gas y de polimerización en suspensión, resultando resinas con propiedades de polímeros mejoradas.

**10 Antecedentes de la invención**

Las propiedades de polímeros granulares, polvo de polímeros recuperado de un reactor de polimerización, sustancialmente dependen de las propiedades de los catalizadores usados en su preparación. En particular, la elección de la forma, el tamaño, distribución de tamaños y otras propiedades morfológicas de los catalizadores sólidos es importante para asegurar la operatividad y el éxito comercial. Esto es particularmente importante en 15 polimerizaciones en fase gas y en suspensión. Una composición de catalizador de éxito debe estar basada en una partícula de procatalizador que tenga buenas propiedades mecánicas, incluidas resistencia al desgaste, a la abrasión y al desmoronamiento durante el proceso de polimerización, impartiendo buena densidad aparente y uniformidad al producto polímero resultante. Son igualmente importantes composiciones de procatalizador que producen tales productos polímeros con una eficiencia del catalizador alta.

20 El secado por atomización es una técnica bien conocida para preparar procatalizadores de polimerización Ziegler-Natta sólidos. En el secado por polimerización, se expulsan materiales disueltos y/o en suspensión que contienen gotitas a una cámara en condiciones de secado para eliminar un disolvente o diluyente que deja un residuo sólido. El tamaño y la forma de la partícula resultante están relacionadas con las características de las gotitas formadas en el proceso de atomización. Se puede influir sobre la reorganización estructural de la partícula mediante cambios 25 en el volumen y el tamaño de las gotitas. Dependiendo de las condiciones del proceso de secado por atomización se pueden obtener partículas grandes, pequeñas o agregadas. Las condiciones pueden producir partículas que sean uniformes en cuanto a la composición contenga huecos o poros. El uso de cargas inertes para la formación de partículas secadas por atomización puede coadyuvar al control de la forma y composición de las partículas resultantes.

30 Se ha dado cuenta de numerosos procatalizadores de polimerización de olefinas secados por atomización, que contienen magnesio y titanio, y de procesos de producción para prepararlos y utilizarlos, incluidos los de las patentes U.S. n<sup>os</sup>. 6.187.866, 5.567.665 y 5.290.745. Generalmente, tales composiciones se han producido en forma de partículas de procatalizador sólido sustancialmente esférico que tiene un tamaño de partícula de 1 a 100 35  $\mu\text{m}$ , dependiendo del uso final previsto. La porosidad y la fuerza cohesiva de las partículas se pueden ajustar usando cargas tales como sílice y aglutinantes tales como aditivos polímeros. Generalmente se desean partículas macizas más que partículas huecas debido a la mayor integridad estructural de las partículas resultantes.

El documento US 2004/228138 A1 da a conocer un método para producir poliolefina con un índice de fluidez en estado fundido diana y un caudal de fluidez en estado fundido diana.

El documento US 4.617.284 da cuenta de un componte de catalizador para polimerización de olefinas.

40 Los catalizadores de polimerización de olefinas secados por atomización conocidos se caracterizan por el uso de disolventes inflamables para disolver los componentes activos. Todos los procedimientos de secado por atomización comercialmente viables que utilizan disolventes inflamables son del tipo "de ciclo cerrado", en el que el disolvente utilizado se recupera para reutilización y se recicla el gas inerte usado en el proceso de secado por atomización. Generalmente, el disolvente recuperado se reutilizará en la preparación de material de alimentación 45 adicional, mejorando la eficiencia del proceso, así como evitando la necesidad de disponer de grandes cantidades de disolvente.

50 Si bien el uso de tal disolvente es correcto ambiental y fiscalmente, tal disolvente de reciclado puede presentar problemas con las impurezas presentes en la solución de alimentación. En general, cualquier componente volátil del material de alimentación será recuperado y acumulado en el disolvente reciclado. Así, impurezas tales como la acidez no causarán una corrosión potencial en la producción del material de alimentación, pero también serán captadas en el disolvente de reciclado, perjudicando potencialmente la operación de secado por atomización.

También una acumulación de impurezas puede perjudicar al producto final de catalizador secado por atomización.

Estos procatalizadores de polimerización secados por atomización pueden ser particularmente valiosos en operaciones de multirreactores, en los que están conectados en serie dos o más reactores para producir resinas con fracciones que tienen grandes diferencias del peso molecular y/o la densidad. Debido a estas grandes diferencias del peso molecular deseado, las condiciones de reacción en los reactores separados pueden ser también radicalmente diferentes. En particular, el (los) reactor(es) de bajo peso molecular generalmente tendrán concentraciones de hidrógeno altas; en algunos casos de 30 a 70% en moles del gas del reactor puede ser hidrógeno. Con estos niveles muy altos de hidrógeno y la presencia de cocatalizadores de alquil-aluminio, incluso cantidades muy pequeñas de impurezas tales como Fe, Ni o Cr que están presentes en una forma que puede convertirse de óxidos o haluros a un estado de valor cero darán por resultado la formación de catalizadores de hidrogenación que convierten en etano, en particular, monómero de etileno. Incluso estas pequeñas cantidades de corrosión que se presentan en la etapa de secado por atomización pueden tener un impacto negativo significativo en la totalidad del proceso.

Adicionalmente, la generación de etano a partir de etileno es tanto un desperdicio de monómero (monómero que no se incorpora al polímero deseado) y que da por resultado la acumulación de un inerte en el reactor de bajo peso molecular (esto es, etano) que posteriormente limita la cantidad de monómero en el reactor, impactando así negativamente sobre la actividad catalítica. La actividad catalítica reducida también conducirá a partículas de un tamaño menor y a niveles adicionales de partículas finas.

A pesar de los avances de la técnica, sigue habiendo necesidad de mejores propiedades de comportamiento. En particular son particularmente importantes composiciones de procatalizadores que pueden producir resinas con propiedades de los polímeros mejoradas. Además hay necesidad de composiciones de procatalizadores con una resistencia al desmoronamiento mejorada y, por ello, a una reducida generación de finos del polímero.

Los finos de polímeros son indeseables debido a su acumulación en los dispositivos de polimerización, causando por ello problemas en el control del nivel del lecho y el gas del ciclo, lo que conduce a fallos en el equipo, una operatividad alterada y a eficiencia reducida. Unos niveles altos de fino también pueden causar problemas en la manipulación corriente abajo del polímero una vez que sale del sistema de polimerización. Los finos pueden causar un deslizamiento malo en los cajones de purga, filtros tapón de los cajones y presentan problemas de seguridad. Tales problemas hacen que la eliminación o reducción de finos de los polímeros sea importante en operaciones comerciales, especialmente en procesos de polimerización en fase gas.

Así, es preferible tener sistemas de catalizador que producen propiedades de los polímeros mejoradas, pueden secarse por atomización con éxito para producir las partículas de procatalizador y producir partículas de catalizador mecánicamente resistentes y sólidas, que resistan la fragmentación y la generación de finos,

En un sistema múltiple de reactores en serie, en el que la composición de los polímeros producidos en los reactores separados es ampliamente variable, la presencia de finos de polímeros es particularmente perjudicial para un funcionamiento continuo y uniforme. Esto es debido a la importancia de un control preciso del nivel del lecho, dado que las propiedades del producto del polímero final están fuertemente influenciadas por la cantidad relativa del polímero producido en cada reactor. Si no se conocen exactamente los pesos del lecho, es difícil controlar adecuadamente las propiedades del producto final.

Respecto a la preparación de polietileno y otros copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, se prefiere producir polímero en reactores separados con diferencias grandes del peso molecular y diferencias relativamente grandes del peso molecular en comonómero incorporado. Para producir polímeros finales con las mejores propiedades físicas se prefiere que uno de los reactores produzca un polímero con alto peso molecular e incorporar una mayoría de cualquier comonómero presente. En el segundo reactor se forma una porción de bajo peso molecular del polímero, que también puede tener incorporado comonómero, pero normalmente en una cantidad inferior a la incorporada en la porción de alto peso molecular. En algunos casos, la porción de bajo peso molecular del polímero es un homopolímero.

Dependiendo del orden de producción de los diferentes polímeros en el sistema múltiple de reactores, (esto es, primeramente producción de polímero de alto peso molecular y en segundo lugar producción del polímero de bajo peso molecular, o inversamente), los finos de catalizadores conocidos tenderán a tener propiedades significativamente diferentes a las del grueso de los granulos de polímero. Se cree que esto es debido al hecho de que los finos también tienen tendencia a ser las partículas más jóvenes del reactor y por ello no han alcanzado las propiedades del producto final antes de pasar al segundo reactor en serie. Tal diferencia en las propiedades del polímero a granel conduce a compromisos al componer el polímero en pelets para uso final.

En particular con catalizadores conocidos, los finos normalmente tienen un peso molecular o una composición del

ramificado significativamente diferente al del polímero a granel. Aunque las partículas del material a granel y los finos fundirán a aproximadamente la misma temperatura, se desecha la mezcla a no ser que los productos tengan una temperatura isoviscosa similar (esto es, la temperatura a la que la viscosidad en estado fundido de los dos productos es esencialmente la misma). Los finos de polímero, que tienden a tener pesos moleculares y una temperatura isoviscosa significativamente diferentes de las del polímero a granel, no se mezclan homogéneamente con facilidad con el polímero a granel, sino que forman regiones segregadas en el pelet de polímero resultante y pueden conducir a geles o a otros defectos en películas sopladas y otros artículos extruídos hechos a partir de los mismos.

Así, preferiblemente se evita la generación de finos de polímeros, en especial para procedimientos de polimerización de olefinas en fase gas y, en particular, para sistemas en etapas o de reactores en serie en los que el control de la composición del polímero se hace mediante control de la cantidad relativa de polímero producido en los múltiples reactores.

Consecuentemente, hay necesidad de minimizar finos de polímero en un procedimiento de polimerización de olefinas. También es deseable producir polímeros con propiedades mejoradas, en particular de distribuciones más anchas del peso molecular que son adecuadas para procesos de moldeo por soplado y otros.

### Sumario de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para producir un precursor de catalizador del tipo Ziegler-Natta, que comprende poner en contacto un compuesto metálico, siendo el metal zirconio o hafnio, o ambos, con uno o varios compuestos de titanio seleccionados entre el grupo  $TiCl_3$  (activado con Al o reducido con H) y  $Ti(OR)_4$ , en el que R es etilo, isopropilo o n-butilo, en presencia de una solución de un alcohol que comprende como mínimo un alcohol  $C_{2-4}$  y como mínimo un compuesto de  $MgCl_2$  y de magnesio que forma  $MgCl_2$  en presencia de la solución de alcohol formando una solución de precursor de catalizador, siendo la solución de precursor de catalizador de acidez neutra.

Un aspecto de la invención proporciona un procedimiento para preparar un precursor de catalizador del tipo Ziegler-Natta que comprende poner en contacto un metal del Grupo 4 con uno o varios compuestos de titanio seleccionados entre el grupo de  $TiCl_3$  (activado con Al u obtenido de  $TiCl_4$  reducido con H) ( $TiCl_3(AlCl_3)_{0,33}$  es  $TiCl_3$  activado con Al), y  $Ti(OR)_4$ , en el que R es etilo, isopropilo o n-butilo en presencia de una solución de un alcohol que comprende como mínimo un alcohol  $C_{2-4}$  y como mínimo un compuesto de  $MgCl_2$  y de magnesio que forman  $MgCl_2$  en presencia de la solución de alcohol formando una solución de precursor de catalizador. En ciertas realizaciones, la solución de alcohol comprende etilcarbonato de magnesio, etóxido de magnesio o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones del procedimiento inventivo, el compuesto de metal de transición comprende  $HfCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $Hf(OR)_xCl_y$ ,  $Zr(OR)_xCl_y$ , siendo  $x+y=4$ , o una combinación de los mismos.

La solución de precursor es de acidez neutra.

En otro aspecto del procedimiento inventivo, a la solución de precursor de catalizador se añade una cantidad efectiva de cómo mínimo una carga para formar un material de secado por atomización.

En otro aspecto del procedimiento inventivo, a la solución de precursor de la invención se añade una cantidad efectiva de una combinación, o cualquier combinación, de: (i) agentes que hacen masa, y (ii) un diluyente seleccionado entre siloxanos, polialquilenglicoles, derivados alquil  $C_{1-4}$  o fenil éter o diéter de polialquilenglicoles o éteres corona.

En otro aspecto de la invención, el procedimiento comprende además el secado por atomización del suministro de secado por atomización para obtener una composición de precursor que comprende  $Mg_xTiH_fZr_z$ , en el 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  $>0$ . En realizaciones alternativas, x es de 3 a 10, y es de 0 a 2 y z es de 0 a 2. En ciertas realizaciones del procedimiento inventivo, el material de alimentación de secado por atomización es de pH neutro.

Otro aspecto de la invención proporciona la composición de precursor obtenida por secado por atomización del material de alimentación producido por el procedimiento inventivo. En algunas realizaciones, la composición de precursor comprende partículas de forma sustancialmente esférica que tienen un tamaño medio (D50) de 10 a 70 micrómetros.

En otro aspecto de la invención se proporciona un procedimiento para producir un procatalizador de tipo Ziegler-Natta, procedimiento que comprende halogenar la composición de precursor producida por el procedimiento inventivo.

Otro aspecto de la invención proporciona un precursor de catalizador de tipo Ziegler-Natta preparado de acuerdo

con el procedimiento inventivo.

También se describe el producto de reacción de la polimerización de como mínimo un monómero, en la fase gas, en presencia de (A) de como mínimo un precursor de catalizador producido por contacto de un compuesto de un metal del Grupo 4 con uno o varios compuestos seleccionados entre el grupo de  $TiCl_3$  (activado con Al o reducido con hidrógeno) y  $Ti(OR)_4$ , en el que R es etilo, isopropilo o n-butilo en presencia de una solución de un alcohol que comprende como mínimo un alcohol  $C_{2-4}$  y como mínimo un compuesto de  $MgCl_2$  y compuestos de magnesio que forman  $MgCl_2$  en presencia de la solución de alcohol formando la solución de precursor de catalizador en partículas sólidas y halogenando seguidamente las partículas sólidas; y (B) como mínimo un cocatalizador.

**Descripción detallada de realizaciones de la invención**

Los términos “cocatalizador” y “composición de catalizador” tal como se usan aquí se refieren a compuestos de metales de transición, o mezclas de los mismos, que son útiles para catalizar la polimerización de monómeros de adición polimerizables, generalmente en combinación con uno o varios compuestos cocatalizadores o activantes. Los catalizadores preferidos son mezclas o complejos de compuestos de metales de transición no metalocenos y compuestos de magnesio, tales como compuestos de cloruro de magnesio, alternativamente denominados catalizadores Ziegler-Natta o catalizadores de tipo Ziegler-Natta.

El término “procatalizador”, tal como se usa aquí, significa una composición de catalizador preparada para ser inyectada o suministrada a un reactor de polimerización y que activa un catalizador de polimerización activo dentro de un reactor de polimerización por un componente adicional, un cocatalizador tal como un cocatalizador alquil-aluminio.

Los términos “precursor” y “precursor de catalizador”, tal como se usan aquí, significan una porción de una composición de catalizador que contiene los metales de transición que se somete a una etapa de reacción adicional para su conversión en un procatalizador.

En un aspecto, la invención comprende partículas de forma sustancialmente esférica de un precursor que contiene haluro de magnesio, partículas que tienen un tamaño medio (D50) de 10 a 70  $\mu m$ , de 15 a 50  $\mu m$  o de 20 a 35  $\mu m$ , producidas mediante secado por atomización a partir de un material de alimentación de acidez nominalmente neutra.

En otro aspecto, la invención proporciona un método para producir la composición de precursor inventiva, que comprende: (a) proporcionar una composición líquida que comprende (i) un compuesto de magnesio o haluro de magnesio que se convierte en haluro de magnesio por halogenación, (ii) un disolvente o diluyente alcohólico, (iii) como mínimo dos compuestos de metal de transición, metales de transición que se seleccionan entre metales de los Grupos 3-10 de la Tabla Periódica de los Elementos, metales de transición de los que uno es titanio y el otro es hafnio, o ambos, (iv) opcionalmente una carga, en el que la acidez de la composición líquida se ajusta a sustancialmente neutralidad por ajuste de la composición del compuesto de titanio o el compuesto de magnesio que es convertible en cloruro de magnesio; (b) secar por atomización la composición en una secadora por atomización de ciclo cerrado formando una partícula secada por atomización; y (c) recoger las partículas sólidas resultantes, que son el polvo de precursor. Entre los compuestos de magnesio representativos que se convierten en  $MgCl_2$  en presencia de la solución de alcohol figuran alcóxidos de magnesio y alquilcarbonatos de magnesio.

En otro aspecto, la invención proporciona un método para producir la composición de precursor inventiva que esencialmente consiste en: proporcionar una composición líquida que comprende (a) proporcionar una composición líquida que comprende (i) un compuesto haluro de magnesio o un compuesto de magnesio que se pueden convertir por halogenación en haluro de magnesio, (ii) un disolvente o diluyente alcohólico, (iii) como mínimo dos compuestos de metal de transición, metales de transición que se seleccionan entre metales de los Grupos 3-10 de la Tabla Periódica de los Elementos, metales de transición de los que uno es titanio y el otro es hafnio, o ambos, (iv) opcionalmente una carga, en el que la acidez de la composición líquida se ajusta a sustancialmente neutralidad por ajuste de la composición del compuesto de titanio o el compuesto de magnesio que es convertible en cloruro de magnesio; (b) secar por atomización la composición en una secadora por atomización de ciclo cerrado formando una partícula secada por atomización; y (c) recoger las partículas sólidas resultantes, que son el polvo de precursor.

En otra realización más, la invención comprende además un procedimiento de halogenación del polvo de precursor formando el procatalizador inventivo.

Además se describe que la composición de procatalizador produce resinas cuyo peso molecular tiene una distribución inherentemente ancha y cuya partícula granular resultante de la polimerización en un sistema de reacción en fase gas o suspensión son sustancialmente uniformes, en cuanto a propiedades del polímero, en

función del tamaño de la partícula granular de polímero.

En otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para producir la composición de precursor inventiva que esencialmente consiste en: (a) proporcionar una composición líquida que esencialmente consiste en: (i) un compuesto haluro de magnesio o un compuesto de magnesio que se pueden convertir por halogenación en haluro de magnesio, (ii) un disolvente o diluyente alcohólico, (iii) como mínimo dos compuestos de metal de transición, metales de transición que se seleccionan entre metales de los Grupos 3-10 de la Tabla Periódica de los Elementos, metales de transición de los que uno es titanio y el otro es hafnio, o ambos, (iv) opcionalmente una carga, en el que la acidez de la composición líquida se ajusta a sustancialmente a neutralidad por ajuste de la composición del compuesto de titanio o el compuesto de magnesio que es convertible en cloruro de magnesio; (b) secar por atomización la composición en una secadora por atomización de ciclo cerrado formando una partícula secada por atomización; y (c) recoger las partículas sólidas resultantes, que son el polvo de precursor.

Una realización de la invención proporciona un catalizador mejorado producido usando el procatalizador mejorado de más alta resistencia mecánica que da por resultado una producción más baja de finos mientras que a la vez tiene una eficiencia y una respuesta a la polimerización buenas.

Otra realización de la invención proporciona un procedimiento de fabricación del catalizador inventivo que reduce la corrosión en la preparación del catalizador.

Se describe además un método para producir partículas de resina que tienen una distribución estrecha de la composición de manera que son adecuadas para aplicaciones de uso final en ausencia de homogeneización por fusión, esto es, como resinas granulares utilizadas por el fabricante del uso final.

Además se describe un procedimiento para producir un polímero, que comprende poner en contacto al menos un monómero de olefina con el procatalizador inventivo o con un procatalizador hecho por el procedimiento inventivo, y un cocatalizador y opcionalmente un coayuvante de continuidad en condiciones de polimerización de olefinas formando un producto de polímero.

En otra realización más, las partículas de procatalizador secadas por atomización se combinan con un cocatalizador formando la composición de catalizador activa. La activación se puede hacer antes de, o simultáneamente al contacto, o después del contacto con el monómero o los monómeros a polimerizar.

En otra realización, el procatalizador inventivo se activa total o parcialmente fuera de reactor de polimerización poniendo en contacto el procatalizador con una porción del cocatalizador en un hidrocarburo líquido inerte como se describe en las patentes U.S. n.º. 6.187.866 y n.º. 6.617.405. Después de poner en contacto la composición de procatalizador con el cocatalizador, se puede eliminar por secado el disolvente hidrocarburo o, preferiblemente, la composición de catalizador se puede suministrar directamente al reactor de polimerización, en el que se completa la activación con cantidades adicionales del mismo cocatalizador o de uno diferente.

Más específicamente, en ciertas realizaciones, las composiciones de precursores de catalizador inventivas se preparan por secado por atomización de una solución que comprende compuesto de magnesio y la mezcla de compuestos de metal del Grupo 4 en un diluyente principal, especialmente un diluyente que comprende uno o varios alcoholes C<sub>2-6</sub>, y halogenación posterior, lo que da por resultado partículas sólidas. Los haluros metálicos preferidos son una mezcla de tricloruro de titanio (que si desea puede estar complejado con AlCl<sub>3</sub>), tetracloruro de zirconio y tetracloruro de hafnio.

Entre lo compuestos útiles en realizaciones de la invención figuran compuestos que se pueden halogenar obteniéndose los respectivos cloruros, incluidos etilcarbonato de magnesio, etóxido de magnesio, Hf(OR)<sub>(4-x)</sub>Cl<sub>x</sub>, en el que x es de 2 a 4 y R es metilo, etilo, isopropilo, isobutilo o butilo, Ti(OR)<sub>(4-y)</sub>Cl<sub>y</sub>, en el que y es de 2 a 4 y R es metilo, etilo, isopropilo, isobutilo o butilo, Ti(R<sub>1</sub>)<sub>(4-y)</sub>R<sub>2</sub><sup>y</sup>, en el que y es de 0 a 2, y R<sub>1</sub> es un ligando quelatante tal como 2,4-pentanodianoato y R<sub>2</sub> es Cl o OR según se ha descrito antes y titanio+3 cloruro, en forma de aluminio activado o en forma reducida con hidrógeno; Zr(OR)<sub>(4-z)</sub>Cl<sub>z</sub>, siendo z de 2 a 4 y R metilo, etilo, isopropilo, isobutilo o butilo.

Entre los agentes de halogenación útiles en realizaciones de la invención figuran haluros organometálicos, especialmente sesquicloruros de alquilaluminio tales como sesquicloruro de etilaluminio, Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, y sesquicloruro de isobutilaluminio, Al<sub>2</sub>(iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>.

Realizaciones de la invención proporcionan catalizadores que producen polímeros con fracciones de alto peso molecular, mayor que 10<sup>6</sup> g/mol y particularmente > 10<sup>7</sup> g/mol.

En algunas realizaciones, los catalizadores tienen una velocidad de decaimiento relativamente baja, esto es, una

constante de desactivación de primer orden ( $K_d$ ) de menos de  $0,8 \text{ h}^{-1}$  y, muy preferiblemente, inferior a  $0,4 \text{ h}^{-1}$ .

Otras realizaciones de la invención proporcionan catalizadores con un intervalo de distribución del tamaño de partículas "(D90-D10)/D50", inferior o igual a 2.

5 Aún otras realizaciones de la invención proporcionan catalizadores que producen resinas con una densidad a granel asentada alta y bajos niveles de finos.

10 En algunas realizaciones de la invención, los catalizadores producidos por los precursores inventivos son también muy activos a bajos niveles del cocatalizador añadido, con una actividad de polimerización excelente que se presenta con relaciones molares Al/Ti (por vía de alimentación de cocatalizador) en el reactor de menos de 25/1, tan baja como de 17/1, y tan baja como de 10/1, aunque se pueden usar cantidades más altas. Cuando se usan e sistemas de múltiples reactores, los catalizadores producidos a partir de precursores y métodos inventivos pueden retener una actividad de polimerización total en los reactores subsiguientes, incluso en ausencia de suministro adicional de cocatalizador.

15 En algunas realizaciones, la composición de precursor de catalizador se prepara por disolución de un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio, un compuesto de hafnio y/o un compuesto de zirconio en un disolvente alcohólico, en presencia de un agente de carga/que hace masa.

20 Los compuestos de metal de transición pueden ser haluros, alcóxidos, mezclas de alcóxidos/2,4 pentadionatos, y mezclas de los mencionados. Preferiblemente, los compuestos de metal de transición tienen una buena solubilidad en disolventes alcohólicos. En realizaciones específicas se usan compuestos de titanio que incluyen  $\text{TiCl}_3$  (activado con Al o reducido con hidrógeno) y  $\text{Ti}(2,4 \text{ pentadionato})_2(\text{OR})_2$ , en el que R es etilo, isopropilo, n-propilo o n-butilo. En otras realizaciones, como cloruros o alcóxido-cloruros mixtos se usan compuestos de zirconio o hafnio, incluidos, por ejemplo, etóxido, propóxido y butóxido. En ciertas realizaciones, entre los compuestos de magnesio usados figuran  $\text{MgCl}_2$ , etilcarbonato de magnesio y mezclas de los mismos.

25 En las realizaciones de la invención se usan como disolvente alcoholes, incluido alcoholes que tienen dos o más átomos de carbono, por ejemplo etanol, propanol, isopropanol y butanol. En ciertas realizaciones se usan alcoholes  $\text{C}_{2-4}$  y en realizaciones específicas se usan como disolvente etanol y n-butanol.

Las composiciones de precursor pueden incluir además: (a) una o varias cargas o agentes que hacen masa; (b) uno o varios diluyentes secundarios seleccionados entre el grupo consistente en siloxanos, polialquilenglicoles, derivados alquilo  $\text{C}_{1-4}$  o fenil éter o dieter de polialquilenglicoles y éteres corona; o (c) cualquier combinación de los mismos.

30 Como carga o agente que hace masa se puede usar para las composiciones de precursor cualquier material sólido finamente dispersado que sea inerte frente a los otros componentes del sistema de catalizador y la posterior reacción de polimerización. Deseablemente, la carga proporciona masa y resistencia mecánica a las partículas sólidas secadas por atomización resultantes, para impedir la desintegración de partículas después de su formación, secado y posterior conversión de precursor a procatalizador. En las realizaciones de la invención se pueden usar cargas orgánicas e inorgánicas, incluidas, por ejemplo, sílice (en especial sílice ahumada), nitruro de boro, dióxido de titanio, óxido de zinc, poliestireno y carbonato cálcico. Preferiblemente la carga está exenta de agua absorbida y es deseable modificar su superficie para eliminar de la carga los hidroxilos reactivos u otros grupos funcionales.

35 La carga no se utiliza para proporcionar un soporte inerte para depósito de la composición de catalizador. Consecuentemente, no son esenciales o no se desean materiales de carga de alta superficie específica. Idealmente, la carga debe tener una superficie específica inferior a  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente inferior a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Las cargas adecuadas deben tener un tamaño medio de partícula (D50) no mayor que  $10 \mu\text{m}$  y preferiblemente menor que  $1 \mu\text{m}$ . Preferiblemente se emplea suficiente carga suficiente para producir una suspensión adecuada para secado por atomización, esto es, una mezcla que incluye un diluyente primario que es líquido en condiciones atmosféricas normales pero que se volatiliza fácilmente a presión reducida o a elevadas temperaturas. En algunas realizaciones, la suspensión contiene la carga en una cantidad de 0 a 15% en peso, en otras realizaciones de 2,5% a 10% en peso. Después del secado por atomización, las gotitas resultantes producen partículas de catalizador discretas después de la evaporación del diluyente primario. En algunas realizaciones, la cantidad de carga presente en las partículas de catalizador resultantes es de 0 a 50 por ciento o, alternativamente, de 0 a 30 por ciento en relación al peso de la composición total. Las partículas de catalizador secadas por atomización producidas de esta manera tienen un tamaño de partícula (D50) de 5 a  $200 \mu\text{m}$  en algunas realizaciones, de 7 a  $75 \mu\text{m}$  en algunas realizaciones, o de 10 a  $30 \mu\text{m}$  en otras realizaciones más.

**Preparación de la composición de precursor**

En algunas realizaciones de la invención, la composición de precursor, en forma de una solución, se prepara disolviendo uno o varios haluros de los metales, esto es,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{HfCl}_4$  y/o  $\text{ZrCl}_4$  en un disolvente alcohol. En otras realizaciones, la solución de precursor se prepara usando  $\text{Hf}(\text{OR})_4$  y/o  $\text{Zr}(\text{OR})_4$ .

5 En la realización en la que se utiliza  $\text{HfCl}_4$  y/o  $\text{ZrCl}_4$  como fuentes del metal de transición adicional se cree, sin que se esté condicionado por una teoría particular, que tiene lugar la siguiente reacción:  $\text{HfCl}_4$  o  $\text{ZrCl}_4 + 2 \text{ROH} \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{HfCl}_2(\text{OR})_2$  y/o  $\text{ZrCl}_2(\text{OR})_2$ . Se cree que la reacción produce sólo dos moles de HCl por mol de metal de transición debido a impedimento estérico y a las bajas temperaturas usadas en la preparación de la solución de precursor.

10 Está disuelto además en el disolvente alcohol un compuesto de titanio seleccionado entre  $\text{TiCl}_3(\text{AlCl}_3)_{0,33}$ ,  $\text{TiCl}_3$  (obtenido por reducción con hidrógeno de  $\text{TiCl}_4$ ) si está presente el haluro, y el compuesto  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  en el que R es etilo, isopropilo o butilo.

15 En algunas realizaciones se usa  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ . En tales casos, sin que se desee estar condicionado por teoría alguna, se cree que tiene lugar la reacción siguiente;  $\text{Ti}(\text{OR})_4 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{Ti}(\text{OR})_2\text{Cl}_2 + 2 \text{ROH}$ , permitiendo que el compuesto de titanio actúe como secuestrador de la acidez. Esto es, un mol de titanio neutralizaría la acidez de un mol de tetracloruro de Hf o Zr.

Además, disuelto en el disolvente alcohol hay un compuesto de magnesio. En algunas realizaciones se utilizan uno o varios compuestos  $\text{Mg}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  y otro alcóxidos inferiores de magnesio. En algunos casos y sin que ello suponga la asunción de teoría alguna, se cree que puede producirse la reacción siguiente:

20  $\text{Mg}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , lo que permite que, cuando se usa, el  $\text{Mg}(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  actúe como secuestrador de acidez a la vez que se produce un componente del catalizador, esto es,  $\text{MgCl}_2$ .

**Secado por atomización**

25 El secado por atomización se puede producir por un procedimiento de secado por atomización conocido en la técnica. La adición de agentes de formación de masa o cargas a la composición de precursor mientras que se mezcla forma una suspensión. En tal caso, la suspensión que comprende la solución de alcohol de los compuestos metálicos más cualesquier agentes para hacer masa o cargas se denomina material de alimentación.

30 Un ejemplo de procedimiento de secado por atomización adecuado comprende atomizar la composición de catalizador, opcionalmente con calentamiento, y secar las gotitas resultantes. La atomización se realiza mediante cualquier dispositivo de atomización adecuado formando gotitas discretas que después de secado forman partículas esféricas o casi esféricas. La atomización se realiza preferiblemente haciendo pasar el material de alimentación a través del dispositivo de atomización junto con un gas de secado inerte, esto es, un gas que es no reactivo en las condiciones empleadas durante la atomización y coadyuva a la eliminación de componentes volátiles. Para efectuar la atomización se puede emplear una boquilla de atomización o un disco centrífugo de alta velocidad, creando una proyección o dispersión de gotitas de la mezcla. El caudal volumétrico de gas de secado excede considerablemente del caudal volumétrico de la suspensión para efectuar la atomización del material de alimentación y/o la evaporación del medio líquido. Usualmente, el gas de secado se calienta a una temperatura de hasta aproximadamente 250°C para facilitar el secado del material de alimentación; sin embargo, si el caudal volumétrico del gas de secado se mantiene a un nivel muy alto, es posible emplear temperaturas más bajas. Se pueden usar presiones de 700 Pa a 1,4 MPa.

40 Alternativamente, para formar partículas sólidas se puede emplear una presión reducida en la sección de recuperación de la atomización de la secadora. Se da cuenta de algunos ejemplos de procedimientos de secado por atomización en las patentes U.S. n<sup>os</sup>. 5.290.745, 5.652.314, 4.376.062, 4.728.705, 5.604.172, 5.306.350, 4.638.029, 5.716.558 y la publicación de patente U.S. n<sup>o</sup>. 20070060725.

45 En esas realizaciones de la invención en que se utiliza un sistema de ciclo cerrado para el proceso de secado por atomización, se puede reciclar el gas de secado y recuperar por refrigeración el disolvente alcohol. Luego se puede volver a calentar el gas de secado para ulterior secado del material de alimentación.

50 En un típico sistema de secado por atomización de ciclo cerrado, el disolvente recuperado contendrá cualesquiera impurezas de bajo punto de ebullición que están en el precursor. Si se utiliza un sistema de recogida de sólidos ciclónico, el disolvente recuperado contendrá también cualesquiera partículas que tienen un diámetro de corte inferior al que capturará el ciclón, esto es, las partículas más finas, que luego se disolverán nuevamente en el disolvente recuperado. Típicamente, un sistema de secado por atomización que utiliza un saco para la recogida de



sólidos recuperará el disolvente así como cualesquiera impurezas de bajo punto de ebullición.

El disolvente recuperado, esto es, alcohol, se usará luego en la producción de material de alimentación adicional, minimizándose así los desechos. A causa de que se reutiliza el disolvente alcohol, preferiblemente se minimiza la cantidad de impurezas en el alcohol recuperado.

5 En algunas realizaciones de la invención se utiliza un atomizador rotatorio para el secado por atomización del material de alimentación, en el que se produce la atomización a medida que se introduce el material de alimentación en la rueda rotatoria. La rueda se monta en el extremo de un husillo que es cónico para facilitar su centrado, la fijación y la separación. Se usa un dispositivo de bloqueo para fijar la rueda al husillo, con una holgura adecuada entre el distribuidor y la rueda. El uso de un distribuidor de la alimentación es necesaria a velocidades  
10 altas del atomizador para minimizar la vibración y podría causar la entrada del material de alimentación en solo una porción de la rueda.

La velocidad rotatoria de la rueda influye sobre la atomización. Las velocidades periféricas típicas son de 100 a 200 m/s y los atomizadores comerciales operan a velocidades rotarias de 6000 a 35000 rpm. El material de alimentación entra en la rueda y sale a través de vanos o boquillas de la rueda, generando chorros de líquido que se desmenuzan en gotitas. Generalmente se usan atomizadores rotatorios para materiales de alimentación en  
15 suspensión y generalmente proporcionan una distribución del tamaño de partículas más estrecha que las boquillas de presión.

Ajustando la velocidad de la rueda de atomización y el tamaño de los orificios del atomizador empleados durante el secado por atomización, es posible obtener partículas que tienen el tamaño medio de partícula deseado, por ejemplo, entre 5 y 200  $\mu\text{m}$ . Ajustando la composición del material de alimentación al atomizador se influye sobre la solidez de las partículas de catalizador (esto es, el volumen de huecos internos), lo que afectará también a la densidad aparente final del polímero. Un control apropiado de las condiciones de atomización y la composición del material de alimentación da por resultado que las partículas de precursor de catalizador tengan distribuciones del tamaño estrechas, bajos valores de diferencias de tamaño y que las resinas producidas sean de alta densidad  
20 aparente. La muy alta velocidad de rotación hace que la corrosión y la corrosividad del material de alimentación sean problemáticas. El agrietamiento o la fractura de la rueda del atomizador pueden suponer un daño catastrófico, con lanzamiento de fragmentos a alta velocidad, ocasionalmente por la cámara de secado causando lesiones personales. Así, en algunas realizaciones se minimiza la acidez del material de alimentación.

#### Condiciones de secado

30 Las condiciones de secado se ajustan para producir un polvo de precursor seco, que se desliza libremente. La temperatura de salida de la secadora por atomización (la temperatura del gas de secado cuando sale de la secadora) es el control principal de la eliminación de disolvente de la composición de precursor. La temperatura de entrada se ajusta para case la temperatura de salida deseada usando el caudal de alimentación real del material de alimentación de la composición de precursor. En la práctica se definen una temperatura de salida y el caudal de  
35 alimentación deseados y se ajusta la temperatura de entrada a la secadora como sea necesario.

El intervalo de temperaturas de entrada típico es de 250 a 100°C dependiendo del caudal del gas de secado y el caudal del material de alimentación y el punto de ebullición del alcohol disolvente. Las temperaturas de salida típicas varían de 135 a 100°C y se ajustan para controlar el nivel de disolvente residual en las partículas de material de alimentación así como la pegajosidad de las partículas.

#### 40 Composición del precursor

La composición de precursor inventiva tiene la fórmula  $\text{Mg}_x\text{TiHf}_y\text{Zr}_z$ , 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  $y + z$  es siempre  $>2$  y se obtendrá a partir de una solución de material de alimentación de acidez esencialmente neutra. En ciertas realizaciones, x es de entre 3 y 10, y es de entre 0 y 2 y z es de entre 0 y 2.

45 Una vez formado, el precursor de catalizador se halogena, preferiblemente con un cloruro de alquilaluminio ( $\text{AlR}_{3-x}\text{Cl}_x$  en el que x es de 1 a 2) o cloruro de boro (esto es,  $\text{RBCl}_2$  o  $\text{BCl}_3$ ). El tiempo, la temperatura y la concentración de agente de halogenación pueden afectar a las respuestas de catalizador últimas y a la productividad. El producto precursor resultante después de la halogenación puede lavarse, en algunos casos, para eliminar productos de reacción o, en otras realizaciones, usarse directamente sin lavar. En las realizaciones en las que el compuesto de  
50 titanio utilizado en el material de alimentación del precursor tiene un estado de valencia superior a 3, se usa un agente de alimentación alquilaluminio.

Una vez formado, el precursor de catalizador está en forma de partículas esencialmente esféricas, muy

preferiblemente con una distribución de tamaño de partículas relativamente estrecha, esto es, con una distancia  $((D_{90}-D_{10})/D_{50})$  de menos de 2. Las partículas de precursor son también esencialmente sólidas con volúmenes de huecos internos bajos.

### Conversión del precursor en procatalizador de polimerización

- 5 Se halogena el precursor de catalizador sólido formando el procatalizador que posteriormente se pone en contacto con un cocatalizador activante para formar el catalizador activo. En realizaciones de la invención, la halogenación puede incluir cloración, bromación y/o yodación. Por tanto, cualquier referencia que aquí se haga es a modo de ejemplo y no limitativa.
- 10 En realizaciones de la invención se desea una halogenación completa o sustancialmente completa. La halogenación del precursor de catalizador se puede realizar de cualquier manera en condiciones suficientes para asegurar una halogenación completa o sustancialmente completa. Las condiciones forzosas incluyen aumentar la propensión o la fuerza de halogenación del agente de halogenación, específicamente la propensión a intercambiar el alcóxido para ligantes haluro, aumentar la cantidad relativa o la concentración del agente, o aumentar la temperatura de reacción empleada en la reacción de halogenación. La temperatura de reacción empleada en la
- 15 reacción de halogenación puede ser de entre 40 y 100°C o, alternativamente, de entre 50 y 75°C.
- Sometido a la indicada halogenación completa o sustancialmente completa, el procatalizador se puede preparar como sigue en algunas realizaciones. Se carga aceite mineral seco en un reactor de mezcla limpio en cantidad suficiente para producir una suspensión homogénea con el polvo de precursor de catalizador, típicamente una suspensión de polvo de precursor de 20 a 35% en peso.
- 20 Una vez dispersado el polvo de precursor, se añade el agente de halogenación a una velocidad tal que no se produzca en el recipiente de mezcla una reacción excesiva. La relación de polvo de precursor a agente de halogenación varía dependiendo del nivel de halogenación del precursor deseado. En las realizaciones en que el agente de halogenación es cloruro de alquilaluminio, se puede desprender gas por la reacción del cloruro de alquilaluminio con alcohol residual del polvo de precursor.
- 25 Se continúa la agitación durante un tiempo suficiente para dispersar el polvo de precursor y el agente de halogenación. Si la temperatura en el recipiente de mezcla permanece por debajo de la temperatura final de reacción deseada, se puede aplicar calor para alcanzar la temperatura final de reacción deseada, a lo que sigue un tiempo de mantenimiento de la temperatura de reacción para una reacción completa. Alternativamente, en todas las etapas se puede aplicar el enfriamiento si la temperatura de reacción deseada es inferior a la temperatura de
- 30 reacción de la mezcla que se alcanzaría adiabáticamente. Luego se descarga el procatalizador resultante y se almacena bajo gas inerte antes del uso.
- En realizaciones alternativas, el polvo de precursor se halogena mezclando el polvo de precursor y el agente de halogenación en un diluyente hidrocarburo ligero, tal como isopentano, hexano, heptano o mezclas de otros hidrocarburos ligeros. El diluyente es de bajos niveles de humedad, preferiblemente de menos de 100 ppm de agua y, más preferiblemente, de menos de 50 ppm de agua. En tales realizaciones, la suspensión resultante se puede filtrar o decantar para eliminar después de la halogenación el diluyente hidrocarburo ligero. Opcionalmente, la torta de filtración resultante se puede lavar para eliminar cualesquier subproductos de reacción de la reacción de
- 35 halogenación. Finalmente la composición de precursor halogenada se puede secar obteniéndose el procatalizador sólido que se desliza libremente, o se dispersa nuevamente el procatalizador en un diluyente aceite mineral para material de alimentación de la suspensión en un reactor de polimerización.
- Un procedimiento de halogenación alternativo usa un sistema en línea de tipo flujo-retención tal como el descrito en las patentes U.S. n<sup>os</sup>. 6.187.866 y 6.617.405. En realizaciones en que se usa tal sistema, el polvo de precursor de catalizador se dispersa primeramente en un aceite mineral, se mezcla con el agente de halogenación y se bombea en línea al reactor de polimerización. Para controlar las temperaturas reales del procatalizador se usan
- 40 métodos de calentamiento y enfriamiento conocidos, y el tiempo para la reacción a tener lugar se da como zonas de tiempo de residencia (en algunas realizaciones, pequeños recipientes con una retromezcla mínima o, en realizaciones alternativas, longitudes extendidas de conductos/tuberías).
- Las condiciones usadas en la etapa de halogenación (requerida para activar el precursor de catalizador) también tiene impacto sobre la cantidad de fracción de alto peso molecular producida por el catalizador la activación de
- 50 polimerización inherente del catalizador en un conjunto estándar de condiciones y el tamaño de partícula del polímero final y la densidad aparente del polímero.
- Tanto la capacidad reductora como la concentración del agente de halogenación son factores en la conversión del precursor en catalizador. Una capacidad reductora demasiado alta del agente de halogenación puede suprimir la

5 actividad de la porción del catalizador que da una cola de muy alto peso molecular; una capacidad de halogenación demasiado pequeña da por resultado una actividad catalítica insuficiente. Los niveles preferidos de halógeno a funcionalidad de alcóxido residual (incluidos el alcohol libre que queda en las partículas de precursor de catalizador y alcóxidos que, o se han formado por reacción de componentes de metales de transición con el disolvente alcohólico, o que han estado presentes como parte del componente metal de transición, medidos por disolución del compuesto del precursor en un medio acuoso, tal como que todos los alcóxidos, se convierten en alcoholes del precursor, y posterior determinación por cromatografía de gases) varían de >1 a 4 moles de Cl contenido en el agente de halogenación/mol de alcóxido con un intervalo preferido de >1 a 3.

10 En algunas realizaciones, los agentes de halogenación son de una potencia reductora de moderada o baja. Los haluros de alquilaluminio son particularmente útiles con compuestos de la fórmula general  $AlR_xCl_y$ , en la que  $x < 2$  y  $x+y=3$ . Los compuestos preferidos tienen y entre 1,5 y 2 y R es un grupo etilo, n-propilo o isobutilo. Son compuestos especialmente preferidos sesquicloruro de etilaluminio (EASC) y dicloruro de etilaluminio.

### Ejemplos y ejemplos comparativos

15 Se prepararon como se describe soluciones de precursor para Ejemplos Comparativos (Ej. Comp. o CE) 1-8 y el Ejemplo In Inventivo (Inv. Ex. o IE) 1. La composición de las soluciones de precursor se muestra en la Tabla 1. Al calcular las concentraciones de producto de la Tabla 1, se supuso 1,25% en peso de alcohol incluido en el producto como alcohol libre o alcóxido.

### Preparación de la solución de precursor

20 Se cargó etanol seco en un tanque de mezcla bajo capa de nitrógeno y el tanque de mezcla se mantuvo bajo nitrógeno (calidad de nitrógeno seco, esto es. 5 ppm o menos de agua y de oxígeno). La temperatura de la camisa del tanque de mezcla se fijó a 30°C y el etanol se calentó a como mínimo 25°C. La presión se mantuvo ligeramente por encima de la presión atmosférica. Una vez que el etanol alcanzó una temperatura de como mínimo 25°C, se añadió  $MgCl_2$  al tanque de mezcla. A 10-20°C se observó exotermia a medida que el  $MgCl_2$  se disolvía en el etanol. La temperatura se fijó a no más de 45°C antes de continuar. Se añadieron análogamente  $TiCl_3$ , AA,  $ZrCl_4$  y  $HfCl_4$  al tanque de mezcla. A medida que se disolvían los cloruro metálicos en el etanol se observaron aumentos de temperatura de hasta 20°C. Se mezclaron las soluciones durante al menos 2 horas con una camisa a la temperatura a 50°C para disolución esencialmente completa de los sólidos. Se añadió luego al tanque de mezcla Cabosil TS-610 y se mezcló durante al menos 1 hora a una temperatura de la camisa de 50°C. Se almacenaron las soluciones de precursor resultantes antes del secado por atomización. Entre los reactivos usados en la preparación de la solución de precursor del Ejemplo Comparativo y el Inventivo figuraban: etanol Especialmente Desnaturalizado 2B obtenido de Pharmco-Aaper and Comercial Alcohols, una subsidiaria de GFE; butanol de calidad técnica obtenido de Sigma-Aldrich Co.;  $MgCl_2$  de bajo contenido de humedad obtenido de SRC, Inc.;  $TiCl_3$  de calidad D (activado con Al) obtenido de W.R. Grace & Co.;  $HfCl_4$ ,  $ZrCl_4$  y tetraisopropoxititanato obtenido de Sigma-Aldrich Co. y Cabosil TS-610 obtenido de Cabot Corporation.

35 Cada una de las soluciones de precursor de los Ejemplos Comparativo e Inventivo se emplearon para secado por atomización en las condiciones dadas en la Tabla 5. Para todos los experimentos se usó una secadora por atomización Mobile Minor, asequible de GEA, Columbia, Maryland.

Tabla 1

	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8	IE1
<b>Componente</b>									
Etanol, kg	12,60	12,60	0,00	12,60	0,00	12,60	12,60	14,00	12,60
Butanol, kg	0,00	0,00	12,60	0,00	12,60	0,00	0,00	0,00	0,00
MgCl <sub>2</sub> , kg	0,63	0,90	0,66	0,63	0,90	0,63	0,63	0,70	0,66
TiCl <sub>3</sub> AA, kg	0,26	0,37	0,27	0,26	0,37	0,13	0,25	0,28	0,00
HfCl <sub>4</sub> , kg	0,42	0,00	0,43	0,21	0,00	0,42	0,00	0,47	0,43
ZrCl <sub>4</sub> , kg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,00	0,00
Cabosil TS-610, kg	0,93	0,86	0,91	0,93	0,86	0,93	0,93	1,03	0,91
Titanato de tetra- isopropoxi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38
Peso total de mat. de alimentación, kg	14,8	14,7	14,9	14,6	14,7	14,7	14,7	16,5	15,0
% peso de sílice en alcohol	7,4	6,8	7,2	7,4	6,8	7,4	7,4	7,4	7,2
% pesi de MgCl <sub>2</sub> en alcohol									
% peso de TiCl <sub>3</sub> AA en alcohol	5,0	7,1	5,2	5,0	7,1	5,0	5,0	5,0	5,2
% peso de HfCl <sub>4</sub> en alcohol	2,0	3,0	2,1	2,0	2,9	1,0	2,0	2,0	0,0
% peso de ZrCl <sub>4</sub> en alcohol	3,4	0,00	3,4	1,7	3,4	3,4	0,0	3,4	3,4
% peso de metales									
Relación en peso de MgCl <sub>2</sub> /sílice	0,0	0,0	0,0				2,5	0,0	0,0
Producto total, kg	10,4	10,1	10,7	8,8	10,1	9,4	9,5	10,4	11,6
Conc. de solución producto, g/kg	0,68	1,05	0,72	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,72
	3,0	2,8	3,0	2,7	2,8	2,8	2,8	3,3	3,2
	201,6	192,6	202,6	185,3	192,3	191,6	192,7	201,6	211,2

Tabla 2

	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8	IE1
Temp. entrada °C	230	230	230	230	200	228	228	230	228
Temp.. salida °C	105	105	106	105	120	105	105	105	104
Caudal de alimentación g/min	85	93	100	85	40	85	85	91	97
Velocidad del atomizador, krpm	35	35	32,5	35	37	35	35	35	35
Rend. g									
D10	1300	1968	1690	2058	1130	2270	2468	2769	2333
D50	14,8	15	13,9	15,4	17,5	15,5	14,8	13,5	14,3
D90	26,4	25,5	30,6	24,5	29,1	24,9	24,8	25	25,8
Luz (D90-D10)/D50	47,8	45	53,5	38	78,6	59	42,3	42,3	47,1
	1,25	1,18	1,29	0,92	2,10	1,75	1,11	1,15	1,27

#### Ejemplo comparativo 9

- 5 Se preparó de esencialmente la misma composición del Ejemplo comparativo 1 y se secó por atomización. El material de alimentación se almacenó en recipientes de acero revestido antes del secado por atomización. La temperatura de salida se mantuvo entre 105 y 110°C. Se recuperó el polvo de precursor y luego se convirtió en catalizador por suspensión en n-hexano y adición de EASC a una relación molar de 2 a 1 de "Cl a etóxido". La temperatura de reacción final fue de 50°C durante 60 minutos.
- 10 Finalizada la reacción de halogenación, se dejó que la mezcla de reacción sedimentara y se decantó el material sobrenadante. Se añadió más hexano y se agitó la mezcla durante otros 30-60 min, dejando que sedimentara y se decantó. Esta etapa se repitió una vez.
- 15 Después de la segunda decantación del disolvente hexano se hizo pasar nitrógeno gas sobre los sólidos para eliminar hexano residual y finalmente se añadió aceite mineral para producir una suspensión de aproximadamente 20% de sólidos. La Tabla 3 presenta el análisis de dos muestras separadas de esta suspensión de procatalizador.

**Tabla 3: Análisis elemental de suspensión de procatalizador**

Elemento	CE 9 Muestra 1	CE 2 Muestra 2
Al% peso	0,44% peso	0,43% peso
Ca	45	30
Cr	<1	<1
Cu	10	10
Fe	0,25% peso	0,24% peso
Mg	0,79% peso	0,90% peso
Mn	150	150
Na	70	65
Ni	1	2
Ti	0,35% peso	0,39% peso
V	10	15
Zn	20	15
Zr	85	85
Hf	1,31% peso	1,33% peso

Se usó ICP para análisis elemental usando procedimientos estándar de digestión de la muestra. Los valores dados en la Tabla 3 son en ppm a menos que se indique % en peso. En este ejemplo particular no se midió el etóxido residual. Sin embargo, sobre la base de una halogenación pretendidamente completa o sustancialmente completa, se anticipa que el etóxido residual sería inferior a 0,1% en peso.

Luego se usó el procatalizador en una polimerización en un sistema de reactores en el que dos reactores están unidos en serie. Los datos de polimerización se dan en la Tabla 5. Durante la polimerización en condiciones de reactores unidos, se señala que los niveles de etano en el segundo reactor aumentaron sustancialmente de niveles normales de <1% en moles a >5% en moles, lo que indica que se presentó hidrogenación de etileno en el reactor de polimerización. Sin que ello suponga asumir teoría alguna, se cree que el contaminante hierro se convierte en catalizador de hidrogenación en las condiciones existentes en el segundo reactor. Esta reacción consume monómero (por conversión en etano) así como aumenta la cantidad de gas inerte en el segundo reactor, limitando la cantidad de monómero en el segundo reactor.

También de vio afectada significativamente la productividad por la presencia del contaminante hierro introducido debido a la acidez de la solución de material de alimentación.

**Procedimiento de cloración – Ejemplo inventivo 1**

Se cargaron hexano y polvo de precursor en un recipiente de mezcla y se mantuvo la temperatura a aproximadamente 20°C. Se añadió sesquicloruro de etialuminio a lo largo de un período de aproximadamente 15 a 30 minutos. Se aumentó la temperatura a 50°C y se agitó durante un período de 60 a 70 minutos. Después de agitar se dejó que sedimentara la suspensión. La temperatura se redujo a <15°C. Se decantó el disolvente sobrenadante. Se añadió disolvente adicional (isopentano) y la suspensión se agitó durante 30 minutos. Se decantó el disolvente isopentano, se añadió isopentano y la suspensión se agitó durante 30 minutos más. Se decantó nuevamente el isopentano y se añadió aceite mineral al tanque de mezcla agitándose seguidamente. La temperatura de la camisa del tanque de mezcla se aumentó a 45-50°C, se purgó con nitrógeno y a presión reducida para eliminar el disolvente isopentano residual. Cuando la temperatura interna superó los 35°C la

suspensión de catalizador estaba preparada para el uso. La Tabla 4A proporciona el análisis de la composición del procatalizador del Ejemplo inventivo 1. La Tabla 4B reproduce las condiciones de la etapa de cloración.

**Tabla 4A**

5

	Etanol, % en peso	Cl/Oet	EASC neto g/g
Ejemplo invent. 1	30%	2	1,1

**Tabla 4B**

10

	<b>Real</b>
<b>Etapa de cloración</b>	
Hexano	3000 g
Polvo de precursor	295 g
EASC gramos	1077 gramos de EASC de 30%
Temperatura de inicio	20°C
Temp.máxima durante la adición	28,5°C
Tiempo de adición	33 min
Tiempo a 50°C	70 mi
<b>Sedimentación/deca n -tación</b>	
<b>Etapa de lavado</b>	2500 g (dos veces) dos veces
Isopentano	
<b>Sedimentación/deca n -tación</b>	
<b>Etapa de nueva suspensión</b>	1180 g
Aceite mineral (HB- 380)	

En esta preparación, la relación molar de Cl/Oet se fijó en 2,0. Se uso EASC como solución al 30% en peso en

hexano. El aceite mineral está disponible bajo el nombre de HB-380 de Chempura Corporation.

5 Cada procatalizador de los Ejemplos inventivos 1 y 9 y el Ejemplo inventivo 1 se usó luego en una reacción de polimerización. Las condiciones y propiedades de polimerización de las resinas resultantes se dan en la Tabla 5 Se usó un sistema de reacción en fase gas equivalente al descrito en los documentos W02009088701 y W020009085922. En el documento W020009088701 se describe una ayuda operativa que se suministró al reactor de polimerización a una velocidad suficiente para mantener en el polímero 10 ppm en peso del coadyuvante.

**Tabla 5: Primer reactor de polimerización**

	Ejemplo comparat. 1	Ejemplo comparat. 9	Ejemplo invent. 1
<b>Condiciones de reacción</b>	Primer reactor	Primer reactor	Primer reactor
Temperatura °C	82	82	82
C2. Presión parcial	521,2 kPa	391,6 kPa	492,3 kPa
H2/C2 Relación molar	0,085	0,09	0,095
C6/C2 Relación molar	0,008	0,0102	0,011
Tipo de cocatalizador	TEAL	TEAL	TEAL
E.B. Velocidad de producción	16,8 kg/h	10,8 kg/h	16,7 kg/h
Peso del lecho	35,7 kg	54,3 kg	35,6 kg
Tiempo de residencia, horas	2,1	5,1	2,1
<b>Propiedades de la resina</b>			
$I_{21}$	0,76	1,07	0,76
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9378	0,9368	0,9387
Titanio, ppm peso	4,28	4,52	2,49
Aluminio, ppm peso	35,7	38,79	18,7
Al/Ti (analítico)	14,9	15,2	13,3
Densidad aparente	437,3 kg/m <sup>3</sup>	426,1 kg/m <sup>3</sup>	418,1 kg/m <sup>3</sup>
APS	0,711 mm	1,27 mm	0,635 mm
Finos, % en peso LT tamiz 120	2,33	1,38	1,06
$K_4H^{-1}$	*nd	nd	<0,2

10 \* nd en la Tabla indica "no determinado"

15 La totalidad del producto de la Primera polimerización para el Ejemplo comparativo 9 y el Ejemplo inventivo (véase Tabla 5) se pasó a un segundo reactor para producir un componente de bajo peso molecular como se ha descrito previamente. Con el fin de mantener la presión parcial de etileno al nivel deseado, se requirió una velocidad de venteo muy alta para eliminar el etano formado. Los niveles de etano variaron a medida que se venteó adicionalmente el reactor para reducir la acumulación de etano en el reactor.



**Tabla 6: Segundo reactor de polimerización**

	Ejemplo comparat 9	Ejemplo invent. 1
<b>Condiciones de reacción</b>		
Temperatura °C	110	112
Presión	2737 kPa	2757 kPa
C2. Presión parcial	731 kPa	802,5 kPa
Etano % moles	5 a 5,9	0.65
H2/C2 Relación molar	1,79	1,3
C6/C2 Relación molar	0,00	0,00
Tipo de cocatalizador	TEAL	TEAL
E.B. Velocidad de producción	8,80 kg/h	14,11 kg/h
Peso del lecho	54,0 kg	50,8 kg
Velocidad de producción total	43,1	68
Tiempo de residencia, horas	2,75	1,65
<b>Propiedades de la resina</b>		
$I_{21}$	30,37	27,9
$I_2$	0,262	0,222
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9557	0,9573
$I_{21/2}$	115,70	125,7
Titanio, ppm p	2,33	1,4
Aluminio, ppm p	23,80	15,2
Al/Ti	18,1	19,2
Densidad aparente	496,6 kg/m <sup>3</sup>	496,6 kg/m <sup>3</sup>
APS	1,52 mm	0,635 mm
Finos, % en peso LT tamiz 120	0,75	0,7
Escisión % por energía balance	55	54,3
Escisión % por rayos X	52	56,2

El catalizador inventivo, por otra parte, genera poco etano, el producto deseado requiere menos hidrógeno en el primer actor y el catalizador tiene una actividad de polimerización sustancialmente mejor.

**5 Ejemplo comparativo 10**

Se produjeron soluciones de material de alimentación equivalentes a las del Ejemplo comparativo 1 y secaron por atomización usando una secadora de ciclo cerrado obteniéndose precursores. El pH del disolvente recuperado era de 1,7.

## Ejemplo inventivo 2

Se produjo material de alimentación de acuerdo con el procedimiento dado para el Ejemplo comparativo 1. El pH de la solución de alimentación, antes de la adición de Cabosil TS-610 era >6, esto es, esencialmente neutro.

### Métodos de ensayo

5 Se usaron los siguientes métodos de ensayo:

*Distribución del tamaño de partícula:* Se midieron D10, D50 y D90 usando un analizador de tamaño de partículas Horiba LA-950, con heptano como disolvente.

10 *Densidad:* La densidad de resina se midió por el método de desplazamiento de Arquímedes, ASTM D 792-00. Método B, en isopropanol. La muestra se midieron antes de transcurrida una hora después de moldeo, después de acondicionamiento en el baño de isopropanol a 23°C durante 8 min, para alcanzar el equilibrio térmico antes de la medición. Las muestras se moldearon a compresión de acuerdo con ASTM D-4703-00, Anexo A, con un período de calentamiento inicial de 5 minutos a aproximadamente 190°C y una velocidad de enfriamiento de 15°C/min para el Procedimiento C. La muestra se enfrió a 45°C en la prensa, con enfriamiento continuo hasta "frío al toque".

### Caudal en estado fundido por plastómetro de extrusión

15 Las mediciones de caudal en estado fundido de los polímeros de base etileno se realizaron de conformidad con ASTM D-1238-04, Condición 190°C C/2,16 kg, Condición 190°C/5 kg y Condición 190°C/21,6 kg, que son conocidas como  $I_2$ ,  $I_5$  y  $I_{21}$ , respectivamente. El caudal en estado fundido es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Así, cuanto más alto es el peso molecular, menor es el caudal, aunque la relación no es lineal. La Relación de Caudal en Estado Fundido (MFR) es la relación de caudal en estado fundido ( $I_{21}$ ) a caudal en estado fundido ( $I_2$ ) a no ser que se especifique lo contrario.

20

### Metales residuales

Se midieron los metales residuales titanio, aluminio y hafnio como ppm usando técnicas de difracción de rayos X con patrones apropiados.

### Tamaño de partícula y densidad aparente

25 El tamaño de partícula se midió usando un conjunto estándar de tamices -0/18/35/60/120/299 de luz- y se calculó la masa de resina retenida en cada tamiz. Los fines se definen como partículas de resina en malla de tamiz 200 y en la bandeja.

La medición de la densidad aparente era una densidad aparente vertida usando un cilindro estándar volumétrico de 500 cc.

30

### Constante de la velocidad de desactivación

La velocidad de desactivación del catalizador se determina por interrupción simultánea de la descarga de producto del primer reactor e interrupción de la alimentación del catalizador. La disminución de la velocidad de reacción se representa frente al tiempo y la constante de la velocidad de desactivación de primer orden se determina por una curva de ajuste.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir un precursor de catalizador de tipo Ziegler-Natta, que comprende poner en contacto un compuesto de un metal, que es zirconio o hafnio, o ambos, con uno o varios compuestos de titanio seleccionados entre el grupo de  $TiCl_3$  (activado con Al o reducido con hidrógeno) y  $Ti(OR)_4$ , siendo R etilo, isopropilo o n-butilo, en presencia de una solución de alcohol que comprende al menos un alcohol  $C_{2-4}$  y al menos uno de  $MgCl_2$  y compuestos de magnesio que forman  $MgCl_2$  en presencia de la solución de alcohol formando una solución de precursor de catalizador, en el que la solución de catalizador es de acidez neutra.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende añadir a la solución de precursor de catalizador una cantidad eficaz de como mínimo una carga para formar un material de alimentación de secado por atomización.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende añadir a la solución de precursor de catalizador una cantidad eficaz de un (i) agente que hace masa o cualquier combinación de agentes que hacen masa; y (ii) diluyente seleccionado entre siloxanos, polialquilenglicoles, derivados alquil  $C_{1-4}$  o fenil éter o diéter de polialquilenglicoles y éteres corona.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 2, que además comprende secar por atomización material de alimentación para obtener una composición de precursor que comprende  $Mg_xTiHf_yZr_z$ , en el 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  $>0$ .
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que x es de 3 a 10, y es de 0 a 2 y z es de 0 a 2.
6. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el material de secado por atomización tiene pH neutro.
- 20 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución de alcohol comprende etanol, n-butanol o una combinación de los mismos.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución de alcohol comprende etilcarbonato de magnesio, etóxido de magnesio o una combinación de los mismos.
- 25 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto del metal de transición comprende  $HfCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $Hf(OR)_4$ ,  $Zr(OR)_4$  o una combinación de los mismos.
10. La composición de precursor obtenida por secado por atomización del material de alimentación de secado por atomización producido por el procedimiento de la reivindicación 2.
11. La composición de precursor de la reivindicación 10, que comprende partículas de forma sustancialmente esférica que tienen un tamaño medio (D50) de 10 a 70  $\mu m$ .
- 30 12. Un procedimiento para producir un procatalizador de tipo Ziegler-Natta, que comprende halogenar la composición de precursor producida por el procedimiento de reivindicación 4.
13. Un precursor de catalizador de tipo Ziegler-Natta preparado de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1.