

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 821**

51 Int. Cl.:

**C08F 110/02** (2006.01)

**C08F 2/34** (2006.01)

**C08F 4/02** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 4/656** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2005 E 05767314 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 1778744**

54 Título: **Procatalizador Ziegler-Natta secado por pulverización robusto y procedimiento de polimerización que utiliza el mismo**

30 Prioridad:

**09.08.2004 US 600082 P**

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

**18.05.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JORGENSEN, ROBERT J.;  
KINNAN, MICHAEL A.;  
TURNER, MICHAEL D.;  
WHITED, STEPHANIE M.;  
BAN, LASZLO L. y  
WAGNER, BURKHARD E.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 535 821 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**

Procatalizador Ziegler-Natta secado por pulverización robusto y procedimiento de polimerización que utiliza el mismo

**Antecedentes de la invención**

5 Esta invención se refiere a composiciones de procatalizador, procedimientos para la producción de dichas composiciones y métodos para la utilización de dichas composiciones para la producción de polímeros. Más en particular, la presente invención se refiere a novedosas composiciones de procatalizador Ziegler-Natta, que en combinación con un cocatalizador forman composiciones de catalizador para su uso en la polimerización de olefinas.

10 Las propiedades de los polímeros dependen sustancialmente de las propiedades de los catalizadores utilizados en su preparación. En particular, la elección de la forma, tamaño, distribución de tamaño y de otras propiedades morfológicas del catalizador soportado es importante para asegurar el funcionamiento y el éxito comercial. Esto es particularmente importante en las polimerizaciones en fase gaseosa y en suspensión. Una composición de catalizador exitosa debe estar basada en una partícula de procatalizador que tenga unas buenas propiedades mecánicas, incluyendo resistencia al desgaste, a la abrasión y a la rotura durante el procedimiento de polimerización, confiriendo de esta forma una buena densidad aparente y uniformidad al producto polímero resultante. Igualmente importantes son las composiciones de procatalizador que producen tales productos polímeros para conseguir elevados rendimientos del catalizador.

20 El secado por pulverización es una técnica bien conocida para la preparación de procatalizadores sólidos de polimerización de Ziegler-Natta. En el secado por pulverización, las gotas de líquido que contienen materiales disueltos y/o suspendidos se expelen a una cámara bajo condiciones de secado para eliminar el disolvente o diluyente, dejando un residuo sólido. El tamaño de partícula y la forma resultantes están relacionados con las características de las gotas formadas en el proceso de pulverización. La reorganización estructural de la partícula puede estar influenciada por cambios en el volumen y en el tamaño de las gotas. Dependiendo de las condiciones del proceso de secado por pulverización, se pueden obtener partículas grandes, pequeñas o agregadas. Las condiciones pueden producir también partículas que sean uniformes en cuanto a composición, o que contengan huecos o poros. La utilización de elementos de relleno inertes en la formación de las partículas secadas por pulverización puede ayudar a controlar la forma y composición de las partículas resultantes.

30 Se conocen numerosos procatalizadores secados por pulverización de polimerización de olefinas que contienen magnesio y titanio, y procedimientos de producción para la fabricación y utilización de ellos. Los ejemplos incluyen las patentes de EE.UU. nº 6.187.866; 5.567.665; 5.290.745; 5.122.494; 4.990.479; 4.508.842; 4.482.687; y 4.302.565. Por lo general, tales composiciones se han producido en forma de partículas de procatalizador sólidas con forma sustancialmente esférica, que tienen unos diámetros medios de partícula de entre 1 y 100 µm, dependiendo de la utilización final prevista. Se puede ajustar la porosidad y la resistencia de cohesión por medio de la utilización de elementos de relleno, tales como la sílice, y agentes aglutinantes, tales como los aditivos poliméricos. En general, se desean partículas sólidas, en vez de huecas, debido a la mayor integridad estructural de las partículas resultantes. Sin embargo, de forma desventajosa, las partículas sólidas tienden a tener productividades o rendimientos menores debido al hecho de que las partes interiores de la partícula de procatalizador no son capaces de entrar en contacto de forma eficaz con el cocatalizador o monómero, o de otra manera participar en el procedimiento de polimerización tan fácilmente como las partes superficiales de la partícula.

40 A pesar del avance obtenido en la técnica por medio de las descripciones anteriores, todavía existe la necesidad de producir procatalizadores Ziegler-Natta que tengan unas mejores propiedades en cuanto a rendimiento. Son muy deseables unas composiciones de procatalizador que tengan una mayor resistencia a la rotura y a la generación de elementos finos de polímero. No es deseable la generación de elementos finos de polímero debido a su acumulación en el equipo de polimerización, que da lugar de esta forma a problemas con el control del nivel del lecho y a su arrastre en el ciclo de gas, lo que conduce al fallo del equipo, a problemas de funcionamiento y a un rendimiento reducido. Unos niveles elevados de elementos finos pueden causar también problemas en la manipulación del polímero aguas abajo, una vez que sale del sistema de polimerización. Los elementos finos pueden dar lugar a una mala circulación en los contenedores de purga, obstruir filtros en contenedores y presentar problemas de seguridad.

45 Los problemas anteriores hacen que la eliminación o reducción de los elementos finos de polímero sea importante en la explotación comercial, especialmente en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa.

50 En un sistema de varios reactores en serie, en el que la composición de los polímeros producidos en los distintos reactores es muy variable, la presencia de elementos finos de polímero es particularmente perjudicial para una operación continua y suave. Esto se debe a la extrema importancia de un control preciso del nivel del lecho, en la medida en que las propiedades de producto del polímero final están fuertemente influenciadas por la cantidad relativa de polímero producida en cada reactor. Si no se conocen con precisión los pesos del lecho, es extremadamente difícil controlar de forma apropiada las propiedades del producto final.

55 Con respecto a la preparación de polietileno y otros copolímeros etileno/ $\alpha$ -olefina, se prefiere producir el polímero en los distintos reactores tanto con grandes diferencias en el peso molecular como con diferencias relativamente grandes en el comonómero incorporado. Para producir los polímeros finales con las mejores propiedades físicas, se

5 prefiere tener uno de los reactores produciendo un polímero de elevado peso molecular e incorporar una mayoría de cualquier comonomero presente. En el segundo reactor se forma una parte de bajo peso molecular del polímero, la cual puede tener también comonomero incorporado, pero normalmente en una cantidad menor que la incorporada en la parte de elevado peso molecular. Cuando se produce en primer lugar el componente de elevado peso molecular, los elementos finos de polímero pueden convertirse en un problema importante, especialmente cuando el índice de flujo (I21, ASTM D-1238, condición 190/2.16) del polímero resultante está en el intervalo de 0,1 a 2,0 g/10 min, y el contenido de comonomero incorporado es de menos del 5 por ciento en peso, especialmente de menos del 4,5 por ciento en peso.

10 Dependiendo del orden de producción de los diferentes polímeros en el sistema de varios reactores (es decir, producción en primer lugar del polímero de elevado peso molecular y en segundo lugar del polímero de menor peso molecular, o viceversa), los elementos finos tenderán a tener unas propiedades de polímero significativamente diferentes de las de la mayor parte de los gránulos de polímero. Se cree que esto es debido al hecho de que los elementos finos tienden además a ser las partículas más recientes en el reactor y, por tanto, no alcanzan la conformación correspondiente a las propiedades del producto final antes de transitar al segundo reactor en serie.

15 Esto da lugar, a su vez, a problemas adicionales en la conformación del polímero como gránulos para su uso final. En particular, los elementos finos son normalmente de un peso molecular significativamente diferente o de composición ramificada en comparación con el resto o con la mayor parte del polímero. Aunque las partículas de tanto la mayor parte del material como de los elementos finos se fundirán aproximadamente a la misma temperatura, la mezcla se ve dificultada a menos que los productos tengan una temperatura isoviscosa similar (es decir, la temperatura a la cual la viscosidad de fusión de los dos productos es esencialmente la misma). Estos elementos finos de polímero, que tienden a ser de peso molecular y temperatura isoviscosa significativamente diferentes de los del resto del polímero, no se mezclan homogéneamente de forma fácil con la mayor parte de la fase, sino que forman partes segregadas en el gránulo de polímero resultante, y pueden dar lugar a geles u otros defectos en películas extruidas por soplado o en otros artículos extruidos fabricados a partir de los mismos.

25 En consecuencia, la generación de elementos finos de polímero es un problema, especialmente en los procedimientos de polimerización de olefinas en fase gaseosa y, en particular, en sistemas de reactor por etapas o en serie, en los cuales sólo se logra un control preciso de la composición del polímero por medio de un control preciso de la cantidad relativa de polímero producido en los diferentes reactores.

30 Por lo tanto, es deseable minimizar los elementos finos de polímero en un procedimiento de polimerización de olefinas. Un factor para la reducción de tales elementos finos de polímero es por medio de la eliminación o reducción de aquellas partículas de procatalizador que son susceptibles de producir elementos finos de polímero debido a rotura o abrasión. Con este fin, un objeto de la invención es proporcionar un catalizador mejorado con una mayor resistencia mecánica que dé lugar a una reducción de elementos finos de polímero, mientras que, a la vez, posea una buena respuesta a la polimerización y un buen rendimiento.

### 35 **Compendio de la invención**

La necesidad mencionada con anterioridad se satisface por medio de uno o más de los aspectos de la invención descrita en la presente memoria. En un aspecto, la invención se refiere a un método para la producción de una composición de procatalizador Ziegler-Natta en forma de partículas sólidas y que comprende fracciones de magnesio, haluro y metales de transición, teniendo dichas partículas un tamaño medio ( $D_{50}$ ) de entre 10 y 70  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 15 y 50  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente entre 20 y 35  $\mu\text{m}$ , y que comprende al menos un 5 por ciento, preferiblemente al menos un 20 por ciento, y más preferiblemente al menos un 25 por ciento, de partículas que tienen un volumen interno hueco, sustancial o completamente encerrado por una capa superficial monolítica (recubrimiento), teniendo dicha capa una relación media grosor de recubrimiento / tamaño de partícula (relación de grosor), determinada por medio de técnicas SEM para partículas que tienen un tamaño de partícula mayor que 30  $\mu\text{m}$ , de más de 0,2, preferiblemente de más de 0,25, comprendiendo las etapas del método: a) proporcionar una composición líquida que comprenda i) un compuesto de haluro de magnesio, ii) un disolvente o diluyente, iii) un compuesto de metal de transición, en el que el compuesto de metal de transición es un haluro de titanio o un haloalcoholato de titanio que tiene de 1 a 8 átomos de carbono por cada grupo alcoholato, iv) opcionalmente un donador de electrones interno, y v) opcionalmente además un elemento de relleno; b) secar por pulverización la composición para formar una partícula secada por pulverización; y c) recoger las partículas sólidas resultantes, caracterizado por que la concentración del compuesto de haluro de magnesio está presente en una cantidad que es al menos el 90 por ciento de la concentración de saturación en el disolvente o diluyente.

55 En otro aspecto más, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de un polímero que comprende poner en contacto al menos un monómero olefínico con un procatalizador obtenido por medio del método anterior, y un cocatalizador bajo condiciones de polimerización de olefinas para formar un producto polímero.

**Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una ilustración gráfica de las condiciones de proceso típicas empleadas en la formación de partículas de procatalizador según la invención.

5 La figura 2 es una micrografía electrónica de barrido (SEM, scanning electron micrograph, por sus siglas en inglés) de partículas de procatalizador del ejemplo 1.

La figura 3 es una micrografía electrónica de barrido (SEM) de partículas de procatalizador microtomadas del ejemplo 1.

**Descripción detallada**

10 Toda referencia a la tabla periódica de los elementos en la presente memoria se referirá a la tabla periódica de los elementos publicada y registrada por CRC Press, Inc, 2003. Además, cualquier referencia a un grupo o grupos será al grupo o grupos reflejados en esta tabla periódica de los elementos usando el sistema IUPAC para la numeración de los grupos. A menos que se indique lo contrario, de forma implícita a partir del contexto, o como sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se referencian en peso.

15 Si apareciera en la presente memoria, el término "que comprende" y los derivados del mismo no pretenden excluir la presencia de cualquier componente adicional, etapa o procedimiento, tanto si está divulgado el mismo en la presente memoria como si no. Con objeto de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria por medio de la utilización del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo adicional, adyuvante o compuesto, a menos que se indique lo contrario. El término "que consiste en" excluye a todo  
20 componente, etapa o procedimiento no definido o enumerado específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, hace referencia a los términos enumerados de forma individual, así como en cualquier combinación.

25 Se pueden producir composiciones de procatalizador Ziegler-Natta por medio de numerosas técnicas, incluyendo la mezcla física de mezclas sólidas de haluros de magnesio con haluros de titanio o la formación in situ de agentes de halogenación, por ejemplo por medio de la reducción de un compuesto de haluro de titanio con magnesio elemental. Las técnicas de formación en fase sólida implican la utilización de molinos de bolas u otro equipo adecuado de molienda y trituración. Las técnicas de precipitación pueden utilizar halogenaciones repetidas con diversos agentes de halogenación, preferiblemente  $TiCl_4$  para preparar composiciones de procatalizador adecuadas.

30 Se conocen en la técnica diversos métodos para la producción de composiciones de procatalizador. En estos métodos están incluidos los que se describen, entre otros, en: las patentes de EE.UU. nº 5.487.938; 5.290.745; 5.247.032; 5.247.031; 5.229.342; 5.153.158; 5.151.399; 5.146.028; 5.106.806; 5.082.907; 5.077.357; 5.066.738; 5.066.737; 5.034.361; 5.028.671; 4.990.479; 4.927.797; 4.829.037; 4.816.433; 4.547.476; 4.540.679; 4.460.701; 4.442.276; y en otros documentos. En un método preferido, la preparación implica la cloración de un compuesto de magnesio o de una mezcla de compuestos, opcionalmente en presencia de un material sólido inerte, especialmente sílice, alúmina, un aluminosilicato, o una sustancia similar. El compuesto o complejo resultante comprende al menos  
35 magnesio, halógeno y fracciones de metales de transición, especialmente fracciones de titanio o vanadio.

40 En una realización, el procatalizador se forma por medio de la halogenación de un precursor, a través de la reacción con una o más fuentes de magnesio, halógeno o metales de transición. Las fuentes de fracciones de magnesio son haluros de magnesio, especialmente dicloruro de magnesio. Las composiciones comprenden además un compuesto de metal de transición, en el que las fracciones de metales de transición son un haluro de titanio o un alcoholato de titanio que tiene de 1 a 8 átomos de carbono por cada grupo alcoholato.

Si se desea, se pueden emplear mezclas de compuestos de titanio.

45 Los compuestos de metales de transición son haluros y haloalcoholatos de titanio que tienen de 1 a 8 átomos de carbono por cada grupo alcoholato. Ejemplos de tales compuestos incluyen:  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $TiI_4$ ,  $TiCl_3$ ,  $Ti(OCH_3)Cl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_4H_9)Cl_3$ ,  $Ti(OC_6H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_6H_{13})Br_3$ ,  $Ti(OC_8H_{17})Cl_3$ ,  $Ti(OCH_3)_2Br_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_8H_{17})_2Br_2$ ,  $Ti(OCH_3)_3Br$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ ,  $Ti(OC_6H_{13})_3Br$  y  $Ti(OC_8H_{17})_3Cl$ .

50 La cantidad de compuesto de metal de transición o de una mezcla de compuestos de metales de transición utilizada en la preparación de los procatalizadores de la invención puede variar mucho dependiendo del tipo de procatalizador deseado. En algunas realizaciones, la relación molar del magnesio con respecto al compuesto de metal de transición puede ser tan elevada como 56 y tan baja como 0,5, dependiendo del diseño del catalizador específico. En general, se prefieren relaciones molares del magnesio con respecto al compuesto de metal de transición de 3 a 10. Un metal de transición preferido es el titanio.

55 La formación de una composición de procatalizador adecuada se puede llevar a cabo de cualquier manera. Una técnica apropiada implica la mezcla de un haluro de magnesio con un compuesto de metal de transición. De forma deseada, los compuestos se combinan a una temperatura que varía entre -70 y 200 °C. Preferiblemente, la temperatura es de 20 a 150 °C, más preferiblemente de 25 a 120 °C, y debería estar por debajo del punto de

ebullición de cualquier disolvente o diluyente empleado. En algunas realizaciones, la solución de haluro de magnesio y el compuesto de titanio se pueden mezclar de 5 minutos a 24 horas. En otras realizaciones, son suficientes de 30 minutos a 5 horas para alcanzar la concentración deseada de haluro de magnesio. Se alcanza una mezcla apropiada en general por medio de la utilización de un equipo mecánico de mezcla, aunque si se desea se pueden emplear generadores de sonido ultrasónico, mezcladores estáticos u otros dispositivos adecuados para ayudar a la dispersión y la mezcla.

Una composición de precursor preferido para su uso en la presente memoria es un compuesto mixto de magnesio/titanio de fórmula  $Mg_dTi(OR^e)_eX_r$ , en la que  $R^e$  es un radical hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o es  $COR'$ , en el que  $R'$  es un radical hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo  $OR^e$  es igual o diferente;  $X$  es de forma independiente  $R'$ , cloro, bromo o yodo;  $d$  es de 0,5 a 5, preferiblemente 2 - 4, más preferiblemente 3;  $e$  es 0 - 12, preferiblemente 0 - 10, más preferiblemente 0 - 4; y  $f$  es 1 - 10, preferiblemente 2 - 8, más preferiblemente 2 - 6. Los precursores se preparan de forma ideal por medio de la halogenación de un compuesto o mezcla que contiene magnesio y titanio. Un medio de reacción especialmente deseable comprende una mezcla de un líquido aromático, especialmente un compuesto aromático clorado, muy especialmente clorobenceno, un alcohol, especialmente etanol, y un agente de cloración inorgánico. Los agentes de cloración inorgánicos adecuados incluyen derivados clorados de silicio, aluminio y titanio, especialmente el tetracloruro de titanio o sesquicloruro de aluminio, muy especialmente el tetracloruro de titanio.

En ciertas realizaciones, el precursor comprende una composición de fórmula:  $[Mg(R^1OH)_r]_dTi(OR^e)_eX_r[ED]_q$ , en la que  $R^1OH$  es un alcohol monofuncional, lineal o ramificado, que tiene entre uno y 25 átomos de carbono;  $ED$  es un donador de electrones, especialmente un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los ésteres alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos y cetonas alifáticas;  $q$  varía en el intervalo de 0 a 50;  $r$  es 0,1 ó 2; y  $R^e$ ,  $X$ ,  $d$ ,  $e$  y  $f$  se definen como se ha hecho anteriormente. Las composiciones de procatalizador empleadas en la obtención de homopolímeros o copolímeros de propileno incluyen en general un donador de electrones con el objeto de controlar la tacticidad del polímero resultante, y pueden ser diferentes en cuanto a la composición química de los procatalizadores utilizados para preparar homopolímeros o copolímeros de etileno y una  $\alpha$ -olefina.

Una composición de procatalizador preferida para polimerizaciones de etileno comprende  $TiCl_3$ , formado por la reducción de  $TiCl_4$  con magnesio metal en presencia de un donador de electrones. El donador de electrones empleado en esta realización de la invención debe estar libre de sustituyentes que contengan hidrógeno activo, puesto que tales grupos funcionales reaccionan fácilmente con tanto tetracloruro de magnesio como de titanio. El proceso de reducción da lugar a la formación de una mezcla de dicloruro de magnesio y tricloruro de titanio, en la forma de un complejo con el donador de electrones.

Esta reacción se puede ilustrar por medio de la siguiente ecuación:

$2 TiCl_4(ED)_2 + Mg \rightarrow 2 TiCl_3(ED)_3 + MgCl_2(ED)_{1,5}$ , en la que  $ED$  es un donador de electrones de base de Lewis, preferiblemente tetrahydrofurano.

Debido a que el magnesio metal es altamente reactivo con el tetracloruro de titanio, es preferible emplear el metal en forma de granulado grueso en vez de en polvo, con objeto de moderar la velocidad de reacción. Se emplean preferiblemente partículas de magnesio que tienen un tamaño medio de partícula de 0,25 mm a 10 mm, preferiblemente de 1 mm a 4 mm. De forma deseada, en la reducción se emplea un mol de magnesio metal por cada dos moles de tetracloruro de titanio.

De forma ventajosa, se emplean de 5 moles a 400 moles de compuesto donador de electrones por mol de tetracloruro de titanio, preferiblemente de 50 moles a 200 moles de compuesto donador de electrones por mol de tetracloruro de titanio, siendo retirada la mayor parte del exceso antes de, o durante, el secado por pulverización. Normalmente, el magnesio metal se añade a una mezcla de tetracloruro de titanio disuelto en el compuesto donador de electrones. Sin embargo, también es posible añadir el tetracloruro de titanio a una mezcla de magnesio metal en el compuesto donador de electrones, o incluso añadir juntos el tetracloruro de titanio y el magnesio metal al compuesto donador de electrones. Por lo común, la reacción se efectúa por debajo del punto de ebullición del compuesto donador de electrones, preferiblemente entre 20 y 70 °C. Se debe mantener una atmósfera inerte, es decir, una atmósfera que no sea reactiva bajo las condiciones empleadas durante la reducción.

La reducción del tetracloruro de titanio con el magnesio metal da lugar deseablemente a la formación de una solución que contiene un mol de dicloruro de magnesio por cada dos moles de tricloruro de titanio, y la cual está sustancialmente libre de subproductos indeseables. Se puede añadir dicloruro de magnesio adicional a la solución para aumentar la relación  $Mg/Ti$ , si se desea. De forma muy deseada, se añade dicloruro de magnesio suficiente para dar lugar a una relación molar  $Mg/Ti$  de 1,5:1 a 15:1, más preferiblemente de 4:1 a 6:1. Se pueden añadir también compuestos de metales de transición adicionales, tales como los definidos previamente. Después de que la reducción se ha completado, se pueden añadir también compuestos donadores de electrones adicionales, especialmente aquellos que pueden tener funcionalidad reactiva con respecto al magnesio metal o al  $TiCl_4$ .

- Componentes adicionales de la composición de procatalizador pueden incluir elementos de relleno, agentes aglutinantes, disolventes, modificadores de la polimerización y los compuestos donadores de electrones mencionados con anterioridad. Por lo general, una mezcla líquida en la que la composición de haluro de magnesio es soluble se pone en contacto con el elemento de relleno, sílice con forma sustancialmente esférica en forma de partículas especialmente finas. El término “sustancialmente esférica”, según se usa en la presente memoria, quiere decir partículas que tienen una relación media de aspecto de entre 1,0 y 2,0, en donde la relación de aspecto se define como la relación entre la dimensión lineal mayor de una partícula y la dimensión lineal menor de la misma, según se determina a partir de imágenes de micrografía electrónica de barrido (SEM). Los elementos de relleno preferidos tienen un tamaño medio de partícula que varía entre 0,01  $\mu\text{m}$  y 12  $\mu\text{m}$ . Las partículas de relleno de mayor tamaño no se encajan tan densamente como las partículas más pequeñas, dejando huecos entre partículas en las partículas secas resultantes, en los cuales se inserta la composición de procatalizador y/o los agentes aglutinantes. Se debe utilizar una cantidad suficiente de composición de procatalizador y un agente aglutinante opcional para rellenar todos los huecos entre las partículas de relleno, lo que da lugar a la formación sobre la superficie de la partícula procatalizadora de un recubrimiento relativamente denso, duro y resistente a la rotura.
- El término “modificador de la polimerización”, según se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto añadido a la composición de procatalizador o a la mezcla de polimerización con objeto de modificar una o más propiedades del proceso o producto. Los ejemplos incluyen agentes de control de la selectividad utilizados para modificar la tacticidad y cristalinidad del polímero, así como agentes de control de la actividad añadidos para reducir la actividad del catalizador a temperaturas elevadas, evitando de esta forma reacciones de escape rápido o la formación de aglomerados de polímeros y problemas de funcionamiento.
- Los términos “D<sub>10</sub>”, “D<sub>50</sub>” y “D<sub>90</sub>” se emplean para indicar los respectivos percentiles de la distribución logarítmica normal del tamaño de partícula, por ejemplo, por medio de un analizador automático del tamaño de partícula, tal como un analizador de partículas de la marca Coulter™, que utilice un disolvente dodecano. Por tanto, las partículas que tienen un D<sub>50</sub> de 12  $\mu\text{m}$  tienen un tamaño medio de partícula de 12  $\mu\text{m}$ . Un D<sub>90</sub> de 18  $\mu\text{m}$  indica que el 90 por ciento de las partículas tienen un tamaño de partícula de menos de 18  $\mu\text{m}$ , y un D<sub>10</sub> de 8  $\mu\text{m}$  indica que el 10 por ciento de las partículas tienen un tamaño de partícula de menos de 8  $\mu\text{m}$ . La anchura o estrechez de una distribución de tamaño de partícula se puede dar por medio de su parámetro de dispersión. El parámetro de dispersión se define como  $(D_{90} - D_{10}) / (D_{50})$ .
- Los elementos de relleno apropiados son inertes con respecto a los otros componentes de la composición de procatalizador, y con respecto a los componentes activos empleados en cualquier polimerización posterior. Los compuestos adecuados pueden ser orgánicos e inorgánicos e incluyen, aunque no se limitan a ellos, sílices, dióxido de titanio, óxido de zinc, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, carbono y carbonato de calcio. En algunas realizaciones, el elemento de relleno es sílice pirógena hidrofóbica que confiere una viscosidad relativamente elevada a la suspensión y buena resistencia a las partículas secadas por pulverización. En otras realizaciones, se pueden utilizar dos o más elementos de relleno. Los elementos de relleno adecuados para su uso en la presente memoria incluyen los que se venden bajo la denominación comercial Gasil™, proporcionados por Ineos Corporation, y los que se venden bajo la denominación comercial Cabosil™, proporcionados por Cabot Corporation.
- Los elementos de relleno para su uso en la presente memoria pueden ser porosos y, si tienen un tamaño de partícula mayor que 1 micrómetro son preferiblemente porosos. La porosidad del elemento de relleno puede dar lugar a una mejor difusión del monómero dentro del interior de la partícula procatalizadora durante la polimerización. Las partículas de elemento de relleno poroso preferidas tienen un volumen de poro acumulado de entre 0,1 y 2,0 ml/g, calculado por medio de la técnica B.E.T. de acuerdo a la norma ASTM D3663-99. Estos elementos de relleno preferidos se caracterizan además por un área superficial que varía entre 25 m<sup>2</sup>/g y 200 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente entre 50 m<sup>2</sup>/g y 100 m<sup>2</sup>/g. El área superficial se puede medir también por medio de la técnica B.E.T.
- Los elementos de relleno no porosos, tales como las sílices pirógenas, las alúminas pirógenas y las titanias pirógenas tienen por lo común un tamaño de partícula muy pequeño, normalmente con tamaños de partícula primaria de menos de 0,1 micrómetros, aunque se pueden emplear también materiales en forma de agregados de partículas primarias.
- Sea cual sea la elección del elemento de relleno, éste debe estar seco, es decir, libre de agua absorbida. El secado del elemento de relleno se lleva a cabo por medio de su calentamiento a una temperatura por debajo del punto de sinterización o de fusión del material de relleno durante un período adecuado; o el material, por ejemplo sílice pirógena, puede, debido a su método de fabricación específico, ser naturalmente bajo en su contenido de humedad residual. Normalmente, se utilizan temperaturas de al menos 100 °C. Se pueden utilizar temperaturas más bajas cuando son aceptables períodos de secado prolongados, o cuando el soporte tiene una temperatura de sinterización o de fusión baja. Los materiales de relleno inorgánicos se secan normalmente a una temperatura de entre 200 y 800 °C. Además, el material de relleno se puede tratar opcionalmente en un porcentaje en peso de 1 a 8 con uno o más ácidos de Lewis, tales como compuestos de trióxido de aluminio o compuestos de organosilano, con objeto de eliminar impurezas polares, incluyendo agua o grupos hidroxilo.
- El elemento de relleno se emplea en general en una cantidad de entre el 1 y 95 por ciento del peso total de la composición de la suspensión procatalizadora. La cantidad del elemento de relleno empleado se ajusta para

producir una suspensión de la viscosidad deseada para un buen funcionamiento del secado por pulverización. Preferiblemente el elemento de relleno comprende entre el 10 y 98, preferiblemente entre el 20 y 95, y más preferiblemente entre el 25 y 90 por ciento del peso de la partícula procatalizadora seca.

5 En las patentes de EE.UU. nº 4.293.673, 4.728.705 y 6.187.866, y en otros documentos, se han descrito con anterioridad equipos y técnicas a modo ejemplo para el secado por pulverización. Sin embargo, según la presente invención las condiciones utilizadas en el proceso de secado por pulverización son críticas para la formación de las partículas procatalizadoras deseadas. En general, el secado por pulverización se lleva a cabo normalmente mediante la mezcla de una solución o suspensión del procatalizador con cualquier elemento de relleno, agente aglutinante, agente de control de la selectividad, modificador de la polimerización u otro componente de la composición. La mezcla resultante se calienta y pulveriza a continuación por medio de un dispositivo de pulverización apropiado para formar gotas discretas. La pulverización se efectúa normalmente mediante el paso de la solución a través del pulverizador junto con un gas inerte de secado. Para efectuar la pulverización se puede emplear una boquilla de pulverización o un disco centrífugo de alta velocidad. El caudal volumétrico de gas de secado es considerablemente mayor que el caudal volumétrico de la suspensión para efectuar la pulverización de la suspensión y la eliminación del disolvente o diluyente y otros componentes volátiles. El gas de secado no debe ser reactivo bajo las condiciones empleadas durante la pulverización. Los gases adecuados incluyen el nitrógeno y el argón. Sin embargo, se puede utilizar cualquier otro gas siempre y cuando no sea reactivo y lleve a cabo el secado deseado del procatalizador. En general, el gas de secado también se calienta para facilitar la eliminación rápida del diluyente o disolvente y la formación de partículas sólidas. Si el caudal volumétrico del gas de secado se mantiene en un nivel muy elevado, es posible emplear temperaturas de gas más bajas. La presión del gas de secado se ajusta además para proporcionar un tamaño de gota adecuado a lo largo de estos medios de pulverización. Las presiones de las boquillas de pulverización adecuadas están entre 100 – 1.500 kPa (1 – 200 psig), preferiblemente entre 170 y 1.100 kPa (10 – 150 psig). En la pulverización por centrifugación, el diámetro de la rueda de pulverización está normalmente entre 90 mm y 180 mm. La velocidad de la rueda se ajusta para controlar el tamaño de la partícula. Las velocidades de rueda típicas están entre 8.000 y 24.000 rpm, aunque se pueden utilizar velocidades mayores o menores si fuera necesario para obtener el tamaño de partícula deseado.

La figura 1 ilustra el efecto de las diferentes condiciones de formación de las gotas (pulverizador rotativo frente a pulverizador de boquilla) en el proceso de secado por pulverización. Como muestra la figura 1, en general se obtiene un tamaño de gota más pequeño mediante el uso de un pulverizador rotativo. Los presentes inventores han descubierto que la concentración del componente de magnesio de la composición de procatalizador en la suspensión utilizada para formar la gota en el proceso de secado por pulverización, así como las condiciones de secado empleadas en la formación de partículas a partir de las gotas pulverizadas, están directamente relacionadas con la morfología, así como con las propiedades mecánicas y químicas de la composición de procatalizador secada por pulverización resultante. En particular, la resistencia y la resistencia a la abrasión de las partículas procatalizadoras resultantes se mejora al utilizar concentraciones mayores de compuesto de magnesio en la suspensión procatalizadora utilizada para preparar las partículas, preferiblemente en combinación con unas condiciones de secado rápido. Se cree que la utilización de concentraciones mayores de compuesto de magnesio durante la formación de gotas da lugar a una mayor adhesión entre las partículas de relleno, así como a la formación de un recubrimiento o capa superficial monolítica, más gruesa y más fuerte. Las partículas resultantes son capaces de resistir mejor el desmoronamiento y la rotura durante las operaciones de formación, manipulación y suministro. Además, el recubrimiento más grueso y más fuerte da lugar a una partícula catalizadora activada final que es más robusta y menos propensa a la fractura durante las etapas iniciales de la reacción de polimerización. Se cree que estas dos características contribuyen a la reducción de la generación de elementos finos de polímero.

Con el término “sustancialmente saturado” se quiere decir que el compuesto de magnesio, especialmente un compuesto de haluro de magnesio, forma una solución en el diluyente o disolvente que contiene al menos el 90 por ciento de la concentración de saturación del compuesto de magnesio y que incluso puede exceder los límites de concentración de la solución normales del diluyente o disolvente a la temperatura de la pulverización. Pueden surgir soluciones sobresaturadas del compuesto de magnesio debido al hecho de que la solubilidad puede reducirse a medida que se incrementa la temperatura, de manera que tras el calentamiento de la suspensión se supera el umbral de saturación. Debido a la presencia de elementos de relleno y otros materiales disueltos o sin disolver en la suspensión, la utilización de presiones elevadas, mezcla extrema y condiciones de flujo turbulento, y a la brevedad de la exposición a temperaturas elevadas, la precipitación del compuesto de magnesio, si es que ocurre, no es en detrimento de las propiedades de la partícula. Además, la utilización de las condiciones anteriores de concentración de la suspensión y las condiciones de secado rápido dan lugar a la formación de partículas huecas, relativamente robustas, con recubrimiento grueso, especialmente en los intervalos de diámetros mayores. Se cree que tales partículas son relativamente inmunes a la generación de elementos finos de polímero y altamente eficientes, ya que el material catalizador se concentra sobre la superficie de las partículas y no de forma aislada dentro del interior del mismo.

El aislamiento del material en el interior de las partículas procatalizadoras generalmente sólidas se considera que es perjudicial debido al hecho de que las diferentes velocidades de difusión de los diferentes monómeros pueden afectar a la concentración de monómero disponible en el interior de la partícula en comparación con la concentración aparente de monómero. Esto da lugar, a su vez, a diferencias en el polímero formado por las ubicaciones catalizadoras situadas en el interior de la partícula en comparación con las de la superficie, especialmente cuando

se preparan copolímeros a partir de mezclas de monómeros. Además, otra ventaja de los procatalizadores que comprenden un porcentaje relativamente elevado de partículas catalizadoras huecas es que la polimerización no se caracteriza por periodos de inducción prolongados o perfiles de descomposición largos, debido esto nuevamente al hecho de que los factores de difusión se reducen de forma significativa.

5 Por lo general, las suspensiones de materia prima utilizadas para preparar las partículas de la invención están al menos al 90 por ciento de la concentración de saturación del compuesto de haluro de magnesio, más preferiblemente dicloruro de magnesio, en el disolvente o diluyente a la temperatura empleada durante la pulverización. Cuando se secan por pulverización, tales suspensiones generan partículas discretas que tienen al menos algunos huecos interiores en las mismas y una corteza o revestimiento exterior con las propiedades físicas deseadas. En algunas realizaciones, las partículas secadas por pulverización tienen partículas más pequeñas encapsuladas dentro de un recubrimiento exterior o fijadas al mismo, y que a veces llenan por completo, o casi por completo, el interior de las partículas resultantes. Aunque por lo general, después del secado o de la eliminación del diluyente o disolvente, una parte del volumen interior de tales partículas queda relativamente vacía, reduciendo de esta forma la densidad de las partículas resultantes y mejorando la eficacia catalizadora. Aunque la superficie de las partículas se describe como monolítica, se debe entender que la corteza o recubrimiento puede incluir poros, crestas, grietas, fisuras u otras discontinuidades que permitan la comunicación con el interior de la partícula sin salirse del alcance de la presente invención. Preferiblemente, las regiones relativamente vacías del interior de la partícula que conforman la mitad central del volumen interior de la partícula comprenden no más del 20 por ciento, más preferiblemente no más del 10 por ciento, de la masa de la partícula.

20 Un método para la determinación de la relación de grosor en una partícula secada por pulverización es embeber las partículas en una matriz de material inerte, tal como polietileno. A continuación la muestra se pule o se corta para dejar al descubierto una sección transversal de partículas representativas. Se puede emplear a continuación cualquier tipo adecuado de microscopía para determinar de forma visual la relación media de grosor de las partículas.

25 Las partículas secadas por pulverización se caracterizan también por su distribución de tamaño. En algunas realizaciones, las partículas catalizadoras secadas por pulverización tienen un parámetro de dispersión menor que 2,0, preferiblemente menor que 1,8. Un parámetro de dispersión más reducido tiene un porcentaje menor de partículas que puede que sean demasiado pequeñas o demasiado grandes para una aplicación dada. El parámetro de dispersión deseado varía en función de la aplicación.

30 En el funcionamiento de la invención, las partículas procatalizadoras secadas por pulverización se combinan con un cocatalizador para formar la composición de catalizador activa. La activación puede ocurrir antes, simultáneamente o después de entrar en contacto con el monómero o monómeros que han de ser polimerizados. En una realización preferida, el procatalizador se activa parcial o completamente fuera del reactor de polimerización al entrar en contacto el mismo con un parte del cocatalizador en un hidrocarburo líquido inerte, tal y como se describe en las patentes de EE.UU. n° 6.187.866 o 6.617.405. Después de que la composición de procatalizador entre en contacto con el cocatalizador, se puede eliminar el disolvente hidrocarbonado por medio de secado, y la composición de catalizador se suministra posteriormente al reactor de polimerización, donde la activación se completa con cantidades adicionales del mismo, o diferente, cocatalizador, si es necesario.

40 El catalizador parcialmente activado o la composición de procatalizador sin activar y el cocatalizador, o las cantidades adicionales de cocatalizador, se suministran al interior del reactor o de las estructuras componentes del mismo a través de las mismas o diferentes líneas de suministro. De forma deseada, la cantidad de cocatalizador empleada es suficiente para producir una relación molar basada en el metal de transición en el procatalizador de entre 1000:1 y 10:1. En múltiples reactores que operan en serie, se pueden añadir al segundo reactor cantidades adicionales de procatalizador, de cocatalizador o de ambos, según se desee, para controlar las condiciones de polimerización.

45 En algunas realizaciones, los catalizadores preparados de acuerdo a la presente invención han mejorado la productividad, especialmente cuando se han empleado en un procedimiento de polimerización de olefinas en fase gaseosa. Se ha de entender que los catalizadores descritos en la presente memoria se pueden utilizar en polimerizaciones en solución, en suspensión o en fase gaseosa. Los monómeros apropiados para la polimerización incluyen olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, diolefinas, cicloolefinas y mezclas de las mismas. Especialmente apropiados son los procesos de homopolimerización de etileno y copolimerizaciones de etileno con  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, tal como por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

55 En un proceso continuo en fase gaseosa, la composición de procatalizador parcial o completamente activada se suministra de forma continua al reactor, con partes discretas de cualquier componente activador adicional que se requiera para completar la activación. La polimerización se lleva a cabo, por lo general, en un lecho fluidizado, en ausencia de venenos de catalizadores tales como humedad, oxígeno, CO, CO<sub>2</sub> o acetileno, en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de la composición de catalizador, a una temperatura y a una presión suficientes como para iniciar la reacción de polimerización. Tales procesos se utilizan comercialmente para la producción de polietileno de alta densidad (HDPE, high density polyethylene, por sus siglas en inglés), polietileno de media



densidad (MDPE, medium density polyethylene, por sus siglas en inglés) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, linear low density polyethylene, por sus siglas en inglés), y son bien conocidos por el experto en la técnica.

5 Bajo un conjunto dado de condiciones de operación, el lecho fluidizado se mantiene a una altura esencialmente constante por medio de la retirada de una parte del lecho como producto a una velocidad igual a la velocidad de formación del producto polimérico en partículas. Puesto que la velocidad de generación de calor está directamente relacionada con la formación de producto, una medición del incremento de temperatura del gas a lo largo del reactor (la diferencia entre la temperatura del gas de entrada y la temperatura del gas de salida) es determinante de la velocidad de formación de polímero en partículas a una velocidad de gas constante. Sin embargo, la formación de un exceso de elementos finos puede perturbar el control de la altura del lecho y dar lugar a problemas de funcionamiento en el reactor.

10 El peso molecular de los polímeros obtenidos por cualquier proceso adecuado se indica de forma conveniente por medio de la utilización de mediciones del flujo de fusión. Una de tales mediciones es el índice del flujo de fusión (MI, melt index, por sus siglas en inglés, o I2), obtenido de acuerdo a la norma ASTM D-1238, Condición E, medido a 190 °C y con una carga aplicada de 2,16 kilogramos (kg), expresado como gramos por cada 10 minutos. Algunos polímeros que se han preparado utilizando algunos catalizadores descritos en la presente memoria tienen unos valores MI que varían entre 0,1 y 1.000 gramos/10 minutos. La velocidad del flujo de fusión (MFR, melt flow rate, por sus siglas en inglés, o I21) es otro método para la caracterización de los polímeros y se mide de acuerdo a la norma ASTM D-1238, Condición F, utilizando 10 veces el peso usado en el test del índice del flujo de fusión anterior. La velocidad del flujo de fusión es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Por tanto, cuanto mayor es el peso molecular, menor es la velocidad del flujo de fusión, aunque la relación no es lineal. La relación del flujo de fusión (MFR, melt flow ratio, por sus siglas en inglés) es la relación entre la velocidad del flujo de fusión y el índice del flujo de fusión. Ésta está en correlación con la distribución de peso molecular del polímero producto. MFRs más bajas indican distribuciones de peso molecular más estrechas. Los polímeros que se han preparado utilizando algunos catalizadores descritos en la presente memoria tienen unos valores MFR que varían entre 20 y 40.

25 Los tamaños medios de las partículas se calculan a partir de los datos del análisis granulométrico de acuerdo a la norma ASTM D-1921, Método A, utilizando una muestra de 500 g. Los cálculos se basan en las fracciones de peso que se quedan sobre los tamices. La densidad aparente se determina de acuerdo a la norma ASTM D-1895, Método B, vertiendo la resina dentro de un cilindro graduado de 100 ml hasta la línea de 100 ml, sin agitar el cilindro, y se pesa por diferencia.

30 Los polímeros se pueden caracterizar también por su densidad, Los polímeros de la presente memoria pueden tener una densidad de entre 0,85 y 0,98 g/cm<sup>3</sup>, medida en una columna de gradiente de densidad de acuerdo a la norma ASTM D-792, en la que se prepara y acondiciona una placa durante una hora a 100 °C para aproximarse a la cristalinidad de equilibrio.

### Ejemplos

35 Se ha de entender que la presente invención es utilizable en ausencia de cualquier componente que no se haya descrito de forma específica. Los siguientes ejemplos se proporcionan con objeto de ilustrar aún más la invención y no se han de interpretar como limitativos. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en peso. El término "de un día para otro", si se usa, se refiere a un periodo de aproximadamente 16 - 18 horas, "temperatura ambiente", si se usa, se refiere a una temperatura de 20 - 25 °C, y "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla de oligómeros de propileno hidrogenados, en su mayoría isoalcanos C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>, disponibles comercialmente bajo el nombre comercial Isopar E™ de ExxonMobil Chemicals, Inc.

### Preparación del procatalizador secado por pulverización

45 Una suspensión de tetrahidrofurano que contiene MgCl<sub>2</sub> disuelto, un elemento de relleno de sílice pirógena tratado con silano (Cabosil™ TS-610 proporcionado por Cabot Corp.) y TiCl<sub>3</sub> (preparado sustancialmente de acuerdo a las enseñanzas de la patente de EE.UU. n° 6.187.866) se seca por pulverización utilizando un secador por pulverización de ciclo cerrado de 2,4 m (8 pies) de diámetro que está provisto de un pulverizador rotativo. La velocidad del pulverizador rotativo se ajusta para producir partículas con un tamaño de partícula sustancialmente uniforme que tengan un D50 de aproximadamente 24 µm. Se introduce gas nitrógeno dentro del secador por pulverización a unas temperaturas de entrada de entre 130 - 160 °C y se hace circular dentro del secador a una velocidad de aproximadamente 200 - 300 kg/hora. La suspensión se suministra al secador por pulverización a una temperatura de 35 °C y a una velocidad suficiente como para dar lugar a una temperatura del gas de salida de aproximadamente 115 - 120 °C. La presión de la cámara de secado por pulverización se mantiene a una presión ligeramente por encima de la atmosférica (5 - 7,5 Pa por encima de la atmosférica). Se prepara un procatalizador comparativo utilizando una suspensión procatalizadora que tiene una concentración menor de MgCl<sub>2</sub> y utilizando una velocidad de orificio menor, como se indica en la tabla 1. Ambas partículas contienen aproximadamente un 30 por ciento de elemento de relleno y son sustancialmente de forma esférica.

Tabla 1

	Concentración de MgCl <sub>2</sub> (g-mol/kg suministro)	Velocidad de orificio (cm/seg)	D10	D50	D90
A*	0,510	35	8,3	22,8	44,1
Ex. 1	0,575	60	8,7	24,9	54,1
Saturación	0,62				

\* comparativo, no un ejemplo de la invención

5 Como se puede ver por comparación de los resultados indicados en la tabla 1, las partículas procatalizadoras de la invención tienen una proporción mayor de partículas más grandes (> 25 µm de tamaño de partícula) en comparación con el catalizador comparativo. La figura 2 contiene una fotografía tomada con técnicas SEM de las partículas preparadas según la invención. La figura 3 contiene una fotografía tomada con técnicas SEM de una muestra microtomada que ilustra la relación de grosor relativamente grande del recubrimiento de las partículas mayores en el procatalizador inventado.

#### Homopolimerización de etileno en fase gaseosa

10 Se utilizan reactores de polimerización en serie, experimentales, de doble lecho fluidizado para la preparación de homopolímeros de polietileno bajo las condiciones de reacción indicadas en la tabla 2. Bajo las condiciones de funcionamiento, se añade un procatalizador y un cocatalizador (trietilaluminio) bajo condiciones de polimerización al primer reactor y se descarga el producto al segundo reactor, y la polimerización continúa sin que se añadan cantidades adicionales de catalizador o cocatalizador. Se hace funcionar el primer reactor bajo condiciones de baja  
15 concentración de etileno para dar lugar a un producto homopolímero de elevado peso molecular. El segundo reactor se hace funcionar a elevada concentración de hidrógeno para dar lugar a un polímero de bajo peso molecular. Estas condiciones de polimerización favorecen una generación excesiva de elementos finos de resina. De hecho, la polimerización comparativa finaliza de forma prematura debido a la pérdida del control del nivel del lecho fluidizado. Los resultados se muestran en la tabla 2.

20

Tabla 2

Propiedades del proceso/producto	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 1	Reactor 2
Catalizador	Comp. A		Ex. 1	
Cantidad de catalizador (cm <sup>3</sup> /hr)	9,0		9,0	
Temperatura (°C)	80,0	109,9	80,0	109,9
Presión parcial del etileno (kPa)	274	529	288	654
Relación molar H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	0,044	1,8	0,044	1,8
Porcentaje molar de etileno	12,7	19,3	13,2	23,7
Porcentaje molar de hidrógeno	0,6	34,8	0,6	42,7
Porcentaje molar de isopentano	6,2	0,3	6,2	0,3
Porcentaje molar de nitrógeno	80,4	45,4	79,7	33,1
Peso del lecho (kg)	28,4	37,1	28,5	34,2
Tiempo de residencia (hr)	2,0	1,60	1,8	1,38
STY <sup>1</sup> (kg/hr/m <sup>3</sup> )	0,042	0,060	0,053	0,070
SGV <sup>2</sup> (m/seg)	0,79	0,49	0,49	0,49
Índice de flujo (I21, dg/min)	0,22	4,3	0,21	6,0
Índice del flujo de fusión (I2, dg/min)	-	0,04	-	0,05
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9462	0,9616	0,9465	0,9626
Titanio (ppm)	5,9	3,3	4,5	2,4

## ES 2 535 821 T3

Propiedades del proceso/producto	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 1	Reactor 2
Aluminio (ppm)	132,1	79,5	136,7	76,5
Al/Ti	39,9	43,5	53,5	57,0
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	0,365	0,399	0,337	0,374
Tamaño medio de las partículas (D50, mm)	0,610	0,610	0,838	0,813
Resultados del tamizado <sup>3</sup>				
≥ 2,0 mm	13,7	15,2	33,9	31,80
≥ 1,0, < 2,0 mm	37,0	35,1	36,9	35,2
≥ 0,5, < 1,0 mm	36,6	34,4	23,3	24,3
≥ 0,25, < 0,5 mm	10,6	11,5	5,0	6,9
≥ 0,125, < 0,25 mm	1,6	3,2	0,6	1,5
< 0,125 mm	0,5	0,7	0,2	0,3

<sup>1</sup>. Rendimiento por unidad de tiempo (STY, space time yield, por sus siglas en inglés)

<sup>2</sup>. Velocidad superficial del gas (SGV, superficial gas velocity, por sus siglas en inglés)

<sup>3</sup>. Porcentaje de producto que tiene un tamaño de partícula en el intervalo indicado

5 Como se puede ver haciendo referencia a los resultados del tamizado de la tabla 2, el producto polímero producido con el procatalizador de la invención ha reducido en gran medida la generación de partículas finas. En particular, la generación de partículas con una dimensión de tamiz de menos de 0,25 mm (finas) se reduce por encima del 50 por ciento utilizando los procatalizadores de la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de una composición de procatalizador Ziegler-Natta en forma de partículas sólidas y que comprende fracciones de magnesio, haluro y metales de transición, teniendo dichas partículas un tamaño medio (D50) de entre 10 y 70  $\mu\text{m}$ , y que comprende al menos un 5 por ciento de partículas que tienen un volumen interno hueco, sustancial o completamente encerrado por una capa superficial monolítica (recubrimiento), teniendo dicha capa una relación media grosor de recubrimiento / tamaño de partícula (relación de grosor), determinada por medio de técnicas de micrografía electrónica de barrido (SEM) para partículas que tienen un tamaño de partícula mayor que 30  $\mu\text{m}$ , de más de 0,2, comprendiendo las etapas del método:
- 5
- a) proporcionar una composición líquida que comprenda i) un compuesto de haluro de magnesio, ii) un disolvente o diluyente, iii) un compuesto de metal de transición, en el que el compuesto de metal de transición es un haluro de titanio o un haloalcoholato de titanio que tiene de 1 a 8 átomos de carbono por cada grupo alcoholato, iv) opcionalmente un donador de electrones interno, y v) opcionalmente además un elemento de relleno;
- 10
- b) secar por pulverización la composición para formar una partícula secada por pulverización; y
- c) recoger las partículas sólidas resultantes, caracterizado por que la concentración del compuesto de haluro de magnesio está presente en una cantidad que es al menos el 90 por ciento de la concentración de saturación en el disolvente o diluyente.
- 15
2. El método de la reivindicación 1, en el que el disolvente o diluyente es tetrahidrofurano.
3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la composición líquida secada por pulverización comprende un elemento de relleno.
- 20
4. El método de la reivindicación 3, en el que el elemento de relleno son partículas de sílice que tienen una relación media de aspecto de entre 1,0 y 2,0, en donde la relación de aspecto es la relación entre la dimensión lineal mayor de una partícula y la dimensión lineal menor de la misma, según se determina a partir de imágenes SEM, y un tamaño medio de partícula que varía entre 0,01  $\mu\text{m}$  y 12  $\mu\text{m}$ .
5. El método según la reivindicación 1, en el que el tamaño medio de partícula de la composición de procatalizador es de entre 20 y 35  $\mu\text{m}$ .
- 25
6. El método según la reivindicación 1, en el que al menos un 25 por ciento de las partículas de la composición de procatalizador tienen una relación de grosor de más de 0,2.
7. El método según la reivindicación 6, en el que al menos un 25 por ciento de las partículas de la composición de procatalizador tienen una relación de grosor de más de 0,25.
- 30
8. Un procedimiento para la producción de un polímero que comprende poner en contacto al menos un monómero olefínico con un procatalizador obtenido por medio de un método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y un cocatalizador bajo condiciones de polimerización de olefinas para formar un producto polímero.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el etileno es homopolimerizado o copolimerizado con una o más  $\alpha$ -olefinas.

Fig. 1

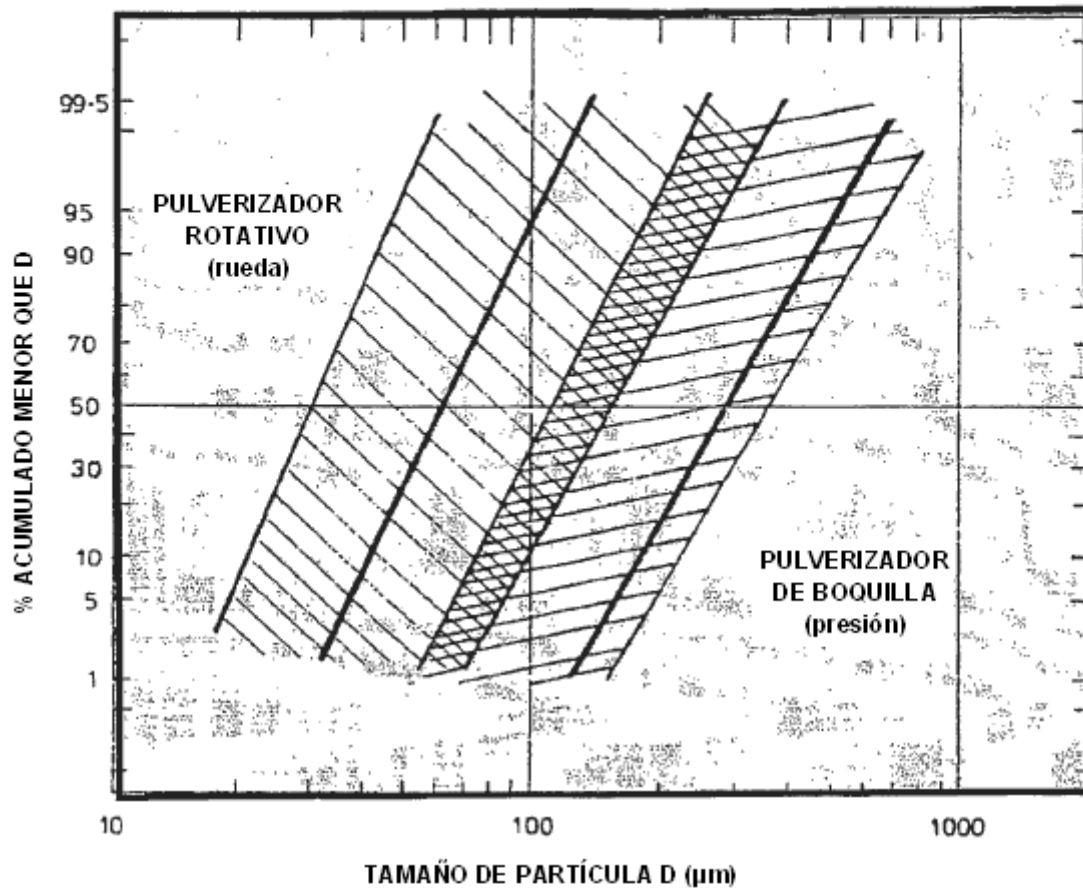


Fig. 2

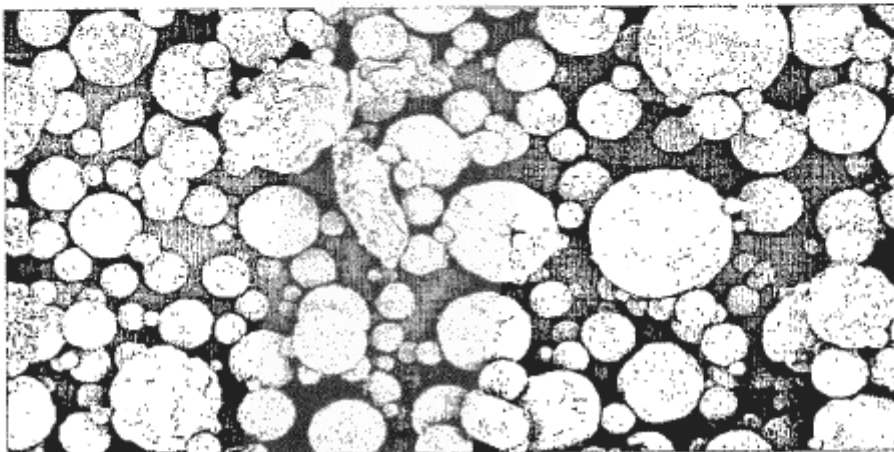


Fig. 3

