(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 546 516**

(51) Int. CI.:

C08F 10/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2011 E 11808804 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 2658883**

(54) Título: **Control de la distribución de peso molecular de resinas usando sistemas de catalizador mixtos**

(30) Prioridad:

31.12.2010 US 201061428964 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.09.2015

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

JORGENSEN, ROBERT JAMES

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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

Control de la distribución de peso molecular de resinas usando sistemas de catalizador mixtos

Campo de la invención

La invención se refiere a un proceso para producir polímeros basados en olefina de peso molecular muy elevado ya sea en un sistema de polimerización en suspensión o en un sistema de polimerización en fase gas en una operación en modo condensado, polímeros basados en olefina de peso molecular muy elevado producidos de este modo y artículos preparados a partir de dichos polímeros. Más específicamente, la invención se refiere a un proceso para controlar la distribución de peso molecular de polímeros producidos con catalizadores de tipo Ziegler-Natta de metal mixtos en reactores de polimerización en fase gas, independientemente de los cambios de composición del catalizador.

Antecedentes de la Invención

Las resinas basadas en olefina de peso molecular elevado, en particular las resinas con fracciones de peso molecular elevado de $>10^{6}$ g/mol en cantidades mayores que dos por ciento en peso, resultan deseables con propiedades mecánicas mejoradas, tales como las producidas a partir de resina de moldeo por soplado HDPE, en la que el hinchamiento de la resina es importante. Uno de los procesos más eficientes para la producción de polímeros y copolímeros de etileno es el proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa. Con el fin de maximizar la eficacia y minimizar los costes de operación del sistema, lo mejor es llevar a cabo dicho proceso en el denominado modo "condensado" o "supercondensado", en el cual se condensa una fracción grande del gas de reciclaje y se recicla de nuevo al interior del reactor.

También resulta deseable la capacidad de controlar la distribución de peso molecular ("MWD") de un sistema de polimerización de olefinas. Se conocen diversas técnicas para modificar la distribución de peso molecular en la técnica. La manipulación de las variables del proceso, por ejemplo, permite cierto cambio en la distribución de peso molecular. No obstante, los factores económicos (es decir, una temperatura de reacción demasiado baja tiene como resultado un rendimiento pobre), los factores físicos (la temperatura de reacción, por ejemplo, puede ser limitante si el polímero se convierte en blando o adherente) y las limitaciones del proceso (por ejemplo, la presión total, la solubilidad del monómero en el polímero) limitan el alcance hasta el cual se pueden manipular las variables del proceso. La capacidad de controlar las propiedades del polímero, tales como MWD, usando un componente tal como un catalizador co-alimentado o un co-catalizador resulta altamente deseable.

Muchos factores afectan a la capacidad de operación de los reactores de lecho fluidizado en fase gas. Preferentemente, el catalizador es inactivo a temperaturas muy elevadas (es decir, cerca del punto de fusión del polímero). La desactivación del catalizador también es una consideración en las ubicaciones de los reactores con excesivo calor, por ejemplo, aquellas partes del reactor en las cuales se puede acumular la resina, dando lugar a laminación o formación de bloques.

Por tanto, sería ventajoso disponer de un sistema de catalizador para el cual se pudiera modificar la distribución de peso molecular de la resina producida sin necesidad de cambiar la formulación del catalizador.

Sumario de la invención

La presente invención es un proceso para producir polímeros de poliolefina y polímeros producidos a partir de dicho proceso.

En una realización, la presente invención proporciona un proceso de polimerización para producir un polímero de poliolefina que comprende: poner en contacto en un reactor de polimerización una o más olefinas, un primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta, un segundo procatalizador Ziegler-Natta y al menos un cocatalizador; en el que el primer procatalizador de Ziegler-Natta está libre de cualquier componente donante de electrones y el segundo procatalizador de Ziegler-Natta comprende al menos un componente de donante de electrones.

En una realización alternativa, la invención proporciona un polímero de poliolefina producido por medio del proceso de la invención.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso y un polímero, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que el primer procatalizador de Ziegler-Natta comprende el producto de reacción secado por pulverización que es el resultado de poner en contacto un compuesto metálico del Grupo 4 con uno o más compuestos de titanio seleccionados entre el grupo de TiCl3 (activado con Al o reducido con hidrógeno) y Ti(OR)4 en la que R es etilo, isopropilo o n-butilo en presencia de una disolución de alcohol que comprende al menos un alcohol C2-C4 y al menos uno de MgCl2 y compuestos de magnesio que forman MgCl2 en presencia de una disolución de alcohol; y en el que el segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta corresponde a la fórmula $[Mg]_dTi(ORe)eXf[ED]q$, en la que; Re es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o COR´ en la que R´ es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14

átomos de carbono; cada grupo ORe es igual o diferente; X es de manera independiente R', cloro, bromo o yodo; d es de 0,5 a 5; e es 0-12; y f es 1-10; ED es un donante de electrones; q es de 0 a 50; y r es 0, 1, o 2.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso y polímero, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que el primer y segundo procatalizadores de tipo Ziegler-Natta se mezclan antes de alimentarse en el reactor para formar una alimentación de procatalizador mixta.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso y polímero, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, exceptuando que el primer y segundo procatalizadores de tipo Ziegler-Natta se alimentan por separado al reactor.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso y polímero, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que se disminuye la alimentación del primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta a medida que aumenta la segunda alimentación del segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso y un polímero, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la alimentación de procatalizador mixto comprende de 0,8 a 2,1 % en peso del segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta y de 99,2 a 97,9 % en peso del procatalizador de tipo Ziegler-Natta basado en el peso total del primer y segundo procatalizadores Ziegler-Natta.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso y un polímero, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, exceptuando que se añade donante de electrones alguno al reactor.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso y polímero, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, exceptuando que el proceso además comprende añadir un aditivo de continuidad al reactor.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso y polímero, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, exceptuando que los porcentajes en peso relativos del primer y segundo procatalizadores de tipo Ziegler-Natta producen una variación en el peso molecular del polímero de poliolefina.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso y polímero, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que los porcentajes relativos del primer y segundo procatalizadores de tipo Ziegler-Natta producen una variación en la distribución de peso molecular del polímero de poliolefina.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso y polímero, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que una o más poliolefinas comprenden etileno y además en el que se varía la presión parcial de etileno para mantener una tasa constante de producción de poliolefina.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso y polímero, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que el procatalizador de tipo Ziegler-Natta tiene una respuesta de productividad de segundo orden frente a la concentración de etileno.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso y polímero, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la polimerización es en un reactor en suspensión o en un reactor de lecho fluidizado.

En una realización, la presente invención proporciona un proceso de polimerización para producir un polímero de poliolefina que consiste esencialmente en: poner en contacto en un reactor de polimerización una o más olefinas, un primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta, un segundo procatalizador Ziegler-Natta y al menos un cocatalizador; en el que el primer procatalizador de Ziegler-Natta está libre de cualquier componente donante de electrones y el segundo procatalizador de Ziegler-Natta comprende al menos un componente de donante de electrones.

Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; entendiéndose, sin embargo, que esta invención no está limitada a las disposiciones e instrumentalidades concretas mostradas.

Fig. 1 es un gráfico que ilustra la tasa de transición del Procatalizador B al Procatalizador A en el Ejemplo de la Invención 2;

Fig. 2 es un gráfico que ilustra la tasa de producción de la transición de procatalizador que se muestra en la Figura 1; y

Fig. 3 es un gráfico que ilustra el efecto sobre el índice de flujo del polímero, I_{21}, de la transición de la alimentación de procatalizador que se ilustra en la Figura 1.

Descripción detallada de la invención

El término "catalizador" o la expresión "composición de catalizador", según se usan en la presente memoria, se refiere a compuestos de metal de transición, o sus mezclas, que son útiles para catalizar la polimerización de monómeros polimerizables por adición. Los catalizadores preferidos son mezclas o complejos de metales de transición que no son metalocenos y compuestos de magnesio, tales como compuestos de cloruro de magnesio, denominados de forma alternativa catalizadores Ziegler-Natta o catalizadores de tipo Ziegler-Natta.

El término "procatalizador", según se usa en la presente memoria, significa una composición de catalizador lista para inyección o alimentación en un reactor de polimerización y que se activa hasta un catalizador de polimerización activo dentro del reactor de polimerización por medio de un componente adicional, un cocatalizador, tal como cocatalizador de alquilo de aluminio.

El término "precursor" y la expresión "precursor de catalizador", según se usan en la presente memoria, significan una parte de la composición de catalizador que contiene metales de transición que se somete a una etapa de reacción adicional para convertirla en un procatalizador.

El término "polímero" se usa en la presente memoria para indicar, por ejemplo, un homopolímero, un copolímero o un terpolímero. El término "polímero", según se usa en la presente memoria, también incluye interpolímeros, tales como los preparados por medio de copolimerización de etileno con α-olefinas C_3-C_{10} o polipropileno con α-olefinas C_4-C_{10}.

La terminología "interpolímero," como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye así copolímeros, usados normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

Cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria incluye todos los valores desde el valor inferior al valor superior, en incrementos de una unidad, a condición de que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. A modo de ejemplo, si se afirma que una propiedad de composición, física u otra, tal como, por ejemplo, peso molecular, es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y los sub-intervalos, tales como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., se enumeren de forma expresa en la presente memoria descriptiva. Para intervalos que contienen valores que son menores de uno o que contienen números fraccionarios mayores de uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menores de 10 (por ejemplo, 1 a 5), se considera típicamente que una unidad es 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente y se tiene que considerar que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado se indican expresamente en esta solicitud.

La invención proporciona un proceso de polimerización para producir un polímero de poliolefina que comprende poner en contacto en un reactor de polimerización de lecho fluidizado o un reactor de polimerización en suspensión una o más olefinas, un primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta, un segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta y al menos un cocatalizador, en el que el procatalizador de tipo Ziegler-Natta está libre de cualquier componente de donante de electrones y el segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta comprende al menos un componente de donante de electrones.

El primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta puede comprender el producto de reacción secado por pulverización que es el resultado de poner en contacto un compuesto de metal del Grupo 4 con uno o más compuestos de Titanio seleccionados entre el grupo de $TiCl_3$ (activado con Al o reducido con hidrógeno), y $Ti(OR)_4$ en la que R es etilo, isopropilo o n-butilo en presencia de una disolución de alcohol que comprende al menos un alcohol C_2-C_4 y al menos uno de $MgCl_2$ y compuestos de magnesio que forman $MgCl_2$ en presencia de la disolución de alcohol. Alternativamente, el procatalizador de tipo Ziegler-Natta puede ser uno o más de cualquiera de los procatalizadores divulgados en los ejemplos comparativos de la solicitud relacionada US 2011/251361 (U.S. Serial Nº. Serie. 12/759.515) presentada el 13 de abril de 2010.

El segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta puede comprender un compuesto que tiene la fórmula Mg_m $TiX_p(OR)_r$ [ED]q, en la que: m es de 1 a 56, preferentemente de 1,5 a 10; p es de 5 a 115, preferentemente de 6 a 13; q es de 2 a 85, preferentemente de 3 a 12; r está entre 0 y 4; R es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o COR´ en la que R´ es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR^e es igual o diferente; X es independientemente cloro, yodo o bromo; ED es un compuesto donante de electrones escogidos entre ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, éteres alifáticos, éteres cicloalifáticos y cetonas alifáticas. De particular utilidad son los ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos saturados que contienen de 1 a 4 átomos de carbono; ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos aromáticos que contienen de 7 a 8 átomos de carbono; éteres alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 5 átomos de carbono; éteres cicloalifáticos que contienen de 4 a 5 átomos de carbono, preferentemente mono- o di-ésteres que contienen 4 átomos de carbono; y cetonas alifáticas que contienen

de 3 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 4 átomos de carbono. El donante de electrones más preferido es tetrahidrofurano.

Posteriormente, se puede aislar el segundo componente de procatalizador de Ziegler-Natta en forma de sólido por medio de secado por pulverización o impregnación en soportes sólidos inertes. El secado por pulverización resulta especialmente preferido.

La etapa de puesta en contacto del proceso de la invención puede tener lugar en cualquier reactor de polimerización apropiado. En realizaciones preferidas, el proceso de la invención se lleva a cabo en configuraciones de reactor divulgadas en el documento WO2008US87581 y el documento WO2008US87378. Dichos reactores incluyen reactores múltiples en serie.

El primer y segundo procatalizadores de tipo Ziegler-Natta se pueden mezclar antes de alimentarlos al reactor para formar una alimentación de procatalizador mixto. La alimentación de procatalizador mixto comprende entre 0,5 y 20 % en peso del segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta y entre 99,5 y 80 % en peso del primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta sobre el peso total del primer y segundo procatalizadores de Ziegler-Natta. Todos los valores individuales iguales o mayores que 0,5 % en peso e iguales o menores que 10 % en peso del procatalizador de tipo Ziegler-Natta se incluyen y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el procatalizador de tipo Ziegler-Natta podría tener un límite superior de 2,1 % en peso, 1,9 % en peso, 1,6 % en peso o 1,3 % en peso, y un límite inferior de 0,8 % en peso, 0,9 % en peso, 1,1 % en peso o 1,2 % en peso. De igual forma, todos los valores individuales iguales o mayores que 97,9 % en peso e iguales o menores que 99,2 % en peso del segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta podría tener un límite superior de 99,2 % en peso, 98,9 % en peso, 98,5 % en peso o 98,0 % en peso, y un límite inferior de 97,9 % en peso, 98,0 % en peso, 98,3 % en peso o 98,4 % en peso.

Alternativamente, el primer y segundo procatalizadores de tipo Ziegler-Natta se pueden alimentar por separado en el reactor. Alternativamente, el primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta se puede alimentar en un reactor de polimerización, disminuyéndose posteriormente la cantidad de procatalizador de tipo Ziegler-Natta. Alternativamente, el proceso de polimerización puede dar comienzo sin alimentación del segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta, aumentándose posteriormente la cantidad del segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta.

Alternativamente, las cantidades y tasas de alimentación del primer y segundo procatalizadores de tipo Ziegler-Natta se pueden adaptar para producir una variación en el peso molecular y/o la distribución de peso molecular del polímero de poliolefina producido por medio del proceso de la invención.

La etapa de contacto del proceso de la invención se puede llevar a cabo en ausencia de cualquier donante de electrones añadido al reactor de polimerización que no sea el donante de electrones que es un componente del segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta.

La etapa de contacto se puede llevar a cabo en presencia de un aditivo de continuidad que mejore la capacidad de operación del reactor de polimerización. Dichos aditivos de continuidad se divulgan en el documento Wo2009088701.

Se puede usar el proceso de la invención para producir un polímero de poliolefina. En determinadas realizaciones, el polímero de poliolefina es polietileno. En otras realizaciones, el polímero de poliolefina puede ser un copolímero, del modo más preferido que incluye unidades de etileno y unidades de una olefina C3-C6. Los polímeros de poliolefina producidos por medio de algunas realizaciones del proceso de la invención pueden tener un valor de I_{21} que está entre 7 % y 12 %, alternativamente entre 8 % y 11 %, alternativamente entre 9 % y 10 %, mayor que el de los polímeros de poliolefina producidos únicamente en presencia del primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta. Los polímeros de poliolefina producidos por medio de algunas realizaciones del proceso de la invención pueden tener un I_{21}/I_2 que esté entre 10 % y 16 %, alternativamente entre 11 % y 15 %, alternativamente entre 12 % y 14 %, menor que el de los polímeros de poliolefina producidos únicamente en presencia del primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta.

La presión parcial de una o más olefinas mantenidas en el reactor de polimerización puede variar en algunas realizaciones de la invención, con el fin de mantener una tasa deseada constante de producción de poliolefinas.

Los reactores de lecho fluidizado en fase gas útiles en la invención se describen en el documento WO2008US87581 y en el documento WO2008US87378. Los reactores pueden utilizar bien un modo de reactor individual o un modo de reactores unidos, dependiendo de las propiedades de producto final deseadas en el polímero.

Los sistemas de reactor en suspensión útiles en la invención se describen en el documento EP1773892. Los reactores pueden utilizar bien un modo de reactor individual o un modo de reactores unidos, dependiendo de las propiedades de producto final deseadas en el polímero.

Ejemplos

Los Ejemplos de la Invención ilustran algunas realizaciones particulares de la invención, pero lo siguiente no debe interpretarse como que la invención se encuentra limitada a dichas realizaciones particulares.

Preparación de Procatalizadores

Se preparó el procatalizador A siguiendo los ejemplos de la patente de EE.UU Nº. 6.187.866, excepto como se describe de forma expresa. Se calentó una materia prima que contenía principalmente tetrahidrofurano (THF), que se había secado hasta menos de aproximadamente 50 ppm de agua, hasta una temperatura de aproximadamente 50 ºC. Posteriormente, se añadió metal de magnesio granular (de 100 a aproximadamente 400 micrómetros de tamaño de partícula) al THF seguido de adición de tetracloruro de titanio. Posteriormente, se calentó la mezcla hasta aproximadamente 70 ºC. Sin pretender quedar ligado a teoría particular alguna, actualmente se piensa que el metal de Mg reduce químicamente el tetracloruro de titanio hasta estados de valencia más bajos, principalmente hasta el estado de valencia +3. Se usó una relación molar de Mg/Ti ligeramente superior a 0,5 para garantizar la reducción esencialmente completa de Ti^{+4} hasta estados de valencia más bajos. A continuación, se añadió dicloruro de magnesio para transformar la relación molar total de magnesio con respecto a titanio en la mezcla desde 5,5:1 hasta 6:1. A continuación, se calentó la mezcla y se homogeneizó posteriormente durante aproximadamente 4 a 6 horas, seguido de filtración para retirar cualquier metal de magnesio que no hubiera reaccionado y las impurezas presentes en el dicloruro de magnesio que fueran insolubles en THF. Finalmente, se añadió sílice pirógena, Cab-O-Sil TS-610, disponible en Cabot Corporation, y se continuó la mezcla hasta que se dispersó la sílice pirógena, produciendo una materia prima de secado por pulverización. Por cada 100 litros de THF, se usaron de 4,8 a 5 moles de metal de magnesio, de 9,7 a 10,1 moles de tetracloruro de titanio y de 49 a 55 moles de dicloruro de magnesio para preparar la disolución.

Se añadieron de aproximadamente 6,2 a 7 kilogramos de sílice pirógena para producir la materia prima de secado por pulverización. Se secó por pulverización la materia prima de secado por pulverización usando un dispositivo de secado por pulverización de ciclo cerrado de 8 pies de diámetro, equipado con un atomizador rotatorio usando nitrógeno como gas de secado. Se ajustó el atomizador rotatorio para proporciones partículas de catalizador con D50 de 25 micrómetros. El precursor de catalizador secado por pulverización contenía aproximadamente 2,5 por ciento en peso de Ti, 6,3 por ciento en peso de Mg y de 25 a 29 por ciento en peso de THF. Las partículas de precursor de catalizador secado por pulverización tuvieron un D50 de 25 micrómetros y una amplitud [(D90-D10)/D50] menor que 2, como viene determinado por medio de un analizador de tamaño de partícula Leeds and Northrup Microtac® usando disolvente de dodecano. Se mezclaron las partículas de precursor de catalizador discretas con aceite mineral en atmósfera de nitrógeno para formar una suspensión que contenía aproximadamente 28 por ciento en peso del precursor de catalizador sólido. A continuación, se alimentó el precursor de catalizador en el reactor de polimerización. Se usó trietilaluminio como cocatalizador.

Se preparó el procatalizador B de acuerdo con el siguiente método: La disolución precursora de catalizador se preparó como sigue:

En condiciones de reacción inertes, se introdujeron los componentes que se muestran en la Tabla 1 en un recipiente de preparación de disolución.

Tabla 1

Carga de la materia prima de alimentación	
Etanol, kg	1.000
$MgCl_2$, kg	50,34
$TiCl_3$ AA, kg	20,34
$HfCl_4$, kg	33,64
CAB-O-SIL™ TS-610, kg	70,00

Se introdujo primero etanol, seguido de $MgCl_2$, $HfCl_4$ y $TiCl_3$ (AA). Las cantidades listadas eran valores objetivo; se produjeron algunas ligeras pérdidas aunque todas las cantidades reales diferían menos de 5 % de las cantidades dadas. El etanol usado fue etanol especialmente desnaturalizado de Brüggemann Chemical U.S., Inc. (Newtown Square, PA) que contenía aproximadamente 0,5% en peso de tolueno y <100 ppm de agua. Se adquirió el cloruro de magnesio en SRC, Inc. (Cleveland, OH), tetracloruro de hafnio (que contenía hasta 1 % por ciento de circonio) en

ATI Wah-Chang (Albany, Oregon) y tricloruro de titanio activado con aluminio en W.R. Grace & Co. CAB-O-SIL™ TS-610 (que es un material de relleno) en Cabot Corporation.

La mezcla se removió a una temperatura de 35 a 50 ºC bajo una capa de nitrógeno durante 8 horas antes de comenzar el secado por pulverización. Se utilizó un secador por pulverización Niro Atomizer de 2,5 m con el atomizador FS-15. Se ajustó la velocidad del atomizador para obtener un tamaño de partícula promedio del precursor del catalizador de aproximadamente 30 micrómetros. Se ajustó la temperatura de entrada para lograr una temperatura de salida entre 105 y 110 ºC y se secó por pulverización la materia prima a una tasa de 100 a 150 kg/h.

El tamaño de partículas se determinó utilizando un analizador de tamaño de partículas Malvern Mastersizer 2000 y se presenta en la tabla 2. Se utilizó heptano como dispersante y se empleó el modelo de partículas (esféricas) de alcance general para calcular el tamaño de las partículas. Se emplearon ultrasonidos (50 % de potencia, 30 a 60 segundos) para romper cualquier aglomerado que hubiera podido formarse en el proceso de muestreo.

Tabla 2

Tamaño de Partícula, (Micrómetros)	Volumen (%)	Tamaño de Partícula, (Micrómetros)	Volumen (%)
0,55	0,07	8,71	3,07
0,63	0,1	10	3,02
0,724	0,12	11,482	2,91
0,832	0,15	22,909	4,63
0,955	0,18	26,203	5,58
1,096	0,21	30,2	6,52
1,259	0,23	34,674	7,26
1,445	0,24	39,811	7,64
1,66	0,22	45,709	7,52
1,905	0,21	52,481	6,88
2,188	0,23	60,256	5,8
2,512	0,3	69,183	4,45
2,884	0,45	79,433	3,03
3,311	0,7	91,201	1,75
3,802	1,05	104,713	0,73
4,365	1,49	120,226	0,11
5,012	1,95		
5,754	2,4		
6,607	2,76		
7,586	2,99		

El polvo precursor se dispersó primero en isopentano y luego se añadió el agente de halogenación, sesquicloruro de etilaluminio (EASC, por sus siglas en inglés), en una proporción molar de 2,0 "Cl con respecto a etóxido". El etóxido, como se describe en la presente memoria, es bien etanol libre que permanece en el precursor de catalizador secado por pulverización o bien ligandos de etóxido presentes, por ejemplo, sobre los componentes de Hf, Ti y/o Zr. Se mide el contenido de etóxido como etanol una vez que se ha puesto en contacto el precursor de catalizador con agua acidificada (HCl). Posteriormente, se inyecta una muestra en fase líquida en un cromatógrafo y se determina el contenido de etanol. La pasta se mezcló a 50 ºC durante una hora y luego se dejó que los sólidos se depositaran. Se decantó el líquido de sobrenadante, se añadió un volumen adicional de heptano y se repitió esta etapa dos veces adicionales. A continuación se añadió aceite mineral Hydrobrite 380, disponible en Sonneborn, Inc. (Mahwah, N. J.) para producir una suspensión de precursor de catalizador halogenado. Se generó vacío en la suspensión para evaporar el heptano adicional antes de uso. El contenido final de heptano en la suspensión de precursor fue de aproximadamente 5 % en peso. El precursor tenía un contenido de etóxido de aproximadamente 25 % (que variaba de 24 a 27 %). La suspensión final de procatalizador estuvo entre 19,5 y 20 % en peso de sólidos.

Se preparó el procatalizador C de acuerdo con el siguiente método:

Se añadió 1,5 % en peso de Procatalizador A (en forma de sólidos) a la suspensión del Procatalizador B para formar una suspensión de Procatalizador C que contenía una composición de sólidos de 98,5 % en peso de Procatalizador B y un 1,5 % en peso de Procatalizador A.

Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo de la Invención 1

El Ejemplo Comparativo 1 es una reacción de polimerización llevada a cabo usando un Procatalizador B. El Ejemplo de la Invención 1 es una reacción de polimerización llevada a cabo usando un Procatalizador C que es una suspensión de Procatalizador A y Procatalizador B como se ha descrito con anterioridad.

Se llevaron a cabo las reacciones de polimerización en un sistema de reactor dual como se describe en las publicaciones PCT Nos. WO2009088701 y WO2009085922. Se usó un aditivo de continuidad, una mezcla 1:1 en peso de diestearato de aluminio y estearil amina dietoxilada, en cada reacción de polimerización en una cantidad de aproximadamente 10 ppm en peso/gramo de resina en el lecho fluidizado del primer reactor. Se alimentó el procatalizador en forma de suspensión de aceite mineral y se introdujo en el reactor con un vehículo de isopentano.

Se usaron el procatalizador B y el procatalizador mixto, procatalizador C, en un sistema de reactor dual para producir la primera parte de un producto que se usa para el moldeo por soplado de partes de pequeño tamaño. A continuación, se hace pasar el producto de efluente desde el primer reactor a un segundo reactor en el que se produce polímero adicional.

La Tabla 3 proporciona las condiciones de reacción para cada uno de los reactores primero y segundo. La tasa de producción se mantuvo esencialmente constante en ambos reactores. El cocatalizador usado fue trietilaluminio de 1 % en isopentano. Se ajustó la tasa de alimentación del cocatalizador para mantener aproximadamente una relación 14 Al:Ti en el primer reactor y una relación de 20 Al:Ti en el segundo reactor. Se mantuvieron el resto de las condiciones de reacción constantes de forma eficaz. El tiempo de residencia en cada uno de los dos reactores fue de aproximadamente 3 horas para cada uno de los Ejemplos Comparativo y de la Invención. La concentración final de titanio en el polímero procedente del segundo reactor fue de aproximadamente 1,5 ppm.

Tabla 3

	Ejemplo Comparativo 1	**Ejemplo de la Invención 1**
Condiciones del Primer Reactor		
Relación Molar de Hidrógeno/Etileno ("H_2/ C_2")	0,134	0,134
Relación Molar de Hexeno/Etileno ("C_6/ C_2")	0,0096	0,0095
Presión parcial de C_2 (psi)	59,0	58,6
Temperatura (ºC)	82	82
Condiciones del Segundo Reactor		
Relación molar H2/C2	1,30033	1,30270

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo de la Invención 1
Condiciones del Primer Reactor		
Presión parcial de C_2 (psi)	119,170	116,587
Temperatura (ºC)	110	110

Tabla 4

Propiedades de Resina del Primer Reactor		
	Ejemplo Comparativo 1	**Ejemplo de la Invención 1**
I_{21}, dg/min	0,625	0,787
Densidad, g/cm^3	0,9382	0,9393

Tabla 5

Propiedades de Resina Final		
	Ejemplo Comparativo 1	**Ejemplo de la Invención 1**
I_{21}, dg/min	24,73	27,13
$I21/I_2$	132,9	115,0
Densidad, g/cm^3	0,9574	0,9581

La Tabla 4 proporciona las propiedades de la resina producida en el primer reactor. La Tabla 5 proporciona las propiedades de resina final; es decir, la Tabla 5 proporciona las propiedades de la resina que abandona el segundo reactor. Cada una de las propiedades de resina de las Tablas 4 y 5 son valores medios obtenidos entre 9 y 25 mediciones de muestra por separado.

Ejemplo de la invención 2

El ejemplo de la invención 2 fue una reacción de polimerización llevada a cabo con una co-alimentación de Procatalizador A y Procatalizador B. Se llevó a cabo la reacción de polimerización en el primer reactor del sistema de reactor dual como se describe en el documento WO2008US87581 y el documento WO2008US87378. Es decir, el producto del primer reactor no se sometió de forma adicional a polimerización en un segundo reactor.

La reacción de polimerización del Ejemplo de la Invención 2 comenzó con la alimentación del Procatalizador B y experimentó transición posteriormente hasta la alimentación del Procatalizador A. Se mantuvo la polimerización durante la transición. Se disminuyó la alimentación del Procatalizador B y se aumentó la alimentación del Procatalizador A hasta que 100 % de la alimentación de procatalizador correspondió a Procatalizador A. Se manipuló la tasa de producción a través de la transición ajustando la presión parcial de etileno y ajustando la tasa de alimentación del Procatalizador A. La Figura 1 muestra la transición del Procatalizador B al Procatalizador A. Las Figuras 2 y 3 ilustran el efecto de la transición de procatalizador sobre la tasa de producción de polímero y el índice de flujo del polímero, I_{21}, respectivamente.

Se varió la presión parcial de etileno ("C2") para mantener la tasa de producción constante. No obstante, existen diferencias en los parámetros cinéticos entre la reacción de polimerización con el Procatalizador A y con el Procatalizador B, Específicamente, la Productividad de Catalizador = K (presión parcial C2)^x, en la que K es también una función de las condiciones de reacción, x = 1 para el Procatalizador B y x≈2 para el Procatalizador A. Por tanto, resulta difícil por un lado cambiar las tasas de alimentación de catalizador y por otro, ajustar la presión parcial de

etileno con el fin de mantener una transición a tasas de producción constantes. Además, existen diferencias en la tasa de deterioro de los dos sistemas de catalizador una vez que se han activado en el reactor por medio de la presencia del cocatalizador. Específicamente:

Sistema de Catalizador A→ La Tasa de Desactivación es ~de 0,25 a 0,4 h^{-1}; y

Sistema de Catalizador B→ La Tasa de Desactivación es ~de 0,05 a 0,15 h^{-1}.

El Sistema de Catalizador A es un Procatalizador A más el cocatalizador y el Sistema de Catalizador B es un Procatalizador B más el cocatalizador.

El Sistema de Catalizador A produce una distribución de peso molecular muy estrecha en comparación con el Catalizador B y, en condiciones de reacción constantes (relaciones molares de C2/H2 y C6/C2), produce resina de peso molecular medio más bajo. Se puede relacionar I_{21} con el peso molecular medio expresado en número del polímero. Los valores elevados de I_{21} indican valores bajos del peso molecular medio expresado en número. Similarmente, I_2 está relacionado con el peso molecular medio expresado en peso.

Las Tablas 6 y 7 proporcionan los valores medios horarios para diversos parámetros de proceso para la reacción de polimerización del Ejemplo de la Invención 3. Se alimentaron los Procatalizadores A y B en aceite mineral y se presentan sus tasas de alimentación en cc/h en las Tablas 6 y 7. La Tasa EB de la Tabla 7 es una tasa de producción calculada con equilibrio de energía que se proporciona en libras de polímero por hora, calibrado frente a una tasa de producción en masa real.

Tabla 6

Tiempo desde el comienzo	**I_{21}, dg por min**	**Densidad, g/cm^3**	**Alimentación de Procatalizador A**	**Alimentación de Procatalizador B**	**Temperatura del Reactor (ºC)**	**Presión parcial C2, Psi**	**Relación Molar C2/C6**	**Relación molar H2/C2**
0,00	0,710	0,9360	0,0	10,0	82,00	72,2	0,015	0,105
1,50	N/A	N/A	0,0	10,0	82,00	71,9	0,015	0,105
3,00	0,720	0,9362	0,0	10,0	82,00	71,9	0,015	0,105
4,50	N/A	N/A	0,0	10,0	81,99	71,8	0,015	0,105
6,00	0,570	0,9361	0,0	10,0	82,00	72,0	0,015	0,105
7,50	N/A	N/A	0,0	10,0	82,00	72,0	0,015	0,105
9,00	0,580	0,9363	0,0	10,0	82,00	72,0	0,015	0,105
12,00	0,680	0,9362	0,0	10,0	82,00	72,0	0,36	0,105
15,00	0,790	0,9365	0,0	10,0	82,00	72,1	0,36	0,105
16,50	N/A	N/A	0,0	10,0	82,00	71,9	0,36	0,105
18,00	0,740	N/A	0,0	10,0	82,00	72,2	0,36	0,105
19,00	N/A	N/A	0,0	10,0	82,00	72,4	0,36	0,105
20,00	N/A	N/A	2,0	448 (7,0)	81,93	63,9	0,36	0,105
21,00	0,690	0,9366	2,0	8,0	81,98	60,7	0,015	0,104
22,00	N/A	N/A	4,5	8,0	82,00	60,1	0,36	0,106

Tiempo desde el comienzo	I_{21}, dg por min	Densidad, g/cm^3	Alimentación de Procatalizador A	Alimentación de Procatalizador B	Temperatura del Reactor (ºC)	Presión parcial C2, Psi	Relación Molar C2/C6	Relación molar H2/C2
23,00	N/A	N/A	4,5	8,0	82,00	59,7	0,36	0,107
24,00	0,740	0,9367	4,5	8,0	82,00	60,0	0,36	0,106
25,00	N/A	N/A	448 (7,0)	8,0	82,02	62,5	0,36	0,105
26,00	N/A	N/A	8,0	8,0	82,00	65,7	0,36	0,102
27,00	0,800	0,9370	8,0	8,0	81,99	65,5	0,36	0,103
28,00	N/A	N/A	10,0	5,0	82,00	64,9	0,36	0,104
29,00	N/A	N/A	10,0	3,0	82,03	63,7	0,36	0,107
30,00	0,920	0,9373	10,0	3,0	82,07	53,6	0,015	0,122
31,00	N/A	N/A	10,0	0,0	81,96	48,0	0,015	0,119
32,00	N/A	N/A	8,0	0,0	82,03	39,8	0,36	0,113
33,00	1,640	0,9388	0,0	0,0	82,01	35,9	0,019	0,107
34,00	N/A	N/A	4,0	0,0	81,95	40,6	0,017	0,109
35,00	N/A	N/A	6,0	0,0	81,95	42,1	0,015	0,100
36,00	1,650	0,9390	4,0	0,0	82,02	39,7	0,013	0,110
37,00	N/A	N/A	3,0	0,0	82,04	39,0	0,36	0,113
38,00	N/A	N/A	2,0	0,0	82,00	40,2	0,015	0,107
39,00	1,490	0,9368	3,6	0,0	81,96	41,4	0,36	0,102
40,00	N/A	N/A	4,0	0,0	82,00	40,7	0,36	0,104
41,00	N/A	N/A	4,0	0,0	82,02	39,9	0,015	0,108
42,00	1,450	0,9369	4,0	0,0	82,02	39,6	0,015	0,107
43,00	N/A	N/A	4,0	0,0	82,02	39,6	0,36	0,107
44,00	N/A	N/A	4,0	0,0	82,01	39,8	0,015	0,106
45,00	1,36	0,9392	4,0	0,0	82,00	40,3	0,36	0,105
46,00	N/A	N/A	N/A	N/A	82,01	40,0	0,36	0,105
47,00	N/A	N/A	N/A	N/A	82,00	39,7	0,36	0,107

Tabla 7

Tiempo desde el comienzo	Tasa EB	Alimentación de co-catalizador (cc/h)	iC5%*	Ti, ppm	Al, ppm	Al/Ti	Densidad aparente, g/cm^3	APS** pulgadas	<70 micrómetros en % en peso
0,00	43,91	186	17,18	3,37	0,336 (21,0)	11,23	24,40	0,97	0,510
1,50	44,36	184	17,35	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3,00	44,50	184	17,35	3,14	19,4	10,99	24,80	0,099 (0,039)	0,501
4,50	43,80	186	17,16	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6,00	43,10	187	17,08	3,21	27,5	15,25	25,10	0,102 (0,040)	N/A
7,50	42,83	187	17,04	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
9,00	42,92	188	17,13	2,83	23,5	14,79	24,70	N/A	0,490
12,00	42,53	190	16,92	3,04	22,3	13,09	25,60	0,099 (0,039)	0,490
15,00	42,17	187	16,93	3,09	23,4	13,53	25,00	N/A	0,490
16,50	41,35	191	16,94	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
18,00	41,43	184	17,02	2,83	21,7	13,61	N/A	N/A	N/A
19,00	40,94	188	17,33	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
20,00	29,45	242	17,62	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
21,00	24,73	242	17,24	2,99	24,4	14,49	N/A	N/A	N/A
22,00	23,84	243	16,92	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
23,00	24,64	310	16,90	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
24,00	23,77	311	17,26	3,3	36,4	19,58	25,60	0,037	0,699
25,00	24,93	313	17,50	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
26,00	26,52	314	17,31	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
27,00	25,90	312	17,28	3,34	40,6	21,58	25,30	N/A	N/A
28,00	25,51	318	17,15	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
29,00	28,38	340	17,10	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
30,00	39,96	346	17,36	1,38	42,9	24,97	24,30	0,036	1,020

Tiempo desde el comienzo	Tasa EB	Alimentación de co-catalizador (cc/h)	iC5%*	Ti, ppm	Al, ppm	Al/Ti	Densidad aparente, g/cm^3	APS** pulgadas	<70 micrómetros en % en peso
31,00	48,99	347	17,28	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
32,00	42,39	349	16,85	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
33,00	44,52	326	13,77	2,22	46,3	37,03	23,30	N/A	N/A
34,00	42,28	300	15,65	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
35,00	29,95	264	16,83	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
36,00	27,06	257	16,35	1,97	38,5	34,70	23,50	0,036	1,020
37,00	33,55	246	15,58	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
38,00	35,51	216	15,37	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
39,00	30,76	209	14,99	1,6	35,5	39,39	23,20	N/A	N/A
40,00	27,24	210	14,98	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
41,00	27,64	194	14,84	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
42,00	30,78	190	14,59	1,52	33,2	38,78	24,97	0,037	0,806
43,00	32,83	191	14,10	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
44,00	34,11	193	13,77	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
45,00	34,96	165	13,52	1,74	29,4	30,00	24,63	N/A	N/A
46,00	34,34	167	13,60	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
47,00	33,72	168	13,92	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

* iC5% es porcentaje en moles de isopentano.

**Tamaño Medio de Partícula.

Ejemplo Comparativo 2

El Procatalizador B no incluye un donante de electrones interno. No obstante, las concentraciones de Mg y Ti de Procatalizador A y Procatalizador B son similares. De hecho, se puede producir el Procatalizador A usando el mismo compuesto de Ti que se usa para preparar Procatalizador B. Por tanto, se puede anticipar que la combinación de donante de electrones de Procatalizador A, es decir, tetrahidrofurano, con Procatalizador B tiene como resultado la producción del polímero con una distribución de peso molecular similar a la que se obtiene con el Procatalizador A.

El Ejemplo Comparativo 2 fue una reacción de polimerización llevada a cabo como en el Ejemplo de la Invención 2 exceptuando el uso de la alimentación de Procatalizador B. Además, se alimentó una disolución de 0,5 % de tetrahidrofurano ("THF") directamente en el lecho de fluidización del reactor. Se alimentó la disolución de THF en una relación molar de 2 a 1, basándose en la alimentación de Titanio de Procatalizador B. Se aumentó la temperatura del reactor desde 82 ºC (como en el Ejemplo de la Invención 2) hasta 92 ºC. No se observó efecto positivo alguno sobre I_{21}, es decir, reducción en el peso molecular. Además, la actividad del catalizador disminuyó con la alimentación de la disolución de THF, concretamente desde 2,6 ppm de Ti residual antes de la alimentación

de la disolución de THF hasta ~3,1 ppm de Ti residual tras la alimentación de la disolución de THF. De esta forma, la simple inclusión de un donante de electrones en la alimentación del reactor no provoca el cambio de la distribución de peso molecular o el perfil de peso molecular del polímero producido que se obtiene con las realizaciones de la invención.

Métodos de Ensayo

Se usaron los siguientes métodos de ensayo:

Distribución del Tamaño de Partícula

Se calculó la distribución de tamaño de partícula usando los datos obtenidos a partir de la medición de tamiz usando un conjunto convencional de tamices de malla metálica - 10/18/35/60/120/200/cazoleta (presentando la malla metálica tamaños de abertura de 2000/1000/500/250/125/70/0 micrómetros respectivamente) y se calculó usando la masa de resina retenida en cada tamiz. Se definen los finos como las partículas de resina sobre el tamiz de malla metálica 200 y sobre la cazoleta. Generalmente, se asume que el tamaño real de la fracción de la cazoleta es la media de 70 y cero, es decir, 35 micrómetros.

Densidad

Se mide la densidad de resina por medio del método de desplazamiento de Arquímedes, ASTM D 792-00, Método B, en isopropanol. Se miden las muestras de ensayo en una hora de moldeo, tras acondicionamiento en el baño de isopropanol a 23 ºC, durante 8 minutos, para lograr un equilibrio térmico antes de la medición. Las muestras se moldean por compresión de acuerdo con ASTM D-4703-00, Anexo A, con un período de calentamiento inicial de cinco minutos a aproximadamente 190 ºC, y una tasa de enfriamiento de 15 ºC/min para el Procedimiento C. Se enfría la muestra de ensayo hasta 45 ºC en la prensa, con enfriamiento continuado hasta "enfriar al tocar".

Índice en Masa Fundida y Caudal en Masa Fundida

Se llevan a cabo las mediciones de caudal en masa fundida para los polímeros basados en etileno de acuerdo con ASTM D-1238-04, Condición 190 ºC/2,16 kg, Condición 190 ºC/5 kg y Condición 190 ºC/21,6 kg, que se conocen como I_2, I_5 e I_{21}, respectivamente. El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular del material polímero. Así, cuanto mayor sea el peso molecular menor será el índice de fluidez, aunque la relación no sea lineal. La Relación de Flujo en Masa Fundida (MFR) es la relación de I_{21} con respecto a I_2, a menos que se especifique lo contrario.

Metales Residuales

Se midieron los residuales de titanio, aluminio y hafnio en ppm en peso usando técnicas de Difracción de rayos-X con los patrones apropiados.

Densidad Aparente

La medición de densidad aparente fue una densidad aparente colada usando un cilindro estándar volumétrico de 500 cc.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización para producir un polímero de poliolefina que comprende:

poner en contacto en un reactor de polimerización una o más olefinas, un primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta, un segundo procatalizador Ziegler-Natta y al menos un cocatalizador;

en el que el procatalizador de tipo Ziegler-Natta está libre de cualquier componente de donante de electrones y el segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta comprende al menos un componente de donante de electrones; y

en el que el primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta comprende el producto de reacción secado por pulverización que es el resultado de poner en contacto un compuesto de metal del Grupo 4 con uno o más compuestos de titanio seleccionados entre el grupo de $TiCl_3$ (activado con Al o reducido con hidrógeno) y $Ti(OR)_4$, en la que R es etilo, isopropilo o n-butilo en presencia de una disolución de alcohol que comprende al menos un alcohol C_2-C_4 y al menos uno de $MgCl_2$ y compuestos de magnesio que forman $MgCl_2$ en presencia de la disolución de alcohol; y

en el que el segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta corresponde a la fórmula $[Mg]_4Ti(OR^e)_eX_f[ED]_q$, en la que; R^e es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o COR' en la que R' es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR^e es igual o diferente; X es de manera independiente R'. cloro, bromo o yodo; d es de 0,5 a 5; e es 0-12; y f es 1-10; ED es un donante de electrones; q es de 0 a 50; y r es 0, 1, o 2.

2. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer y segundo procatalizadores de tipo Ziegler-Natta se mezclan para formar una alimentación de procatalizador mixto antes de la alimentación al reactor.

3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer y segundo procatalizadores de tipo Ziegler-Natta se alimentan por separado al reactor.

4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la alimentación del primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta disminuye a medida que aumenta la alimentación del segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la alimentación de procatalizador mixto comprende entre 0,8 y 2,1 % en peso del segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta y entre 99,2 y 97,9 % en peso del primer procatalizador de tipo Ziegler-Natta, basado en el peso total del primer y segundo procatalizadores Ziegler-Natta.

6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que no se añade donante de electrones al reactor.

7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende añadir un aditivo de continuidad al reactor.

8. El proceso de la reivindicación 5, en el que los porcentajes de peso relativos de primer y segundo procatalizadores de tipo Ziegler-Natta producen una variación en el peso molecular del polímero de poliolefina.

9. El proceso de la reivindicación 5, en el que los porcentajes de peso relativos del primer y segundo procatalizadores de tipo Ziegler-Natta producen una variación en la distribución de peso molecular del polímero de poliolefina.

10. El proceso de la reivindicación 4, en el que una o más olefinas comprenden etileno y además en el que la presión parcial de etileno se varía para mantener una tasa constante de producción de poliolefina.

11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo procatalizador de tipo Ziegler-Natta tiene una respuesta de productividad de segundo orden frente a la concentración de etileno.

12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la polimerización es un reactor en suspensión o un reactor de lecho fluidizado.

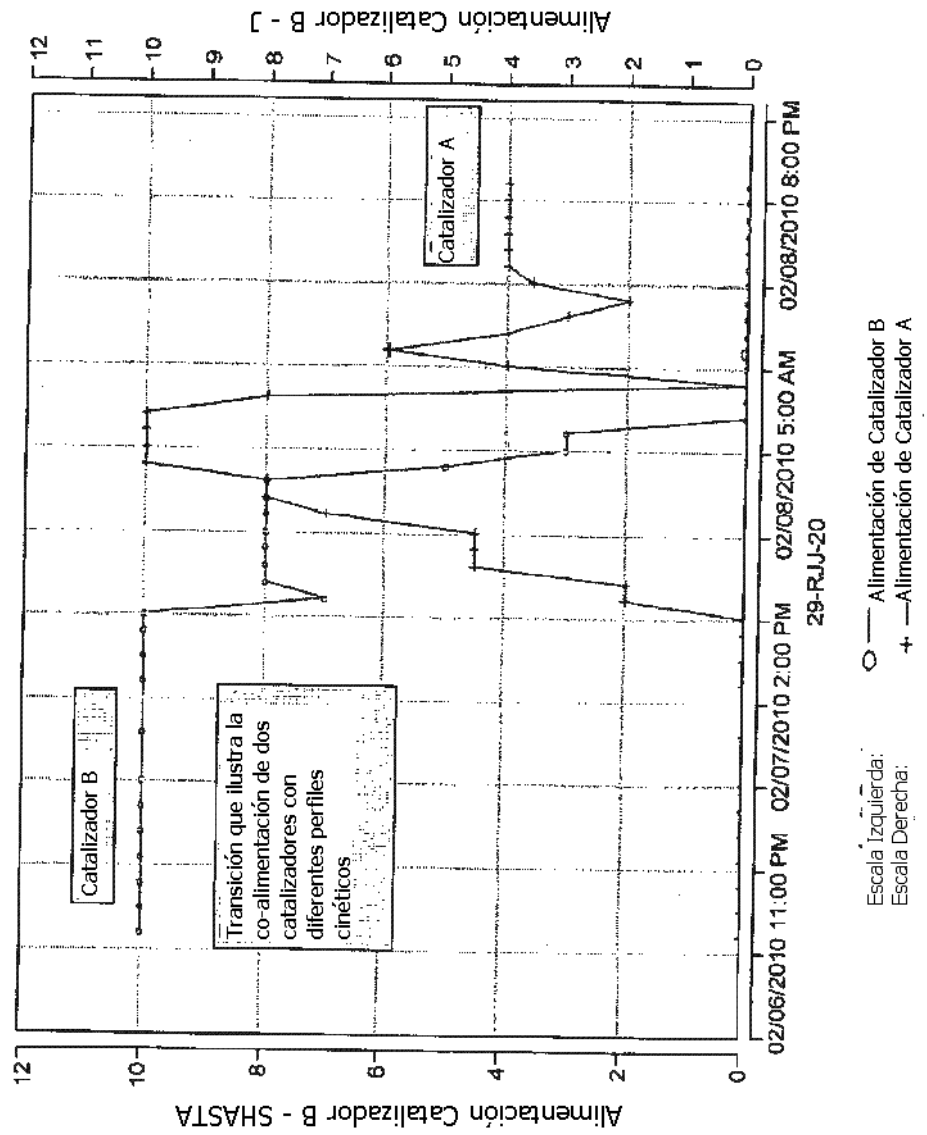
Alimentación Catalizador B - SHASTA
Alimentación Catalizador B - J
Catalizador B
Catalizador A
Transición que ilustra la co-alimentación de dos catalizadores con diferentes perfiles cinéticos
02/06/2010 11:00 PM
02/07/2010 2:00 PM
02/08/2010 5:00 AM
02/08/2010 8:00 PM
29-RJJ-20
Escala Izquierda: Alimentación de Catalizador B
Escala Derecha: Alimentación de Catalizador A

FIG. 1

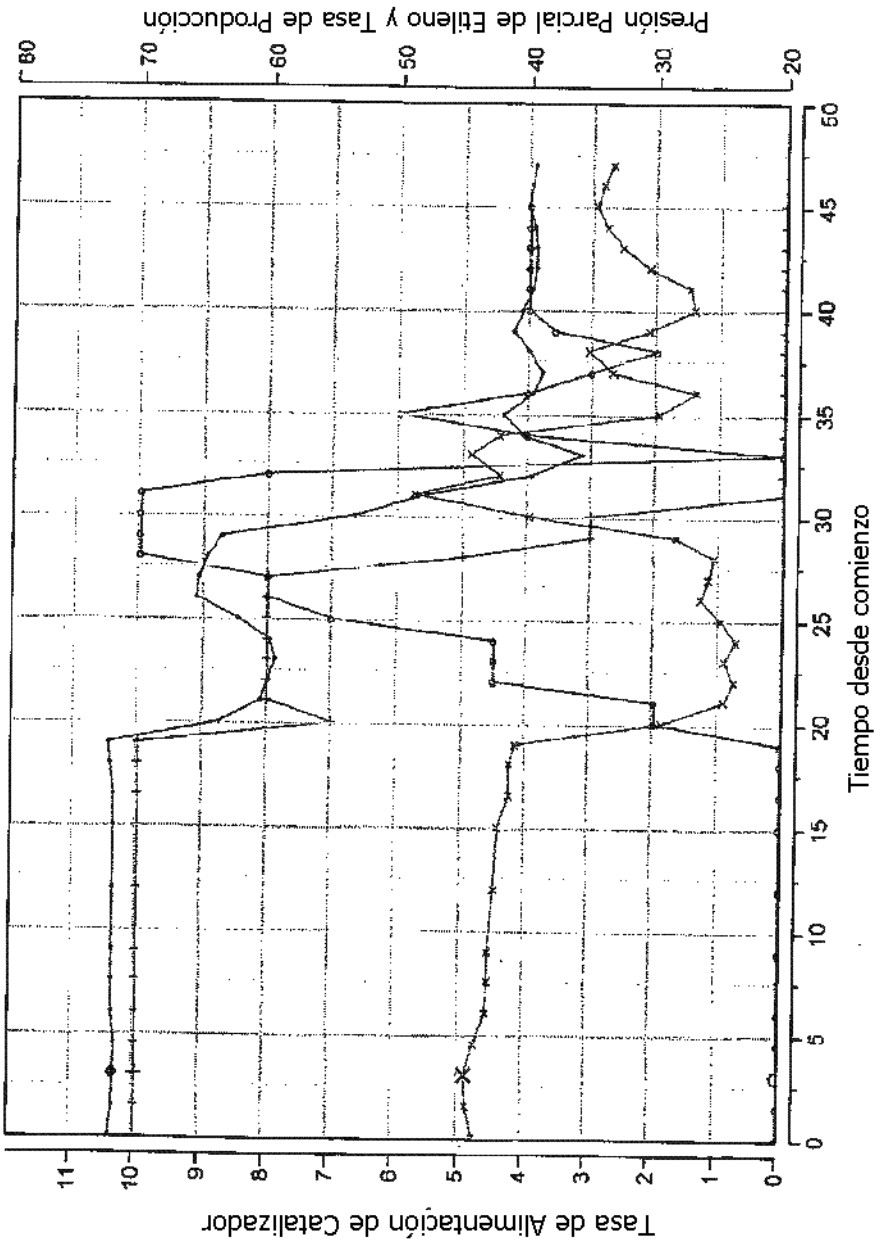
Presión Parcial de Etileno y Tasa de Producción
Tasa de Alimentación de Catalizador
Tiempo desde comienzo
Escala Izquierda: ○ —Alimentación Catalizador A + —Alimentación Catalizador B
Escala Derecha: ◇ — C2 psi × —Tasa EB:

FIG. 2

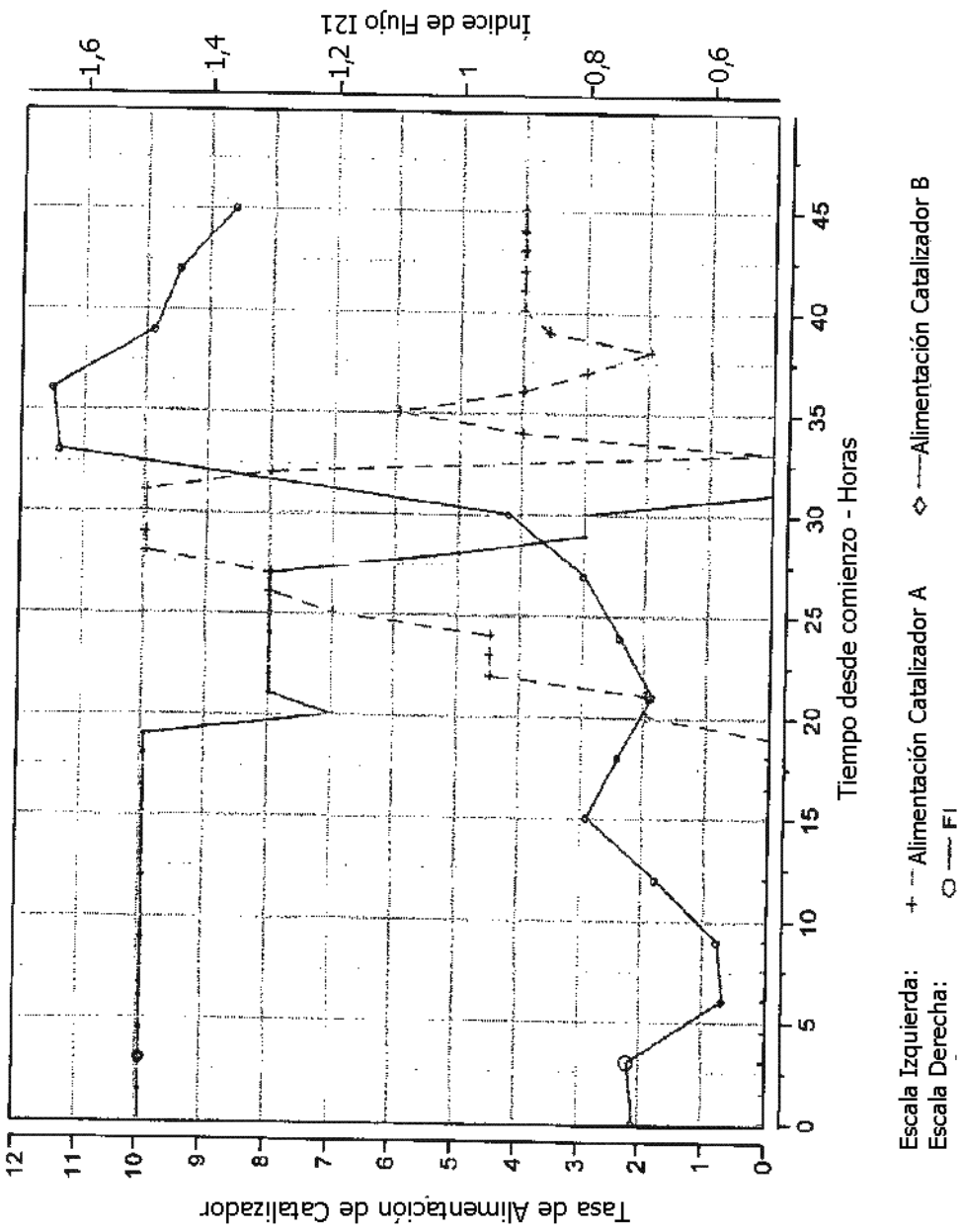
Tasa de Alimentación de Catalizador
Índice de Flujo I21
Tiempo desde comienzo - Horas
Escala Izquierda: + --- Alimentación Catalizador A ◇ ---Alimentación Catalizador B
Escala Derecha: ○ — FI

FIG. 3