

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 899**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 4/649** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2014 PCT/US2014/063182**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15073221**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2014 E 14796983 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 3068808**

54 Título: **Composición catalizadora y método de polimerización que la utiliza**

30 Prioridad:

**15.11.2013 US 201361904883 P**

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

**29.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHEN, LINFENG;  
WHITED, STEPHANIE M. y  
JORGENSEN, ROBERT J.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 687 899 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**

Composición catalizadora y método de polimerización que la utiliza

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una composición de poliolefinas, a una composición catalizadora y a un método para su producción.

**Antecedentes de la invención**

10 La (co)polimerización de las olefinas —por ejemplo, la (co)polimerización del etileno— se desarrolla, por lo general, a una temperatura cercana a la temperatura de ablandamiento del (co)polímero resultante. Si la remoción del calor es insuficiente, es probable que la temperatura supere la temperatura de ablandamiento y cause la aglomeración del (co)polímero, lo cual puede alterar la continuidad de la producción.

15 En un proceso de polimerización en fase gaseosa, el reactor de polimerización se enfría haciendo circular gases monoméricos, a los efectos de mantener una temperatura operativa estable. No obstante, si la temperatura de una partícula creciente de la resina se acerca al punto de adherencia/fusión de la resina, es probable que la resina cubra a modo de laminado las paredes del reactor. Las partículas crecientes de la resina son especialmente susceptibles al sobrecalentamiento y se acumulan en las paredes del reactor, perdiendo de esta manera la transferencia de calor con los gases monoméricos circulantes y permaneciendo en estrecho contacto unas respecto de otras. En estos casos, puede producirse la fusión entre partículas, seguida por el revestimiento laminar del reactor, lo cual a su vez, puede conducir a la inoperatividad de este último.

20 Los sistemas catalizadores disponibles en la actualidad no pueden abordar esta problemática de la remoción del calor en los procesos de polimerización de las olefinas, tales como los sistemas de polimerización del etileno. Por consiguiente, existe la necesidad de hallar un sistema catalizador que tenga un mecanismo eficaz, que reduzca de un modo sustancial la actividad catalizadora dentro de un intervalo estrecho de temperaturas y que, por lo tanto, reduzca la generación de calor cuando la temperatura en las diversas partes del sistema del reactor se aproxima a la temperatura de ablandamiento del (co)polímero, para evitar la formación de aglomeración y minimizar las alteraciones en la producción.

**Compendio de la invención**

25 La presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora y un método para su producción.

30 En una primera realización, la presente invención provee un método para polimerizar una o más olefinas, que comprende los siguientes pasos: (1) seleccionar un primer monómero de olefinas y, de un modo opcional, uno o más comonómeros de alfa-olefina; (2) seleccionar uno o más sistemas catalizadores que comprenden uno o más procatalizadores, que comprenden un primer metal seleccionado del grupo que consiste en Ti, V, Hf, Zr y combinaciones o una mezcla de dos o más de ellos, uno o más cocatalizadores que comprenden Al, y uno o más agentes autolimitantes (SLA, por sus siglas en inglés), seleccionados del grupo que consiste en poliéter, poliéster y combinaciones o mezclas de estos, en donde dicho poliéter es un poli(vinil-éster) y el mencionado poliéter se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol), poli(vinil-éster), diéter de poli(etilenglicol), monoéter de poli(etilenglicol), diéter de poli(propilenglicol), monoéter de poli(propilenglicol) y poli(propilenglicol); en donde la relación de dicho SLA al mencionado primer metal (SLA:primer metal) varía entre 0,1:1 y 30:1; (3) polimerizar dicho primer monómero de olefinas y, de un modo opcional, uno o más comonómeros de alfa-olefina en presencia del o de los sistemas catalizadores referidos, uno o más, mediante un proceso de polimerización en suspensión o proceso de polimerización en fase gaseosa en uno o más reactores; (4) producir de este modo uno o más polímeros basados en olefinas; (5) en el que dicho sistema catalizador tiene una pérdida de al menos 85 por ciento de actividad catalizadora cuando la temperatura aumenta de 85 a 110°C.

45 En una realización alternativa, la presente invención provee, asimismo, una composición catalizadora que comprende uno o más sistemas catalizadores, los cuales comprenden uno o más procatalizadores, que comprenden un primer metal seleccionado del grupo que consiste en Ti, V, Hf, Zr y combinaciones o una mezcla de dos o más de ellos, uno o más cocatalizadores que comprenden Al, y uno o más agentes autolimitantes (SLA), seleccionados del grupo que consiste en poliéter, poliéster y combinaciones o mezclas de ellos, en donde dicho poliéter es un poli(vinil-éster), y el mencionado poliéter se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol), poli(vinil-éster), diéter de poli(etilenglicol), monoéter de poli(etilenglicol), diéter de poli(propilenglicol), monoéter de poli(propilenglicol) y poli(propilenglicol); en donde la relación de dicho SLA al mencionado primer metal (SLA:primer metal) varía entre 0,1:1 y 30:1.

50 En una realización alternativa, la presente invención provee, asimismo, una composición de poliolefinas que comprende el producto de reacción de la polimerización de la primera realización que se ha descrito con anterioridad.

55

En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que el SLA es un poli(vinil-éter).

5 En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que el SLA es un poli(etil-vinil-éter).

En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que el SLA es poliéster.

10 En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que el poli(vinil-éster) se selecciona del grupo que consiste en poli(laurato de vinilo), poli(miristato de vinilo), poli(palmitato de vinilo) y poli(estearato de vinilo).

15 En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que el poli(vinil-éster) es poli(estearato de vinilo).

En una realización alternativa, la presente invención provee una composición, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que el primer monómero de olefinas se selecciona del grupo que consiste en etileno, propileno y 1-buteno.

20 En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que la poliolefina es un polietileno, polipropileno o polibuteno.

#### Descripción detallada de la invención

25 La presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora y un método para su producción.

En una primera realización, la presente invención provee un método para polimerizar una o más poliolefinas, el cual comprende los siguientes pasos: (1) seleccionar un primer monómero de olefinas y, de un modo opcional, uno o más comonómeros de alfa-olefina; (2) seleccionar uno o más sistemas catalizadores que comprenden uno o más procatalizadores, que comprenden un primer metal seleccionado del grupo que consiste en Ti, V, Hf, Zr y combinaciones o una mezcla de dos o más de ellos, uno o más cocatalizadores que comprenden Al, y uno o más agentes autolimitantes (SLA), seleccionados del grupo que consiste en poliéter, poliéster y combinaciones o mezclas de estos, en donde dicho poliéter es un poli(vinil-éter) y el mencionado poliéter se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol), poli(vinil-éter), diéter de poli(etilenglicol), monoéter de poli(etilenglicol), diéter de poli(propilenglicol), monoéter de poli(propilenglicol) y poli(propilenglicol); en donde la relación de dicho SLA al mencionado primer metal (SLA:primer metal) varía entre 0,1:1 y 30:1; (3) polimerizar dicho primer monómero de olefinas y, de un modo opcional, uno o más comonómeros de alfa-olefina, en presencia del o de los sistemas catalizadores referidos, uno o más, mediante un proceso de polimerización en suspensión o proceso de polimerización en fase gaseosa en uno o más reactores; (4) producir de este modo uno o más polímeros basados en olefinas; (5) en donde dicho sistema catalizador tiene una pérdida de al menos 85 por ciento de actividad catalizadora cuando la temperatura aumenta de 85 a 110°C.

En una realización alternativa, la presente invención provee, asimismo, una composición catalizadora que comprende uno o más sistemas catalizadores, los cuales comprenden uno o más procatalizadores, que comprenden un primer metal seleccionado del grupo que consiste en Ti, V, Hf, Zr y combinaciones o mezclas de dos o más de ellos, uno o más cocatalizadores que comprenden Al, y uno o más agentes autolimitantes (SLA), seleccionados del grupo que consiste en poliéter, poliéster y combinaciones o mezclas de estos, en donde dicho poliéter es un poli(vinil-éter) y el mencionado poliéter se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol), poli(vinil-éter), diéter de poli(etilenglicol), monoéter de poli(etilenglicol), diéter de poli(propilenglicol), monoéter de poli(propilenglicol) y poli(propilenglicol); en donde la relación de dicho SLA al mencionado primer metal (SLA:primer metal) varía entre 0,1:1 y 30:1.

50 En una realización alternativa, la presente invención provee, asimismo, una composición de poliolefinas que comprende el producto de reacción de la polimerización de la primera realización que se ha descrito con anterioridad.

En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que el SLA es un poli(vinil-éter).

55

En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que el SLA es un poli(etil-vinil-éter).

5 En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que el SLA es poliéster.

10 En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que el poli(vinil-éster) se selecciona del grupo que consiste en poli(laurato de vinilo), poli(miristato de vinilo), poli(palmitato de vinilo) y poli(estearato de vinilo).

En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que el poli(vinil-éster) es poli(estearato de vinilo).

15 En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que el primer monómero de olefinas se selecciona del grupo que consiste en etileno, propileno y 1-buteno.

En una realización alternativa, la presente invención provee una composición de poliolefinas, una composición catalizadora, un método para su producción, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones que anteceden, excepto que la poliolefina es un polietileno, polipropileno o polibuteno.

20 Un aspecto de la invención provee un método para minimizar o eliminar el revestimiento laminar del reactor, en una polimerización del polietileno en dos etapas, que produce un polietileno que tiene una fracción de alto peso molecular, en donde el método comprende introducir uno o más agentes autolimitantes, según la presente invención.

25 Otro aspecto de la invención provee un método para minimizar o eliminar el revestimiento laminar del reactor en una polimerización del polietileno en una sola etapa que produce un polietileno, en donde el método comprende introducir uno o más agentes autolimitantes, según la presente invención.

30 Las realizaciones de la invención proveen métodos que emplean agentes autolimitantes que causan la pérdida de al menos el 85 % de la actividad catalizadora cuando la temperatura de reacción aumenta de 85 a 110°C. En otra realización, la invención provee métodos que utilizan agentes autolimitantes, los cuales causan una pérdida de al menos 80 % de la actividad catalizadora cuando la temperatura de reacción aumenta de 95 a 110°C. En otra realización, la invención provee métodos que utilizan agentes autolimitantes que causan una pérdida de al menos 90 % de la actividad catalizadora cuando la temperatura de reacción aumenta de 95 a 110°C.

35 Las realizaciones de la invención proveen métodos que utilizan agentes autolimitantes, los cuales causan una pérdida de al menos 35 % de la actividad catalizadora cuando la temperatura de reacción aumenta de 85 a 110°C. En otra realización, la invención provee métodos que utilizan agentes autolimitantes, los cuales causan una pérdida de al menos 50 % de la actividad catalizadora cuando la temperatura de reacción aumenta de 85 a 110°C. Las realizaciones de la invención proveen métodos que utilizan agentes autolimitantes que causan una pérdida de al menos 55 % o al menos 70 % o al menos 80 % o al menos 90 % de la actividad catalizadora cuando la temperatura de reacción aumenta de 85 a 110°C.

40 Las realizaciones de la invención proveen métodos que utilizan agentes autolimitantes, los cuales causan una pérdida de al menos 20 % de la actividad catalizadora a 100°C, en comparación con los sistemas catalizadores sin usar agentes autolimitantes en las mismas condiciones de polimerización, a la misma temperatura. Las realizaciones de la invención proveen métodos que utilizan agentes autolimitantes, los cuales causan una pérdida de al menos 40 % o al menos 50 % o al menos 60 % o al menos 70 % o al menos 80 % o al menos 90 % de la actividad catalizadora a 100°C en comparación con los sistemas catalizadores sin usar agentes autolimitantes en las mismas condiciones de polimerización, a la misma temperatura.

45 Las realizaciones de la invención proveen métodos que utilizan agentes autolimitantes, los cuales causan una pérdida de al menos 20 % de la actividad catalizadora a 110°C, en comparación con los sistemas catalizadores sin usar agentes autolimitantes en las mismas condiciones de polimerización y a la misma temperatura. Las realizaciones de la invención proveen métodos que utilizan agentes autolimitantes, los cuales causan una pérdida de al menos 40 % o al menos 50 % o al menos 60 % o al menos 70 % o al menos 80 % o al menos 90 % de la actividad catalizadora at 110°C, en comparación con los sistemas catalizadores sin usar agentes autolimitantes, en las mismas condiciones de polimerización y a la misma temperatura.

50 Un aspecto de la invención provee un método para minimizar o eliminar el revestimiento laminar del reactor para catalizadores con alto nivel de actividad. Las partículas catalizadoras de un catalizador con alto nivel de actividad son más susceptibles al recalentamiento cuando la remoción del calor no es la adecuada. En algunas realizaciones de la invención, la actividad catalizadora es mayor que 3,0 kg de poliolefina/g de catalizador-h o mayor que 5,0 kg

poliolefina/g de catalizador-h o mayor que 7,0 kg poliolefina/g de catalizador-h o mayor que 10,0 kg poliolefina/g de catalizador-h.

Otro aspecto de la invención utiliza agentes autolimitantes que, si bien minimizan o eliminan el revestimiento laminar de las paredes del reactor, no inciden negativamente en las propiedades físicas de la resina de poliolefina, por ejemplo, polietileno, en comparación con los de la resina de poliolefina, por ejemplo polietileno, que se producen en ausencia del agente autolimitante.

En ciertos aspectos de la invención, el agente autolimitante se mezcla con un material de alimentación de cocatalizadores y se introduce en el reactor. En realizaciones alternativas de la invención, el agente autolimitante se introduce en el reactor, por separado del material de alimentación de cocatalizadores.

En algunas realizaciones de la invención, el agente autolimitante es un poliéter que comprende al menos 3 unidades de éter repetidas o al menos 5 unidades de éter repetidas o al menos 10 unidades de éter repetidas o al menos 20 unidades de éter repetidas o al menos 50 unidades de éter repetidas.

En algunas realizaciones de la invención, el agente autolimitante es un poliéster que comprende al menos 3 unidades de éter repetidas o al menos 5 unidades de éter repetidas o al menos 10 unidades de éter repetidas o al menos 20 unidades de éter repetidas o al menos 50 unidades de éter repetidas.

En una realización, el agente autolimitante de poliéter o poliéster es un líquido a temperatura ambiente, para facilitar su introducción en el reactor de polimerización de un modo congruente y preciso. En una realización, el agente autolimitante de poliéter o poliéster puede mezclarse con compuestos de hidrocarburo alifático, para evitar la separación en fases en el reactor de polimerización.

Dentro del alcance de la presente solicitud, los términos "procatalizador" o "precursor", empleados en este documento como sinónimos, denotan un compuesto que comprende un ligando, un metal de transición y, de un modo opcional, un donante de electrones. El procatalizador puede someterse, asimismo, a la halogenación mediante el contacto con uno o más agentes halogenantes. Un procatalizador puede convertirse en un catalizador al activarse. Tales catalizadores se denominan, en general, catalizadores Ziegler-Natta. Los catalizadores Ziegler-Natta adecuados son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, los catalizadores que se enseñan en los documentos de patente de los EE. UU, números 4.302.565, 4.482.687, 4.508.842, 4.990.479, 5.122.494, 5.290.745 y 6.187.866 B1. El grupo de componentes catalizadores, tales como los procatalizador/es, cocatalizador/es y, de un modo opcional, los agente/s autolimitante/s, se denomina sistema catalizador.

El compuesto de metal de transición de la composición procatalizadora puede comprender compuestos de diferentes clases. Los más habituales son los compuestos de titanio —orgánicos o inorgánicos— que tienen un grado de oxidación de 3 o 4. Otros metales de transición, tales como vanadio, zirconio y hafnio, también son adecuados para usar en los catalizadores Ziegler-Natta. El compuesto de metal de transición normalmente es un haluro u oxihaluro, un haluro de metal orgánico o meramente, un compuesto orgánico de metal. Entre los compuestos mencionados en último término, solo hay ligandos orgánicos unidos al metal de transición.

El procatalizador puede tener la fórmula  $Mg_d Me(OR)_e X_f (ED)_g$ , en la que 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 es igual o diferente; X es, independientemente, cloro, bromo o yodo; ED [por sus siglas en inglés] es un donante de electrones; d es de 0,5 a 56; e es 0, 1, o 2; f es 2 a 116 y g es > 1 a 1,5(d). Me es un metal de transición seleccionado del grupo de titanio, zirconio, hafnio y vanadio. Algunos ejemplos específicos de los compuestos de titanio adecuados son:  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ,  $Ti(OC_6H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OCOCH_3)Cl_3$ ,  $Ti(acetil-acetonato)_2Cl_2$ ,  $TiCl_3(acetil-acetonato)$  y  $TiBr_4$ ,  $TiCl_3$  y  $TiCl_4$  son los compuestos de titanio preferidos.

Los compuestos de magnesio incluyen haluros de magnesio, tales como  $MgCl_2$ ,  $MgBr_2$ , y  $MgI_2$ . El  $MgI_2$  anhidro es un compuesto preferido. Otros compuestos de utilidad en la invención son  $Mg(OR)_2$ ,  $Mg(OCO_2Et)$  y  $MgRCl$ , en los que R se ha definido anteriormente. Se usan de 0,5 a 56 y, con preferencia, de 1 a 20, moles de los compuestos de magnesio por mol del compuesto de metales de transición. Las mezclas de estos compuestos también pueden utilizarse.

El compuesto procatalizador puede recuperarse como un sólido, utilizando técnicas conocidas en este campo, tales como precipitación del procatalizador o secado por aspersión, con o sin cargas. El secado por aspersión es un método particularmente preferido para la recuperación del compuesto procatalizador.

El secado por aspersión se describe en el documento de patente de los EE. UU. número US 5290745. Otro procatalizador que comprende haluro de magnesio o alcóxido, un haluro de metal de transición, alcóxido o un compuesto mixto de metal de transición y ligando, un donante de electrones y, de un modo opcional, una carga puede prepararse mediante secado por aspersión de una solución de dichos compuestos a partir de un disolvente de donante de electrones.

El donante de electrones por lo general es una base de Lewis orgánica, líquida a temperaturas comprendidas en el

intervalo de 0°C a 200°C, en la que los compuestos de metal de transición y magnesio son solubles. El donante de electrones puede ser un éster de alquilo de un ácido carboxílico alifático o aromático, una cetona alifática, una amina alifática, un alcohol alifático, un éter de alquilo o cicloalquilo o sus mezclas, donde cada donante de electrones tiene de 2 a 20 átomos de carbono. Entre estos donantes de electrones, se prefieren los monoéteres de alquilo y cicloalquilo que tienen de 2 a 20 átomos de carbono; las cetonas de dialquilo, diarilo y alquilarilo que tienen de 3 a 20 átomos de carbono; y los alquil-, alcoxi- y alquilalcoxi-ésteres de ácidos carboxílicos de alquilo y arilo, que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. El mono-éter se define en la presente como un compuesto que contiene solo un grupo funcional éter en la molécula. Para la homo y co-polimerización del etileno, el donante de electrones que más se prefiere de todos es el tetrahidrofurano. Otros ejemplos de donantes de electrones adecuados son formato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, etil-éter, dioxano, di-n-propil-éter, dibutil-éter, etanol, 1-butanol, formato de etilo, acetato de metilo, anisato de etilo, carbonato de etileno, tetrahidropirano y propionato de etilo. Otros ejemplos de donantes de electrones adecuados incluyen compuestos que contienen 2 grupos funcionales separados por 2 a 4 átomos de carbono. Los grupos funcionales se seleccionan entre carboxilato, amida y éter. Los 2 grupos funcionales pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos de los compuestos que contienen 2 grupos funcionales incluyen ftalatos, succinatos, maleatos, malonatos, glutaratos, diéteres, 1,2-dialcoxibencenos, diol-ésteres, 1,2-fenilendiésteres y amidoalquiléster. Se cree que además de funcionar como donantes de electrones internos en los procatalizadores, estos compuestos que contienen 2 grupos funcionales también imparten un cierto grado de capacidad autolimitante al sistema catalizador.

Si bien inicialmente es posible usar un exceso de donante de electrones para obtener el producto de reacción del compuesto de metal de transición y donante de electrones, el producto de reacción finalmente contiene de 1 a 20 moles de donante de electrones por mol de compuesto de metal de transición y, con preferencia, de 1 a 10 moles de donante de electrones por mol de compuesto de metal de transición.

Los ligandos comprenden halógeno, alcóxido, arilóxido, acetilacetato y aniones de amida.

Los donantes de electrones también se usan con procatalizadores y cocatalizadores para la polimerización de propileno y 1-buteno, a fin de incrementar la isotacticidad. Estos donantes de electrones también se llaman donantes de electrones externos o agentes de control de selectividad. Los donantes de electrones externos inciden tanto en el desempeño del catalizador como en las propiedades del polímero. Los donantes de electrones externos adecuados incluyen alcoxi-silanos, ésteres de carboxilato, éteres, aminas, cetonas y amidas. Los donantes externos que se usan más comúnmente para la polimerización del propileno incluyen dimetoxisilanos, trimetoxisilanos, dietoxisilanos, trietoxisilanos y tetraetoxisilano. La activación parcial del procatalizador puede llevarse a cabo antes de la introducción del procatalizador en el reactor. El catalizador parcialmente activado por sí solo puede funcionar como un catalizador de la polimerización, pero con una productividad del catalizador muy reducida e inadecuada desde el punto de vista comercial. Se requiere la activación completa por el cocatalizador adicional para lograr la actividad completa. La activación completa tiene lugar en el reactor de polimerización mediante la adición del cocatalizador.

El procatalizador catalizador puede usarse como un polvo seco o como una suspensión en un líquido inerte. El líquido inerte normalmente es un aceite mineral. La suspensión preparada a partir del catalizador y del líquido inerte tiene una viscosidad medida a 1 seg<sup>-1</sup> de al menos 500 cp a 20°C. Los ejemplos de aceites minerales adecuados son los aceites minerales Kaydol y Hidrobrite de Crompton.

En una realización, en un proceso de polimerización, el procatalizador sufre una reducción en línea, utilizando uno o más agentes reductores. El procatalizador se introduce en un tanque de alimentación de suspensiones; la suspensión luego pasa mediante una bomba a una primera zona de reacción que está inmediatamente abajo de un puerto de inyección del reactivo, donde la suspensión se mezcla con el primer reactivo, según se describe a continuación. De un modo opcional, la mezcla luego pasa a una segunda zona de reacción que está inmediatamente debajo de un segundo puerto de inyección del reactivo, donde se mezcla con el segundo reactivo (según se describe a continuación) en una segunda zona de reacción. Si bien con anterioridad se han descrito solo dos zonas de inyección y reacción del reactivo, es posible incluir zonas de inyección y zonas de reacción del reactivo adicionales, dependiendo de la cantidad de pasos requeridos para activar plenamente y modificar el catalizador, a fin de permitir el control de las fracciones especificadas de la distribución del peso molecular del polímero. Se proveen medios para controlar la temperatura del tanque de alimentación del procatalizador catalizador y zonas de mezcla y reacción individuales.

Dependiendo del compuesto activador usado, puede requerirse cierto tiempo de reacción para la reacción del compuesto activador con el procatalizador catalizador. Esto se efectúa convenientemente usando una zona de tiempo de residencia, que puede consistir en un tramo adicional del caño de alimentación de la suspensión o un tanque de retención del flujo equipado esencialmente con un tapón. Es posible usar una zona de tiempo de residencia para ambos compuestos activadores, para uno solo o para ninguno de ellos, dependiendo enteramente de la velocidad de reacción entre el compuesto activador y el procatalizador catalizador.

Los agentes reductores en línea ejemplares son los alquilos de aluminio y los cloruros de alquilo de aluminio de la fórmula  $AlR_xCl_y$ , en la que  $X+Y = 3$ , e y varía de 0 a 2, y R es un radical alquilo o arilo  $C_1$  a  $C_{14}$ . Dichos agentes de reducción en línea incluyen los mencionados en la siguiente tabla:

Agentes reductores	Agentes reductores
Cloruro de dietilaluminio	Trietilaluminio
Dicloruro de etilaluminio	Trimetilaluminio
Cloruro de di-isobutilaluminio	Triisobutilaluminio
Cloruro de dimetilaluminio	Tri-n-hexilaluminio
Sesquicloruro de metilaluminio	Tri-n-octilaluminio
Sesquicloruro de etilaluminio	Cloruro de dimetilaluminio

5 Luego, la mezcla completa se introduce en el reactor donde la activación se completa mediante el cocatalizador. Es posible secuenciar reactores adicionales con el primer reactor; sin embargo, el catalizador por lo general solo se inyecta en el primero de estos reactores vinculados en secuencia, donde el catalizador activo se transfiere desde un primer reactor hacia los reactores sucesivos, como parte del polímero producido de esta manera.

10 Los cocatalizadores convencionalmente utilizados, que son agentes reductores, comprenden compuestos de aluminio, aunque también son posibles los compuestos de litio, sodio y potasio, metales alcalinotérreos, así como también los compuestos de otros metales térreos además del aluminio. Los compuestos, por lo general, son compuestos de hidruros, organometales o haluros. Por lo general, los cocatalizadores se seleccionan del grupo que comprende Al-trialquilos, haluros de Al-alquilo, alcóxidos de Al-alquilo y alcoxi-haluros de Al-alquilo. En particular, se emplean Al-alquilos y cloruros de Al-alquilo. Estos compuestos se ejemplifican mediante cloruro trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio y cloruro de diisobutilaluminio y dicloruro de isobutilaluminio. El butil-litio y dibutil-magnesio son ejemplos de los compuestos útiles de otros metales.

15 Opcionalmente, la suspensión se puede diluir antes de entrar al reactor. El diluyente puede ser un aceite mineral o un hidrocarburo alifático y se puede adicionar con el cocatalizador o directamente a la zona de reacción después de la adición del cocatalizador.

En última instancia, el catalizador activado se introduce en un reactor de fase gaseosa, en el que se encuentra en curso una reacción de polimerización de las olefinas.

20 En ciertos aspectos de la invención, el agente autolimitante se mezcla y se introduce en el reactor con un material de alimentación de cocatalizadores. En realizaciones alternativas de la invención, el agente autolimitante se introduce en el reactor aparte del material de alimentación de cocatalizadores introducido en el reactor.

25 La propiedad autolimitante de un sistema catalizador que comprende SLA depende de la cantidad de SLA, es decir de la relación de SLA/primer metal. Sin embargo, una relación alta de SLA/primer metal puede tener un impacto negativo sobre la actividad catalizadora, limitando de esta manera la aplicación de un una relación muy elevada de SLA/primer metal en un entorno de producción comercial. La propiedad autolimitante también se puede ver afectada al incrementar la relación Al/SLA. En algunas realizaciones, la relación SLA/primer metal puede variar entre 0,1:1 y 30:1; entre 0,2:1 y 25:1; entre 1:1 y 20:1; entre 3:1 y 20:1; entre 5:1 y 20:1; entre 10:1 y 20:1 o entre 1:1 y 20:1.

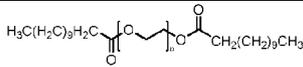
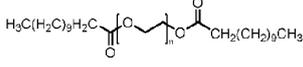
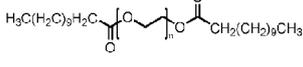
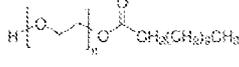
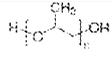
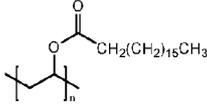
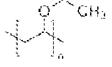
30 En otras realizaciones, la relación Al/SLA puede ser de 1/1 a 500/1, de 1/1 a 100/1 o de 2/1 a 40/1 o de 3/1 a 30/1 o de 4/1 a 20/1 o de 5/1 a 15/1 o de 6/1 a 12/1 o de 7/1 a 10/1.

### Ejemplos

35 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran que el uso de agentes autolimitantes según la presente invención reduce la actividad catalizadora a una temperatura relativamente mayor, es decir, temperaturas cercanas a la temperatura de ablandamiento del polímero y, como resultado, reduce el potencial revestimiento laminar del reactor.

### Agentes autolimitantes

Los SLA incluyen los siguientes:

Abreviatura	Nombre del compuesto	Estructura	n (promedio)	Forma física a 25 °C	Soluble en hidrocarburos alifáticos
PEG-400 DL	Dilaurato de poli(etilenglicol)		9,1	Líquido	Sí
PEG-600 DL	Dilaurato de poli(etilenglicol)		13,6	Pasta	Sí
PEG-200 DL	Dilaurato de poli(etilenglicol)		4,5	Sólido	Sí
PEG-400 ML	Monolaurato de poli(etilenglicol)		9,1	Líquido	Sí
PEG(12)C13	Tridecil-éter de poli(etilenglicol) (12)		12	Líquido	Sí
PPG(69)	Poli(propilenglicol)		69	Líquido	Sí
PVS (290)	Poli(estearato de vinilo)		290	Líquido	No
PEVE (53)	Poli(etil-vinil-éter)		52,7	Líquido	Sí

### Preparación del procatalizador

5 Se prepara un procatalizador de tricloruro de titanio en un tanque de vidrio revestido, de aproximadamente 7500 litros, equipado con control de presión y temperatura, y un agitador de turbina. Se mantiene una atmósfera de nitrógeno (<5 ppm de H<sub>2</sub>O) en todo momento. Se añaden tetrahidrofurano (4800 kg (10.500 lb), <400 ppm de H<sub>2</sub>O) tanque. El tetrahidrofurano (THF) se recupera de un secador de ciclo cerrado y contiene aproximadamente 0,1 por ciento de Mg y 0,3 por ciento de Ti. Se añade una solución de THF de trietilaluminio al 11 por ciento, para eliminar el agua residual de depuración. Los contenidos del reactor se calientan a 40°C y se añaden 6 kg (13,7 lb) de metal

10 magnesio granular (tamaño de partícula 0,1-4 mm), seguido de 97,3 kg (214,5 lb) de tetracloruro de titanio, incorporados durante un período de media hora.

La mezcla se agita continuamente. La exoterma resultante de la adición del tetracloruro de titanio provoca el aumento de la temperatura de la mezcla a 44°C aproximadamente. La temperatura se eleva luego a 70°C y se mantiene así durante aproximadamente cuatro horas, para enfriarse luego a 50°C. Al finalizar este período, se

15 añaden 238 kg (522 libras) de dicloruro de magnesio y se inicia el calentamiento para elevar la temperatura a 70 ° C. La mezcla se mantiene a esta temperatura durante otras cinco horas, luego se enfría a 35°C y se filtra a través de un filtro de 100 mallas (150 µm) para eliminar los sólidos.

Se agrega sílice pirógena (CAB-O-SIL™ TS-610, fabricada por Cabot Corporation) (368 kg (811 lb)) a la solución de procatalizador antes citada, durante un período de una hora. La mezcla se agita por medio de un agitador de turbina

20 durante este tiempo y durante 4 horas después, para dispersar la sílice completamente. La temperatura de la mezcla se mantiene a 40°C durante este período y se mantiene una atmósfera de nitrógeno seco en todo momento. La suspensión resultante se seca por aspersión usando un secador por aspersión de ciclo cerrado de 2,4 m (8 pies) de diámetro equipado con un atomizador giratorio. El atomizador giratorio se ajusta para obtener partículas de catalizador con un D50 del orden de los 20-30 µm. La sección del depurador del secador por aspersión se mantiene a aproximadamente una temperatura de +5 a -5°C.

25

El gas nitrógeno se introduce en el secador por aspersión a una temperatura de entrada de 140 a 165°C y se hace circular a una velocidad de 1000-1800 kg/hora aproximadamente. La suspensión del catalizador se introduce en el secador por aspersión a una temperatura de aproximadamente 35°C y a una velocidad de 65-150 kg/hora, o a una velocidad suficiente para producir una temperatura de salida del gas comprendida en el intervalo de 100-125°C. La presión de atomización se mantiene ligeramente por encima de la atmosférica. Las partículas de catalizador

30

resultantes se mezclan con aceite mineral, bajo una atmósfera de nitrógeno, en un tanque de vidrio revestido, de 400 litros, equipado con un agitador de turbina, para formar una suspensión que contiene alrededor del 28 por ciento del procatalizador. El contenido de Ti en el procatalizador sólido es del 2,2 al 2,4% en peso aproximadamente.

**Proceso de polimerización para preparar la composición de polietileno**

5 Se produjeron unas composiciones de polietileno de la invención y comparativas, copolímeros de etileno/1-octeno, de acuerdo con el siguiente procedimiento general.

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de un galón de capacidad, con agitación, que se cargó con 250 g de 1-octeno y 1330 g de Isopar-E. El reactor se calentó a una temperatura predeterminada, luego se saturó con etileno en presencia de 160 mmol de hidrógeno, y se mantuvo a 0,95 MPa (135 psi) de presión total. La composición catalizadora se preparó según el proceso que se ha descrito con anterioridad. El procatalizador, el cocatalizador (TEAL) y el SLA (si lo había) se mezclaron e incorporaron de inmediato en el reactor. Después de 30 minutos de tiempo de polimerización, la válvula de la base del reactor se abrió y el contenido de este se transfirió mediante un tubo de transferencia calentado a 150°C, en un hervidor de vidrio que contenía isopropanol. Se incorporó una mezcla aditiva de polímeros (2:1 IRGAFOS 168: IRGANOX 1010), y la suspensión de polímeros se agitó para obtener una mezcla homogénea, durante 10 minutos aproximadamente. El disolvente en la mezcla se eliminó por evaporación. El polímero luego se secó durante toda la noche en un horno al vacío. La eficiencia del Ti se calculó sobre la base de la cantidad de etileno consumido (g) por g de Ti.

**Tabla 1**

	Temp. (°C)	Al/Ti	SLA	SLA/Ti	Eficiencia de Ti (g de etileno/ g de Ti)	Actividad relativa sobre la base de la actividad a 85°C	Actividad relativa en comparación a ausencia de SLA
Ejemplo comparativo 1	85	150		0	392901	1,00	1,00
	90	150		0	371249	0,94	1,00
	95	150		0	342321	0,87	1,00
	100	150		0	136127	0,35	1,00
	110	150		0	101431	0,26	1,00
	125	150		0	36497	0,09	1,00
	85	150	PEG-400 DL	0,30	384554	1,00	0,98
	90	150	PEG-400 DL	0,30	319493	0,83	0,86
Ejemplo de referencia 1	95	150	PEG-400 DL	0,30	271425	0,71	0,79
	100	150	PEG-400 DL	0,30	78674	0,20	0,58
	110	150	PEG-400 DL	0,30	16866	0,04	0,17
	125	150	PEG-400 DL	0,30	14316	0,04	0,39
	85	150	PEG-400 DL	0,60	321139	1,00	0,88
	90	150	PEG-400 DL	0,60	226276	0,70	0,61
Ejemplo de referencia 2	95	150	PEG-400 DL	0,60	54053	0,17	0,16
	100	150	PEG-400 DL	0,60	3772	0,01	0,03
	110	150	PEG-400 DL	0,60	2527	0,01	0,02
	125	150	PEG-400 DL	0,60	3064	0,01	0,08

Tabla 2

	Temp. (°C)	Al/Ti	SLA	SLA/Ti	Eficiencia de Ti (g de etileno/ g de Ti)	Actividad relativa sobre la base de la actividad a 85°C	Actividad relativa en comparación a ausencia de SLA
Ejemplo comparativo 2	85	150		0	363541	1,00	1,00
	100	150		0	118265	0,33	1,00
	110	150		0	101431	0,28	1,00
	125	150		0	36497	0,10	1,00
	85	250	PEG-400 DL	0,60	303874	1,00	0,84
Ejemplo de referencia 3	100	250	PEG-400 DL	0,60	2841	0,01	0,02
	110	250	PEG-400 DL	0,60	3062	0,01	0,03
	125	250	PEG-400 DL	0,60	3153	0,01	0,09
	85	150	PEG-400 DL	0,60	324107	1,00	0,89
Ejemplo de referencia 4	100	150	PEG-400 DL	0,60	2147	0,01	0,02
	110	150	PEG-400 DL	0,60	2643	0,01	0,03
	125	150	PEG-400 DL	0,60	2835	0,01	0,08

Tabla 3

	Temp. (°C)	Al/Ti	SLA	SLA/Ti	Eficiencia de Ti (g de etileno/ g de Ti)	Actividad relativa sobre la base de la actividad a 85°C	Actividad relativa en comparación a ausencia de SLA
Ejemplo comparativo 2	85	150		0	363541	1,00	1,00
	100	150		0	118265	0,33	1,00
Ejemplo de referencia 5	85	150	PEG-200 DL	2,00	148067		0,41
	85	150	PEG-200 DL	5,00	123354		0,34
	85	150	PEG-200 DL	10,00	158375		0,44
Ejemplo de referencia 6	85	150	PEG-400 DL	0,05	353102	1,00	0,97
	100	150	PEG-400 DL	0,05	131155	0,37	1,11
	85	150	PEG-400 DL	0,10	326654	1,00	0,90
	100	150	PEG-400 DL	0,10	121164	0,37	1,02
	100	150	PEG-400 DL	0,20	12675		0,11
	85	150	PEG-400 DL	0,60	321139	1,00	0,88
	100	150	PEG-400 DL	0,60	3561	0,01	0,03
	85	150	PEG-400 DL	2,00	202842		0,56
	85	150	PEG-400 DL	5,00	139103		0,38
	85	150	PEG-400 DL	10,00	137114		0,38
Ejemplo de referencia 7	100	150	PEG-600 DL	0,06	117031		0,99
	100	150	PEG-600 DL	0,12	87885		0,74
	100	150	PEG-600 DL	0,36	24607		0,21
	85	150	PEG-600 DL	0,60	324107	1,00	0,89
	100	150	PEG-600 DL	0,60	2147	0,01	0,02
	85	150	PEG-600 DL	1,20	291227		0,77
	85	150	PEG-600 DL	3,00	182530		0,50
	85	150	PEG-600 DL	6,00	175750		0,48

**Tabla 4**

	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Al/Ti</b>	<b>SLA</b>	<b>SLA/Ti</b>	<b>Eficiencia de Ti (g de etileno/ g de Ti)</b>	<b>Actividad relativa sobre la base de la actividad a 85°C</b>
Ejemplo de referencia 8	85	150	PEG-400 ML	0,40	287422	1,00
	100	150	PEG-400 ML	0,40	66086	0,23
Ejemplo de referencia 9	85	150	PEG-400 ML	0,60	238182	1,00
	100	150	PEG-400 ML	0,60	47435	0,20
	110	150	PEG-400 ML	0,60	20287	0,08
Ejemplo de referencia 10	85	150	PEG-400 ML	1,00	240430	1,00
	100	150	PEG-400 ML	1,00	3310	0,01
	110	150	PEG-400 ML	1,00	3490	0,01
Ejemplo de la invención 11	85	150	PEG(12)C13	0,40	233074	1,00
	100	150	PEG(12)C13	0,40	18226	0,08
	110	150	PEG(12)C13	0,40	3437	0,01
Ejemplo de la invención 12	85	150	PEG(12)C13	0,60	278314	1,00
	100	150	PEG(12)C13	0,60	3033	0,01
Ejemplo de la invención 13	85	150	PPG(69)	0,50	186766	1,00
	100	150	PPG(69)	0,50	3982	0,02
	110	150	PPG(69)	0,50	3107	0,02
Ejemplo de la invención 14	85	150	PPG(69)	1,00	185935	1,00
	100	150	PPG(69)	1,00	3826	0,02
	110	150	PPG(69)	1,00	3767	0,02

Tabla 5

	Temp. (°C)	Al/Ti	SLA	SLA/Ti	Eficiencia de Ti (g de etileno/ g de Ti)	Actividad relativa sobre la base de la actividad a 85°C
Ejemplo de la invención 15	85	150	150 PVS (290)	0,20	231573	1,00
	100	150	150 PVS (290)	0,20	29383	0,13
Ejemplo de la invención 16	85	150	150 PVS (290)	0,40	193735	1,00
	110	150	150 PVS (290)	0,40	3850	0,02
Ejemplo de la invención 17	85	150	150 PEVE (53)	0,15	311056	1,00
	100	150	150 PEVE (53)	0,15	3402	0,01
	110	150	150 PEVE (53)	0,15	3865	0,01
Ejemplo de la invención 18	85	150	150 PEVE (53)	0,25	227420	1,00
	100	150	150 PEVE (53)	0,25	636	0,00
	110	150	150 PEVE (53)	0,25	4116	0,02

## REIVINDICACIONES

1. Un método para polimerizar una o más olefinas, que comprende los siguientes pasos:
- seleccionar un primer monómero de olefinas y, de un modo opcional, uno o más comonómeros de alfa-olefina;
- 5 seleccionar uno o más sistemas catalizadores que comprenden uno o más procatalizadores, que comprenden un primer metal seleccionado del grupo que consiste en Ti, V, Hf, Zr y combinaciones o una mezcla de dos o más de ellos, uno o más cocatalizadores, que comprenden Al, y uno o más agentes autolimitantes (SLA) seleccionados del grupo que consiste en poliéter, poliéster y combinaciones o mezclas de estos, en donde dicho poliéster es un poli(vinil-éster) y el mencionado poliéter se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol), poli(vinil-éster), poli(etil-vinil-éster), diéter de poli(etilenglicol), monoéter de poli(etilenglicol), diéter de poli(propilenglicol), poli(propilenglicol) mono éter y poli(propilenglicol); en donde la relación de dicho SLA al mencionado primer metal (SLA:primer metal) varía entre 0,1:1 y 30:1;
- 10 polimerizar dicho primer monómero de olefinas y, de un modo opcional, uno o más comonómeros de alfa-olefina en presencia del o de los sistemas catalizadores referidos, uno o más, mediante un proceso de polimerización en suspensión o proceso de polimerización en fase gaseosa in uno o más reactores;
- 15 producir de este modo uno o más polímeros basados en olefinas;
- en el que dicho sistema catalizador tiene una pérdida de al menos 85 por ciento de actividad catalizadora cuando la temperatura aumenta de 85 a 110°C.
2. El método según la reivindicación 1, en el que dicho SLA es un poliéter seleccionado del grupo que consiste en diéter de poli(etilenglicol), monoéter de poli(etilenglicol), poli(etilenglicol), diéter de poli(propilenglicol), poli(propilenglicol) mono-éter, poli(propilenglicol), y poli(vinil-éster).
- 20 3. El método según la reivindicación 1, en el que dicho SLA es un poli(vinil-éster).
4. El método según la reivindicación 1, en el que dicho SLA es un poli(etil-vinil-éster).
5. El método según la reivindicación 1, en el que dicho poli(vinil-éster) se selecciona del grupo que consiste en poli(laurato de vinilo), poli(miristato de vinilo), poli(palmitato de vinilo) y poli(estearato de vinilo).
- 25 6. El método según la reivindicación 5, en el que dicho poli(vinil-éster) es poli(estearato de vinilo).
7. El método según la reivindicación 1, en el que dicho primer monómero de olefinas se selecciona del grupo que consiste en etileno, propileno y 1-buteno.
8. Una composición de poliolefinas que comprende el producto de reacción de la polimerización de acuerdo con la reivindicación 1.
- 30 9. La poliolefina según la reivindicación 8, en la que dicha poliolefina es un polietileno, polipropileno o polibuteno.
10. Una composición catalizadora que comprende uno o más sistemas catalizadores, los cuales comprenden uno o más procatalizadores, que comprenden un primer metal seleccionado del grupo que consiste en Ti, V, Hf, Zr y combinaciones o mezcla dos o más de ellos, uno o más cocatalizadores que comprenden Al, y uno o más agentes autolimitantes (SLA), seleccionados del grupo que consiste en poliéter, poliéster y combinaciones o mezclas de estos, en donde dicho poliéster es un poli(vinil-éster) y el mencionado poliéter se selecciona del grupo que consiste en poli(etilenglicol), poli(vinil-éster), poli(etil-vinil-éster), diéter de poli(etilenglicol), monoéter de poli(etilenglicol), diéter de poli(propilenglicol), monoéter de poli(propilenglicol) y poli(propilenglicol); en donde la relación de dicho SLA al mencionado primer metal (SLA:primer metal) varía entre 0,1:1 y 30:1.
- 35 11. La composición según la reivindicación 10, en la que dicho SLA es un poli(vinil-éster).
- 40 12. La composición según la reivindicación 10, en la que dicho SLA es un poli(etil-vinil-éster).