

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 248**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2011 PCT/US2011/048563**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012 WO12030567**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2011 E 11749676 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2611839**

54 Título: **Catalizadores de tipo Ziegler-Natta, métodos de preparación de los mismos, polímeros producidos usando los catalizadores y artículos producidos a partir de ellos**

30 Prioridad:

31.08.2010 US 873038

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

15.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JORGENSEN, ROBERT, J.;
WAGNER, BURKHARD, E. y
HEPBURN, CYNTHIA, A.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 704 248 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

Catalizadores de tipo Ziegler-Natta, métodos de preparación de los mismos, polímeros producidos usando los catalizadores y artículos producidos a partir de ellos

Campo de la invención

5 La invención se refiere a composiciones novedosas de procatalizadores Ziegler-Natta impregnados con un soporte que, en combinación con un cocatalizador, forman composiciones de catalizador con alta actividad de polimerización que producen polímeros granulares de amplia distribución de pesos moleculares (ADPM) con alta densidad aparente, distribuciones de tamaño de partículas bien controladas y niveles bajos de finos. La invención se refiere, además, a artículos producidos usando los polímeros, tales como películas, recipientes moldeados por soplado, tuberías y similares.

Antecedentes de la invención

15 Las propiedades de un polímero granular, es decir, el polvo de polímero recuperado de un reactor de polimerización, dependen sustancialmente de las propiedades de los catalizadores usados para preparar el polímero. En particular, la elección de la forma, el tamaño, la distribución del tamaño y otras propiedades morfológicas de un catalizador sólido usado para preparar un polímero granular es importante para las propiedades del polímero granular resultante y para garantizar la operabilidad del procedimiento. Esto es particularmente importante en los procedimientos de polimerización en fase gaseosa y en suspensión. Preferiblemente, una composición de catalizador usada para preparar polímeros granulares debe basarse en una partícula procatalítica con buenas propiedades mecánicas, incluida la resistencia al desgaste, a la abrasión y a la rotura durante el procedimiento de polimerización. Tales buenas propiedades mecánicas de las partículas procatalíticas ayudan a impartir buena densidad aparente y uniformidad al producto polimérico resultante. Además, una composición de catalizador preferida generaría una partícula de polímero por partícula catalítica, replicando la distribución del tamaño de partícula de las partículas procatalíticas. También se preferirán las composiciones procatalíticas que producen tales polímeros granulares con alta eficacia catalítica, particularmente para su uso en sistemas de múltiples reactores.

25 Los procatalizadores particulados con buenas propiedades morfológicas, es decir, con una distribución de tamaño de partícula generalmente esférica, de estrecha a moderada, y resistencia al desgaste, son deseables para proporcionar un buen funcionamiento en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa. Por ejemplo, los materiales de soporte que están sujetos a desgaste, conducen a la producción de finos de polímero. Sin embargo, los finos de polímero son indeseables debido a la acumulación en el equipo de polimerización, a los problemas con el control del nivel del lecho y al arrastre en el gas de ciclo, lo que puede ocasionar fallas en el equipo, funcionamiento reducido y menor eficiencia. Los altos niveles de finos también pueden causar problemas en el manejo corriente abajo del polímero al salir del procedimiento de polimerización, como un flujo deficiente en los contenedores de purga, filtros de tapones en los contenedores y problemas de seguridad. Tales problemas hacen que la eliminación o reducción de finos de polímero sea importante para las operaciones comerciales, especialmente para procedimientos de polimerización en fase gaseosa. Además, la reducción de finos de polímero es particularmente importante en un sistema de reactor de series múltiples, en el que la composición de los polímeros producida en los reactores separados es muy variable debido a la importancia del control preciso del nivel del lecho.

40 Con respecto a la preparación de polietileno y otros copolímeros de etileno/ α -olefina, se prefiere producir polímero en reactores separados tanto con grandes diferencias de peso molecular como con diferencias relativamente grandes en el comonomero incorporado. Para producir polímeros finales con las mejores propiedades físicas, se prefiere que uno de los reactores produzca un polímero con alto peso molecular e incorpore la mayoría de cualquier comonomero presente. En el segundo reactor, se forma una porción de bajo peso molecular del polímero que también puede tener comonomero incorporado generalmente en una cantidad menor que la incorporada en la porción de alto peso molecular. En algunos casos, la porción de bajo peso molecular del polímero es un homopolímero.

50 Dependiendo del orden de producción de los diferentes polímeros en el sistema de reactores múltiples (es decir, la producción del polímero de alto peso molecular primero y el polímero de menor peso molecular en segundo lugar o viceversa), los polímeros producidos a partir de los finos que provienen de catalizadores conocidos tenderán a tener propiedades del polímero significativamente diferentes que la mayor parte de los gránulos de polímero. Sin estar ligado a ninguna teoría particular, actualmente se cree que las diferentes propiedades del polímero se deben al hecho de que los finos también tienden a ser las partículas de polímero más nuevas en el reactor y, por lo tanto, no logran la conformación con las propiedades del polímero deseadas antes de transitar al segundo reactor en serie. Tal diferencia en las propiedades del polímero fino y grueso conduce a desafíos en la composición del polímero en gránulos para su uso final.

55 En particular, con catalizadores conocidos, los finos de polímero son normalmente de una composición de ramificación o de peso molecular significativamente diferentes en comparación con el polímero a granel. Aunque las partículas de polímero creadas por el procatalizador a granel y los finos del procatalizador se fundirán aproximadamente a la misma temperatura, la mezcla se ve obstaculizada a menos que las partículas de polímero

tengan una temperatura isoviscosa similar. Los finos del polímero, que tienden a tener un peso molecular y una temperatura isoviscosa significativamente diferentes de los del polímero a granel, no se mezclan de manera homogénea con el polímero a granel. Más bien, el polímero a granel y los finos de polímero forman regiones segregadas en el pélet de polímero resultante que puede conducir a geles u otros defectos en películas sopladas u otros artículos extruidos fabricados a partir de los pélets de polímero.

Los soportes, tales como geles de sílice, alúminas, alúminas de sílice y similares, son generalmente buenos candidatos dentro de los cuales y/o sobre los que se colocan las especies catalíticas activas. Sin embargo, el material de soporte también debe fracturarse en piezas lo suficientemente pequeñas como para que el material de soporte no sea visible en los artículos, tales como películas, producidos usando el polímero producido usando el catalizador soportado.

Los catalizadores conocidos de tipo Ziegler-Natta que contienen dos o más metales de transición y son preparados a partir de composiciones precipitadas pueden producir resinas con distribuciones de amplios pesos moleculares que son útiles para fabricar películas y artículos moldeados por soplado. Sin embargo, tales catalizadores dan lugar a una baja densidad aparente de resina, un tamaño y forma de partículas de polímero pobres y requieren procedimientos de preparación complicados.

También se conocen catalizadores de tipo Ziegler-Natta de metales múltiples impregnados con sílice. Uno de tales catalizadores conocidos se prepara usando un aerogel específico y generalmente tiene una actividad catalítica baja en términos de contenido residual de titanio. Aún otros catalizadores metálicos múltiples conocidos dan lugar a una baja densidad aparente de resina y también exhiben una actividad catalítica insuficiente para la operación en sistemas de reactores enlazados.

Por consiguiente, existe la necesidad de una composición procatalítica que posea suficiente resistencia y solidez para resistir la fragmentación y la generación de finos para minimizar la producción de finos de polímero en un procedimiento de polimerización de olefinas, y particularmente en un procedimiento de polimerización de reactor en serie. También es deseable producir polímeros con propiedades mejoradas, particularmente distribuciones de peso molecular más amplias que sean adecuadas para el moldeo por soplado y otros procedimientos para producir artículos tales como películas, tuberías y recipientes.

Compendio de la invención

Un primer aspecto de la invención proporciona un procedimiento para hacer un precursor de catalizador de tipo Ziegler-Natta en soporte que comprende: tratar un material de soporte que tiene grupos hidroxilo de superficie, un tamaño medio de partícula de al menos 10 μm (micrómetros) y un área de superficie de al menos 3 m^2/g con un reactivo de tratamiento de superficie que tiene la fórmula: $\text{M}(\text{R})_z\text{X}_y$, donde M es Mg, Al o Zn; X es un halógeno; y es cero si M es Zn o Mg; z es 2; si M es Al, $z + y = 3$; R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, en presencia de un disolvente de hidrocarburo, para formar una solución de soporte con tratamiento superficial; eliminar sustancialmente todo el disolvente de hidrocarburo de la solución de soporte con tratamiento superficial para formar un soporte con tratamiento superficial; poner en contacto un compuesto de metal del Grupo 4 con uno o más compuestos de titanio seleccionados del grupo TiCl_3 (activado con Al o reducido con hidrógeno), y $\text{Ti}(\text{OR})_4$ donde R es etilo, isopropilo o n-butilo en presencia de una solución de alcohol, que comprende al menos un alcohol $\text{C}_2\text{-C}_4$ y al menos uno de MgCl_2 y compuestos de magnesio que forman MgCl_2 ya sea en presencia de la solución de alcohol o en una etapa de halogenación posterior para formar una solución de precursor de catalizador; poner en contacto la solución de precursor de catalizador con el soporte con tratamiento superficial para formar una solución de precursor de catalizador soportado; y secar la solución de precursor de catalizador soportado para formar un precursor de catalizador de soporte de flujo libre.

En ciertas realizaciones específicas del procedimiento de la invención, el material de soporte es sílice, alúmina, sílice-alúmina, o una combinación de los mismos.

En algunas realizaciones del procedimiento de la invención, el material de soporte tiene un tamaño medio de poro de al menos 7,9 nm (79 Angstroms).

El reactivo de tratamiento de superficie útil en algunas realizaciones del procedimiento de la invención es butil etil magnesio y di-n-butil magnesio.

En algunas realizaciones del procedimiento de la invención, la solución de alcohol comprende etanol, n-butanol, o una combinación de los mismos.

Otro aspecto de la invención proporciona un procedimiento para producir un procatalizador de tipo Ziegler-Natta soportado que comprende halogenar la composición de precursor soportado producida por un procedimiento que comprende tratar un material de soporte que tiene grupos hidroxilo de superficie, un tamaño medio de partícula de al menos 10 μm (micrómetros) y un área de superficie de al menos 3 m^2/g con un reactivo de tratamiento de superficie que tiene la fórmula: $\text{M}(\text{R})_z\text{X}_y$, donde M es Mg, Al o Zn; X es un halógeno; y es cero si M es Zn o Mg; z es 2; si M es Al, $z + y = 3$; R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, en presencia de un disolvente de hidrocarburo, para formar una solución de soporte con tratamiento superficial; eliminar sustancialmente todo el disolvente de hidrocarburo de la solución de

soporte con tratamiento superficial para formar un soporte con tratamiento superficial; poner en contacto un compuesto de metal del Grupo 4 con uno o más compuestos de titanio seleccionados del grupo $TiCl_3$ (activado con Al o reducido con hidrógeno), y $Ti(OR)_4$ donde R es etilo, isopropilo o n-butilo en presencia de una solución 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 solución de alcohol o durante la etapa de halogenación para formar una solución de precursor de catalizador; poner en contacto la solución de precursor de catalizador con el soporte con tratamiento superficial para formar una solución de precursor de catalizador soportado; y secar la solución de precursor de catalizador soportado para formar un precursor de catalizador de soporte de flujo libre.

En otro aspecto más de la invención, se proporciona un precursor de catalizador de tipo Ziegler-Natta soportado preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención.

El producto de reacción de polimerizar al menos un monómero, en la fase gaseosa, en presencia de: (A) al menos un precursor de catalizador producido al poner en contacto un compuesto de metal del Grupo 4 con uno o más compuestos de titanio seleccionados del grupo de $TiCl_3$ (activado con Al o reducido con hidrógeno), y $Ti(OR)_4$, en el que R es etilo, isopropilo o n-butilo en presencia de una solución de 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 solución de alcohol o durante la halogenación para formar una solución de precursor de catalizador, poner en contacto la solución de precursor de catalizador con un soporte con tratamiento superficial formada al tratar un material de soporte que tiene grupos hidroxilo de superficie con un reactivo de tratamiento de superficie que tiene la fórmula: $M(R)_zX_y$, en la que M es Mg, Al o Zn; X es un halógeno; y es cero si M es Zn o Mg; z es 2; si M es Al, $z + y = 3$; R es un grupo alquilo C_1-C_6 , en presencia de un disolvente de hidrocarburo, para formar una solución de soporte con tratamiento superficial; eliminar sustancialmente todo el disolvente de hidrocarburo de la solución de soporte con tratamiento superficial para formar una solución de precursor y eliminar el alcohol para formar al menos un precursor de catalizador; y (B) se puede proporcionar al menos un cocatalizador.

Otro aspecto de la invención proporciona un procedimiento para hacer un precursor de catalizador de tipo Ziegler-Natta soportado que consiste esencialmente en: tratar un material de soporte que tiene grupos hidroxilo de superficie, un tamaño medio de partícula de al menos $10 \mu m$ y un área de superficie de al menos $3 m^2/g$ con un reactivo de tratamiento de superficie que tiene la fórmula: $M(R)_zX_y$, donde M es Mg, Al o Zn; X es un halógeno; y es cero si M es Zn o Mg; z es 2; si M es Al, $z + y = 3$; R es un grupo alquilo C_1-C_6 , en presencia de un disolvente de hidrocarburo, para formar una solución de soporte con tratamiento superficial; eliminar sustancialmente todo el disolvente de hidrocarburo de la solución de soporte con tratamiento superficial para formar un soporte con tratamiento superficial; poner en contacto un compuesto de metal del Grupo 4 con uno o más compuestos de titanio seleccionados del grupo $TiCl_3$ (activado con Al o reducido con hidrógeno), y $Ti(OR)_4$ donde R es etilo, isopropilo o n-butilo en presencia de una solución 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 solución de alcohol para formar una solución de precursor de catalizador; poner en contacto la solución de precursor de catalizador con el soporte con tratamiento superficial para formar una solución de precursor de catalizador soportado; y secar la solución de precursor de catalizador soportado para formar un precursor de catalizador de soporte de flujo libre.

Un artículo que comprende el producto de reacción de polimerizar al menos un monómero, en la fase gaseosa, en presencia de: (A) al menos un precursor de catalizador producido al poner en contacto un compuesto de metal del Grupo 4 con uno o más compuestos de titanio seleccionados del grupo de $TiCl_3$ (activado con Al o reducido con hidrógeno), y $Ti(OR)_4$, en el que R es etilo, isopropilo o n-butilo en presencia de una solución de 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 solución de alcohol o durante la halogenación para formar una solución de precursor de catalizador, poner en contacto la solución de precursor de catalizador con un soporte con tratamiento superficial formada al tratar un material de soporte que tiene grupos hidroxilo de superficie con un reactivo de tratamiento de superficie que tiene la fórmula: $M(R)_zX_y$, en la que M es Mg, Al o Zn; X es un halógeno; y es cero si M es Zn o Mg; z es 2; si M es Al, $z + y = 3$; R es un grupo alquilo C_1-C_6 , en presencia de un disolvente de hidrocarburo, para formar una solución de soporte con tratamiento superficial; eliminar sustancialmente todo el disolvente de hidrocarburo de la solución de soporte con tratamiento superficial para formar una solución de precursor y eliminar el alcohol para formar al menos un precursor de catalizador; y (B) se puede proporcionar al menos un cocatalizador.

En una realización, el artículo es un artículo moldeado por soplado. En una realización específica, el artículo es un recipiente moldeado por soplado.

En una realización, el artículo es un artículo moldeado por inyección.

En una realización, el artículo es un tubo.

El artículo puede comprender una combinación de dos realizaciones más como se describe en el presente documento.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención

El término "catalizador" o la expresión "composición de catalizador", como se usa en el presente documento, se

refiere a compuestos de metales de transición, o mezclas de los mismos, que son útiles para catalizar la polimerización de monómeros polimerizables por adición. Los catalizadores preferidos son mezclas o complejos de compuestos de metales de transición no metaloceno y compuestos de magnesio, tales como compuestos de cloruro de magnesio, alternativamente denominados catalizadores Ziegler Natta o catalizadores de tipo Ziegler Natta.

5 El término "procatalizador" como se usa en el presente documento significa una composición de catalizador lista para ser inyectada o alimentada en un reactor de polimerización y que se activa en un catalizador de polimerización activo dentro del reactor de polimerización por medio de un componente adicional, un cocatalizador, como un cocatalizador de alquil aluminio.

10 Los términos "precursor" y "precursor de catalizador", como se usan en el presente documento, significan una porción de la composición de catalizador que contiene los metales de transición que se somete a una etapa de reacción adicional para convertirla en un procatalizador.

El término "polímero" se usa en el presente documento para indicar, por ejemplo, un homopolímero, un copolímero o un terpolímero. El término "polímero", como se usa en el presente documento, también incluye interpolímeros, tales como los producidos por la copolimerización de etileno con α -olefinas C₃-C₁₀ o polipropileno con α -olefinas C₄-C₁₀.

15 El término "interpolímero", como se usa en el presente documento, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye, por lo tanto, copolímeros, generalmente empleados 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.

20 Cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento incluye todos los valores del valor inferior y del valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se afirma que una propiedad de composición, física u otra, como por ejemplo, el peso molecular, es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, como 100, 101, 102, etc. y los sub-intervalos, como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., se enumeren expresamente en esta memoria. Para los intervalos que contienen valores que son menores que uno, o que contienen números fraccionarios mayores que uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según corresponda. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menores que diez (por ejemplo, 1 a 5), una unidad se considera típicamente 0,1. Estos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado, deben considerarse expresamente en esta solicitud.

30 En un aspecto, la invención proporciona un método para fabricar la composición de precursor de la invención, que comprende: a) proporcionar una composición líquida que comprende i) un compuesto de haluro de magnesio o un compuesto de magnesio que se puede convertir en haluro de magnesio mediante halogenación, ii) un disolvente o diluyente alcohólico, iii) al menos dos compuestos de metales de transición en los que los metales de transición se seleccionan de los metales de los Grupos 3-10 y de la Tabla Periódica de Elementos y en los que uno de los metales es titanio y el otro metal es zirconio o hafnio o ambos, y iv) un material de soporte con tratamiento superficial; b) secar la composición; y c) recoger las partículas sólidas resultantes como un precursor soportado de flujo libre. Los compuestos de magnesio representativos que se convierten en MgCl₂ en presencia de la solución de alcohol incluyen alcóxidos de magnesio y alquil carbonatos de magnesio.

40 En otro aspecto, la invención proporciona un método para fabricar la composición de precursor de la invención, que consiste esencialmente en: a) proporcionar una composición líquida que comprende i) un compuesto de haluro de magnesio o un compuesto de magnesio que se puede convertir en haluro de magnesio mediante halogenación, ii) un disolvente o diluyente alcohólico, iii) al menos dos compuestos de metales de transición en los que los metales de transición se seleccionan de los metales de los Grupos 3-10 de la Tabla Periódica de Elementos y en los que uno de los metales es titanio y el otro metal es zirconio o hafnio o ambos, y iv) un material de soporte con tratamiento superficial; b) secar la composición para formar un precursor soportado de flujo libre; y c) recoger las partículas sólidas resultantes que son un polvo de precursor soportado. Los compuestos de magnesio representativos que se convierten en MgCl₂ en presencia de la solución de alcohol incluyen alcóxidos de magnesio y alquil carbonatos de magnesio.

50 En otra realización más, la invención proporciona, además, un método para halogenar el polvo de precursor para formar un procatalizador de la invención.

En otro aspecto de la invención, la composición de procatalizador produce resinas con una distribución de peso molecular inherentemente amplia.

55 Una realización de la invención proporciona un catalizador mejorado producido usando el procatalizador de la invención con una mayor resistencia mecánica que da lugar a finos de polímero reducidos mientras que, al mismo tiempo, posee una buena respuesta y eficiencia de polimerización.

En otro aspecto más, la invención se refiere a un procedimiento para fabricar un polímero que comprende poner en contacto al menos un monómero de olefina con el procatalizador de la invención o con un procatalizador soportado

fabricado por el método de la invención, y un cocatalizador y opcionalmente un auxiliar de continuidad en condiciones de polimerización de olefinas para formar un producto de polímero.

5 En otras realizaciones más, las partículas de procatalizador soportado se combinan con un cocatalizador para formar la composición de catalizador activa. La activación puede ocurrir antes o simultáneamente con, o después de entrar en contacto con el o los monómeros a polimerizar.

10 En otra realización, el procatalizador soportado de la invención se activa parcial o totalmente fuera del reactor de polimerización poniendo en contacto el procatalizador soportado con una porción del cocatalizador en un hidrocarburo líquido inerte como se describe en las patentes de EE.UU. n.º 6.187.866 y 6.617.405. Después de poner en contacto la composición de procatalizador soportado con el cocatalizador, el disolvente de hidrocarburo se puede eliminar mediante secado o, preferiblemente, la composición de catalizador se puede alimentar directamente al reactor de polimerización, en el que se completa la activación con cantidades adicionales del mismo o de un cocatalizador diferente.

15 Más específicamente, en ciertas realizaciones, la composición de precursor soportado de la invención se prepara secando una solución incorporada dentro de los poros e intersticios del soporte, comprendiendo dicha solución un compuesto de magnesio y la mezcla de compuestos de metales del Grupo 4 en un diluyente primario, especialmente un diluyente que comprende uno o más alcoholes C₂-C₆, teniendo dicha solución suficiente solubilidad en el diluyente primario de modo que esencialmente todo el soluto esté contenido dentro de los poros e intersticios del soporte después de la etapa de secado, y posteriormente halogenando las partículas sólidas resultantes. Los haluros de metales de transición preferidos son una mezcla de tricloruro de titanio (que puede formar complejo con AlCl₃, si se desea), tetracloruro de zirconio y tetracloruro de hafnio.

20 Los compuestos útiles en las realizaciones de la invención incluyen compuestos que pueden halogenarse al cloruro respectivo, incluido el etil carbonato de magnesio, etóxido de magnesio, Hf(OR)_(4-x)Cl_x, en el que x es de 2 a 4, y R es metilo, etilo, isopropilo, isobutilo o butilo, Ti(OR)_(4-y)Cl_y, donde y es 0 a 2 y R es metilo, etilo, isopropilo, isobutilo o butilo, Ti(R₁)_(4-y)R₂^y, donde y es 0 a 2 y R₁ es un ligando quelante tal como 2,4 pentanodionato y R₂ es Cl u OR como se describió anteriormente y cloruro de titanio +3, ya sea en forma de aluminio activado o en forma reducida con hidrógeno; Zr(OR)_(4-z)Cl_z, en el que z es 2 a 4 y R es metilo, etilo, isopropilo, isobutilo o butilo.

25 Agentes halogenantes útiles en realizaciones de la invención incluyen haluros de organoaluminio, especialmente sesquicloruros de alquil aluminio, tales como sesquicloruro de etil aluminio, Al₂(C₂H₅)₃Cl₃, y sesquicloruro de isobutilaluminio, Al₂(iC₄H₁₀)₃Cl₃.

30 Las realizaciones de la invención proporcionan catalizadores que producen polímeros con fracciones de alto peso molecular mayores que 10⁶ g/mol y particularmente >10⁷ g/mol.

En algunas realizaciones, los catalizadores tienen una velocidad de descomposición relativamente baja, es decir, una constante de desactivación de primer orden (K_d) de menos de 0,8 h⁻¹ y lo más preferiblemente, de menos de 0,4 h⁻¹.

35 Todavía otras realizaciones de la invención proporcionan catalizadores con un intervalo de distribución de tamaño de partícula, "(D90-D10)/D50," menor o igual que 2.

Otras realizaciones más de la invención proporcionan catalizadores que producen resinas con una densidad aparente elevada y bajos niveles de finos.

40 En algunas realizaciones de la invención, los catalizadores producidos a partir de los precursores de la invención también son muy activos a bajos niveles de cocatalizadores agregados, con una excelente actividad de polimerización que se produce con relaciones molares de Al/Ti agregadas (a través de cocatalizadores) en el reactor de menos de 25/1, tan bajo como 17/1, y tan bajo como 10/1, aunque se pueden usar cantidades más altas. Cuando se usan en sistemas de múltiples reactores, los catalizadores producidos a partir de los precursores y métodos de la invención pueden retener la actividad de polimerización completa en el o los reactores posteriores, incluso en ausencia de una alimentación de cocatalizador adicional.

45 En algunas realizaciones, la composición de precursor de catalizador se prepara por disolución de un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio, un compuesto de hafnio y/o un compuesto de zirconio en un disolvente alcohólico, en presencia del soporte con tratamiento superficial.

50 Los compuestos de metales de transición pueden ser haluros, alcóxidos, alcóxido/2,4 pentandionatos mixtos y mezclas de los mismos. Preferiblemente, los compuestos de metales de transición exhiben buena solubilidad en disolventes alcohólicos. En realizaciones específicas, se usan compuestos de titanio que incluyen TiCl₃ (activado con Al o reducido con hidrógeno) y Ti(2,4 pentanodionato)₂(OR)₂, en el que R es etilo, isopropilo, n-propilo o n-butilo. En otras realizaciones, los compuestos de zirconio y hafnio usados son los cloruros o los cloruros de alcoxi mixtos, que incluyen, por ejemplo, etóxido, propóxido y butóxido. En ciertas realizaciones, los compuestos de magnesio usados incluyen MgCl₂, carbonato de etilo y magnesio, y mezclas de los mismos.

55

Las realizaciones de la invención usan alcoholes para su uso como disolvente, incluyendo alcoholes que tienen dos o más átomos de carbono, incluyendo, por ejemplo, etanol, propanol, isopropanol y butanol. Los alcoholes C₂ a C₄ se usan en ciertas realizaciones y el etanol y el n-butanol se usan como disolventes en realizaciones específicas.

5 Las realizaciones de la invención usan cualquiera de un número de agentes de halogenación conocidos en la técnica. En algunas realizaciones, los agentes de halogenación son haluros de organoaluminio, especialmente sesquicloruros de alquil aluminio, tales como sesquicloruro de etil aluminio (Al₂(C₂H₅)₃Cl₃).

10 Algunas realizaciones de los catalizadores de la invención poseen una o más de las siguientes propiedades: (a) producen polímeros con fracciones de alto peso molecular mayores que 10⁶ g/mol; (b) tienen una velocidad de descomposición relativamente baja, es decir, una constante de descomposición de primer orden inferior a 0,8 h⁻¹; (c) tienen un intervalo de distribución del tamaño de partícula del catalizador, (d₉₀-d₁₀)/d₅₀, menor o igual que 2; y (d) producen resinas con alta densidad aparente.

Materiales de soporte

15 Los materiales de soporte útiles en las realizaciones de la invención son materiales sólidos, particulados, porosos, que son inertes a los otros componentes del sistema catalítico e inertes durante la polimerización posterior. Los materiales de soporte adecuados incluyen materiales inorgánicos, tales como óxidos de silicio y/o aluminio. En alguna realización, los materiales de soporte tienen un tamaño medio de partícula de 10 μm (micrómetros) a 250 μm (micrómetros). Todos los valores individuales y sub-intervalos de 10 μm (micrómetros) a 250 μm (micrómetros) se incluyen en el presente documento y se describen en el presente documento; por ejemplo, el tamaño medio de partícula puede encontrarse desde un límite inferior de aproximadamente 10 μm, 13 μm, 18 μm o 23 μm hasta un límite superior de aproximadamente 250 μm(micrómetros), 221 μm(micrómetros), 174 μm(micrómetros) o 137 μm(micrómetros). En algunas realizaciones, los materiales de soporte tienen un área de superficie de al menos 3 metros cuadrados por gramo (m²/g). Todos los valores individuales mayores o iguales que 3 m²/g se incluyen en el presente documento y se describen en el presente documento; por ejemplo, el área de superficie podría ser de al menos 3 m²/g, al menos 19 m²/g, al menos 36 m²/g, o al menos 51 m²/g.

25 La actividad de polimerización de las composiciones de catalizador de la invención se puede mejorar, en algunas realizaciones, empleando un soporte de sílice que tiene un tamaño medio de poro de al menos 7,9 nm (79 Angstroms). Todos los valores individuales de tamaño medio de poro mayor o igual que 7,9 nm (79 Angstroms) se incluyen en el presente documento y se describen en el presente documento; por ejemplo, el tamaño medio de los poros puede ser al menos 8,4 nm (84 Angstroms), al menos 9,1 nm (91 Angstroms), al menos 9,6 nm (96 Angstroms) o al menos 10 nm (100 Angstroms).

Las sílices útiles en la invención incluyen, pero no se limitan a, Davison Grade 948 o 955 (disponible en la división Grace Davison Materials & Packaging Technologies de WR Grace & Co.), gel de sílice Ineos ES757 (disponible en Ineos Silicas, Inglaterra (actualmente, una parte de PQ Corporation)) o gel de sílice PQ (disponible en PQ Corporation).

35 En algunas realizaciones, el material de soporte se seca, es decir, está sustancialmente libre de, o alternativamente libre de, agua fisisorbida; por ejemplo, menos de 1 % en peso, alternativamente menos de 0,7 % en peso, o alternativamente menos de 0,5 % en peso de agua. El secado del material de soporte puede efectuarse por cualquier método conocido, incluido, por ejemplo, el calentamiento a una temperatura de al menos 200 °C a cualquier temperatura por debajo de la temperatura de sinterización del soporte. En aquellas realizaciones que emplean gel de sílice como material de soporte, el soporte se seca preferiblemente a una temperatura de al menos 200 °C y no superior a 800 °C. Todos los valores individuales y sub-intervalos de al menos 200 °C y no superiores a 800 °C, se incluyen en el presente documento y se describen en el presente documento; por ejemplo, la temperatura de secado puede ser desde un límite inferior de 200 °C, 253 °C, 305 °C o 398 °C, hasta un límite superior de 800 °C, 768 °C, 705 °C o 652 °C. Debe reconocerse que la retención de los grupos hidroxilo de superficie puede ser útil para ligar los componentes del catalizador a la superficie de soporte, y por lo tanto, la etapa de secado preferiblemente no debe eliminar todos los grupos hidroxilo de superficie.

Reactivos de tratamiento de superficie

50 El soporte puede tratarse opcionalmente con 1 % en peso a 8 % en peso de uno o más de compuestos de alquil aluminio, haluro de alquil aluminio, alquil magnesio o alquil cinc. Los compuestos adecuados para su uso en realizaciones de la invención tienen la fórmula M(R₄)_zX_y, en la que M es Mg, Al o Zn; X es un halógeno, en realizaciones preferidas, Cl; y es cero si M es Zn o Mg; y z es 2; y si M es Al, z + y = 3, y z tiene valores de 2 y 3. R₄ es un grupo alquilo C₁-C₆ y es preferiblemente metilo, etilo, isobutilo, n-butilo o n-hexilo. En aquellas realizaciones en las que M es Al o Zn, R₄ es preferiblemente un grupo etilo. En aquellas realizaciones en las que M es Mg, R₄ es preferiblemente etilo, n-butilo, o una mezcla de los mismos.

55 En particular, cuando se usa un material de soporte de sílice u otro material de soporte, como la alúmina, que tiene grupos hidroxilo de superficie, es preferible que la mayoría de los grupos hidroxilo de superficie se cubran con uno de los reactivos de tratamiento de soporte.

La impregnación de la composición de precursor en y/o sobre el soporte puede usar, en diversas realizaciones, uno o más de los métodos, excepto los modificados expresamente en el presente documento, descritos en las patentes de EE.UU. n.º 4.302.565 y 5.068.489 y en la patente europea 771820. En realizaciones de la invención, el método de impregnación de la composición de precursor no se lleva a cabo en una solución de un dador de electrones, como en las referencias incorporadas, sino en un disolvente práctico tal como los alcoholes mencionados anteriormente en los que el precursor y los otros componentes de catalizador son sustancialmente solubles.

La siguiente etapa de halogenación puede usar disolventes de hidrocarburo en realizaciones del procedimiento de la invención. Los disolventes de hidrocarburo útiles en las realizaciones de la invención incluyen hidrocarburos C5+ alifáticos y aromáticos. En algunas realizaciones, isopentano, hexano, heptano o mezclas de los mismos son disolventes de hidrocarburo preferidos.

Preparación de una composición de precursor impregnado

La siguiente descripción de un método preferido para la preparación de una composición de precursor impregnado pretende ser ilustrativa y no limitativa del procedimiento de la invención.

Etapa A: Deshidratación del material de soporte

El material de soporte, preferiblemente un gel de sílice, se carga en un deshidratador de lecho fluido y se calienta bajo fluidización con aire a la temperatura de deshidratación deseada. La velocidad del gas de fluidización se mantiene entre más de 2 y menos de 20 veces la velocidad de fluidización mínima del material de soporte. Todos los valores individuales y sub-intervalos de entre más de 2 y menos de 20 veces la velocidad de fluidización mínima del material de soporte se incluyen en el presente documento y se describen en el presente documento; por ejemplo, la temperatura de secado puede encontrarse desde un límite inferior de 2 veces, 3 veces o 5 veces la velocidad de fluidización mínima del material de soporte hasta un límite superior de 20 veces, 17 veces o 14 veces la velocidad de fluidización mínima del material de soporte.

En una realización preferida, la velocidad del gas es aproximadamente 10 veces la velocidad mínima de fluidización del material de soporte. El material de soporte se mantiene a la temperatura de secado final en más de 1 hora y menos de 48 horas. Todos los valores individuales y sub-intervalos de entre más de 1 hora y menos de 48 horas se incluyen en el presente documento y se describen en el presente documento; por ejemplo, el tiempo a la temperatura de secado final puede encontrarse desde un límite inferior de 1,5 horas, 5,5 horas, o 10,25 horas hasta un límite superior de 47,5 horas, 35 horas o 23 horas. Luego, se enfría el material de soporte. El enfriamiento puede tener lugar bajo nitrógeno o parcialmente en el aire hasta que la temperatura de soporte alcance aproximadamente 150 °C con gas nitrógeno luego sustituido por aire. Finalmente, el material se descarga del deshidratador y se almacena bajo un gas inerte, preferiblemente nitrógeno. Todas las etapas posteriores en la preparación de la composición de precursor impregnado se llevan a cabo bajo una manta de gas inerte (en algunas realizaciones, gas nitrógeno).

Etapa B: Tratamiento de superficie del soporte

El material de soporte se coloca en un recipiente de mezcla que proporciona una buena mezcla de sólidos. Por ejemplo, se puede usar un tanque de mezcla equipado con un agitador de cinta helicoidal. Se cargan 750-1.000 gramos del material de soporte en el recipiente de mezcla por cada 3 litros de disolvente de hidrocarburo cargado en el recipiente de mezcla. Se añade material de soporte suficiente al disolvente para formar una suspensión del material de soporte en el disolvente de hidrocarburo. Se agrega reactivo de tratamiento de superficie para lograr el porcentaje en peso deseado de carga en función de la cantidad de material de soporte agregado al recipiente de mezcla. En algunas realizaciones del procedimiento de la invención, el reactivo de tratamiento de superficie es soluble en disolventes de hidrocarburos alifáticos, mientras que en otras realizaciones, el reactivo de tratamiento de superficie es soluble en disolventes de hidrocarburos aromáticos. El material de soporte, el reactivo de tratamiento de superficie y el disolvente se mantienen a una temperatura de entre 20 °C y 100 °C durante un tiempo de entre 30 minutos y 48 horas, durante el cual la mayoría de los grupos hidroxilo de superficie se cubren con los reactivos de tratamiento de soporte. En ciertas realizaciones del procedimiento de la invención, los tiempos de contacto son entre 1 y 4 horas. El disolvente de hidrocarburo se puede eliminar luego por cualquier método conocido o combinación de métodos conocidos. A modo de ejemplo y no de limitación, el disolvente de hidrocarburo puede eliminarse por filtración o decantación del disolvente, seguido de secado por evaporación para reducir aún más los niveles de disolvente.

En aquellas realizaciones del procedimiento de la invención en el que el disolvente de hidrocarburo es isopentano o hexano, el disolvente de hidrocarburo puede evaporarse a o cerca de la presión atmosférica con una temperatura de camisa de aproximadamente 70 °C. El disolvente de hidrocarburo se elimina hasta que se produce un polvo seco que fluye libremente.

En otras realizaciones del procedimiento de la invención también se puede usar secado al vacío o al vacío parcial para eliminar el disolvente de hidrocarburo. En realizaciones alternativas del procedimiento de la invención, se puede usar una combinación de cualquiera de tales métodos para eliminar el disolvente de hidrocarburo.

Después de la eliminación del disolvente de hidrocarburo, el material de soporte con tratamiento superficial se retira y se almacena bajo un gas inerte. En ciertas realizaciones del procedimiento de la invención, el material de soporte con tratamiento superficial se almacena bajo gas nitrógeno seco.

Etapa C: Preparación de solución de composición de precursor

5 En algunas realizaciones de la invención, la composición de precursor, en forma de una solución, se prepara disolviendo uno o más de los haluros de los metales, es decir, $MgCl_2$, $TiCl_3$, $HfCl_4$ y/o $ZrCl_4$, en un disolvente alcohólico. En otras realizaciones, la solución de precursor se prepara usando $Hf(OR)_4$ y/o $Zr(OR)_4$.

10 En aquellas realizaciones que usan $HfCl_4$ y/o $ZrCl_4$ como las fuentes del metal de transición adicional, sin estar limitado por ninguna teoría particular, se cree que ocurre la siguiente reacción: $HfCl_4$, o $ZrCl_4 + 2ROH \rightarrow 2HCl + HfCl_2(OR)_2$ y/o $ZrCl_2(OR)_2$. Se cree que la reacción solo produce dos moles de HCl por mol de metal de transición debido al impedimento estérico y a las temperaturas moderadas usadas en la preparación de la solución de precursor.

15 Más disuelto en el disolvente alcohólico es un compuesto de titanio seleccionado del grupo de $TiCl_3(AlCl_3)_{0,33}$, $TiCl_3$ (obtenido por reducción con hidrógeno de $TiCl_3$) si está presente como haluro, y $Ti(OR)_4$ compuesto donde R es etilo, isopropilo o butilo.

En algunas realizaciones del procedimiento de la invención, se usa $Ti(OR)_4$. En tales casos, sin estar vinculado a ninguna teoría particular, se cree que se produce la siguiente reacción: $Ti(OR)_4 + 2HCl \rightarrow Ti(OR)_2Cl_2 + 2ROH$, permitiendo así que el compuesto de titanio actúe como un eliminador de acidez. Es decir, un mol del titanato neutralizaría la acidez de un mol de tetracloruro de Hf o Zr.

20 Un compuesto de magnesio es disuelto en forma adicional en el disolvente alcohólico. En algunas realizaciones, se usa uno o más de $Mg(OCO_2C_2H_5)_2$, $Mg(OC_2H_5)_2$ y otros alcóxidos de magnesio inferiores. En algunos casos, y sin estar vinculado a ninguna teoría particular, se cree que puede producirse la siguiente reacción: $Mg(OCO_2C_2H_5)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2CO_2 + 2C_2H_5OH$ permitiendo así que $Mg(OCO_2C_2H_5)_2$, de usarse, actúe como un eliminador de acidez produciendo al mismo tiempo un componente del catalizador, es decir, $MgCl_2$. A continuación se describe una preparación ejemplo de una solución de composición de precursor útil en algunas realizaciones de la invención.

25 Un alcohol (por ejemplo, etanol, n-propanol o n-butanol) que se ha secado a menos de 100 ppm en volumen de agua y está sustancialmente libre de oxígeno, se carga en un reactor equipado con agitación y capacidad tanto de calentamiento como de enfriamiento. Se cargan en el reactor alcohol suficiente, uno o más compuestos de magnesio, compuestos de titanio, compuestos de hafnio, compuestos de zirconio o mezclas de los mismos. El contenido del reactor se puede calentar entre 30 y 120 °C mientras se agita para disolver los componentes y formar una solución. La solución se puede pasar a través de un filtro para eliminar materiales no disueltos e impurezas insolubles, como los óxidos de los componentes metálicos, y luego, se almacena bajo un gas inerte, por ejemplo, gas nitrógeno seco. En aquellas realizaciones del procedimiento de la invención que usan dicloruro de magnesio, menos del 1,0 % de $MgCl_2$ cargado puede permanecer insoluble.

35 Etapa D: Preparación de composición de precursor impregnado

El material de soporte con tratamiento superficial se agrega a un reactor equipado con agitación y capacidad tanto de calentamiento como de enfriamiento. La solución de la composición de precursor y el alcohol adicional se cargan en el reactor para formar una suspensión. Si es necesario, el exceso de gas se ventila y la suspensión se agita entre 30 minutos y 48 horas.

40 La suspensión se seca luego con cualquier método conocido para producir un polvo de precursor impregnado. Por ejemplo, en realizaciones del procedimiento de la invención en el que se usa un reactor encamisado, la temperatura de la camisa puede elevarse con ventilación de gases disolventes. Como alternativa, el secado al vacío o al vacío parcial, solo o en combinación con calentamiento, se puede usar en ciertas realizaciones del procedimiento de la invención. En otra realización más del procedimiento de la invención, el disolvente puede eliminarse pasando un gas inerte seco sobre o a través de la suspensión. El polvo de precursor impregnado seco resultante, en algunas realizaciones del procedimiento de la invención, puede enfriarse luego a menos de 45 °C.

Etapa E: Halogenación de la composición de precursor para formar un procatalizador

50 En algunas realizaciones de la invención, el polvo de precursor de catalizador sólido está halogenado para formar un procatalizador. El procatalizador, a su vez, se pone en contacto posteriormente con un cocatalizador de activación para formar el catalizador activo, en algunas realizaciones de la invención. En ciertas realizaciones de la invención, las halogenaciones del precursor de catalizador sólido pueden incluir cloración, bromación, yodación, o una combinación de cualquiera de ellas. Las referencias a la etapa de halogenaciones como cloración son un ejemplo, como ocurre en ciertas realizaciones de la invención, y no son limitantes.

55 En algunas realizaciones de la invención, se desea una halogenación completa o sustancialmente completa. La halogenación del precursor del catalizador se puede llevar a cabo de cualquier manera en condiciones de forzado

suficientes para asegurar una halogenación completa o sustancialmente completa. Las condiciones de forzado incluyen, pero no se limitan a, aumentar la propensión o resistencia inherente de la halogenación del agente de halogenación, específicamente la propensión a intercambiar alcóxido por ligandos de haluro, aumentar la cantidad o concentración relativa del agente de halogenación, o aumentar la temperatura de reacción empleada en la reacción de halogenación. La temperatura de reacción empleada en la reacción de halogenación puede estar entre 40 y 100 °C, y en algunas realizaciones específicas de la invención, la temperatura de halogenación está entre 50 y 75 °C. Sujeto a la halogenación completa o sustancialmente completa deseada, el procatalizador se puede preparar, en algunas realizaciones de la invención, mediante el siguiente método.

Se descarga aceite mineral seco en un recipiente de mezcla limpio, en una cantidad suficiente para producir una suspensión sustancialmente suave con el polvo de precursor de catalizador. En algunas realizaciones de la invención, la suspensión sustancialmente suave incluye entre 20 y 35 % en peso del polvo de precursor.

Después de la formación de la suspensión, se agrega el agente de halogenación a una velocidad tal que no se supera la temperatura de halogenación deseada. La velocidad a la que se agrega el agente de halogenación no es crítica y es simplemente una función de la capacidad de eliminación de calor del recipiente de mezcla. La relación entre el polvo de precursor y el agente halogenante puede variar dependiendo del nivel deseado de halogenación del precursor. La agitación puede continuar durante un tiempo suficiente para dispersar el polvo de precursor y el agente halogenante. Si la temperatura en el recipiente de mezcla permanece más baja que la temperatura de reacción final deseada, se puede aplicar calor para alcanzar la temperatura de reacción final, opcionalmente seguido de un período de mantenimiento a la temperatura de reacción para completar la reacción. Como alternativa, el enfriamiento puede aplicarse en cualquier punto durante la reacción de halogenación en aquellos casos en los que la temperatura de reacción final deseada sea más baja que la temperatura del recipiente de mezcla. Luego, el procatalizador resultante puede ser descargado y almacenado bajo un gas inerte antes de su uso.

En realizaciones alternativas de la invención, el polvo de precursor se halogena mezclando el polvo de precursor y el agente halogenante en un diluyente de hidrocarburo ligero, tal como isopentano, hexano, heptano o mezclas de otros hidrocarburos ligeros. El diluyente es de bajos niveles de humedad, preferiblemente de menos de 100 ppm de agua, y más preferiblemente de menos de 50 ppm de agua y sustancialmente libre de oxígeno. En tales realizaciones, la suspensión resultante puede filtrarse o decantarse para eliminar el diluyente de hidrocarburo ligero después de la halogenación. Opcionalmente, se pueden lavar los sólidos resultantes o la torta de filtro para eliminar en forma adicional cualquier subproducto de reacción de la reacción de halogenación. Finalmente, la composición de precursor halogenada se puede secar para obtener un procatalizador sólido que fluye libremente o bien, se puede dispersar nuevamente en un diluyente de aceite mineral para la alimentación de la suspensión en un reactor de polimerización.

En otras realizaciones más, el procedimiento de halogenación puede usar un sistema en línea, de tipo tapón-retención, tal como el descrito en las patentes de EE. UU. n.º 6.187.866 y 6.617.405. En realizaciones que usan un sistema en línea de tipo de flujo-retención, el polvo de precursor de catalizador puede dispersarse en un aceite mineral, mezclarse con el agente halogenante y bombearse en línea, en el reactor de polimerización. Se pueden usar métodos adecuados de calentamiento y enfriamiento, como se conocen, para controlar las temperaturas de la mezcla de procatalizador resultante, y puede proporcionarse el tiempo para que la reacción proceda como zonas horarias de residencia. A modo de ejemplo, en algunas realizaciones, los recipientes pequeños con una retromezcla mínima pueden proporcionar la zona horaria de residencia o, en realizaciones alternativas, longitudes extendidas de conductos/tuberías pueden proporcionar la zona horaria de residencia para la reacción de halogenación.

Las condiciones usadas en la reacción de halogenación también pueden ejercer un impacto en la cantidad de fracción de alto peso molecular producida por el catalizador, la actividad de polimerización inherente del catalizador en un conjunto patrón de condiciones y el tamaño de partícula del polímero final y la densidad aparente del polímero.

Tanto el poder reductor como la concentración del agente de halogenación son factores en la conversión del catalizador de precursor en procatalizador. La realización de la invención emplea una relación molar entre halógeno (en el agente de halogenación) y la funcionalidad alcóxido residual (que incluye tanto el alcohol libre que queda en las partículas de precursor del catalizador como los alcóxidos que pueden haberse formado por reacción de componentes de metales de transición con el disolvente alcohólico, o han estado presentes como parte del componente de metal de transición, y se midieron por disolución del compuesto de precursor en un medio acuoso, de manera que todos los alcóxidos se convierten en los alcoholes precursores por determinación cromatográfica de gases) de >1 a 4 moles de halógeno contenido en el agente de halogenación por mol de alcóxido. Todos los valores individuales y sub-intervalos de entre >1 hora y 4 moles de halógeno por mol de alcóxido se incluyen en el presente documento y se describen en el presente documento; por ejemplo, la relación molar entre halógeno y alcóxido puede encontrarse desde un límite inferior de 1,1, 1,3 o 2,1 hasta un límite superior de 2,3, 3,0 o 3,9.

En algunas realizaciones, los agentes de halogenación tienen un poder reductor de moderado a bajo. Los haluros de alquilo de aluminio son particularmente útiles con compuestos de fórmula general AlR_xCl_y donde $x < 2$ y $x+y = 3$. En algunas realizaciones, dicho haluro de alquilo de aluminio tiene un valor de y de entre 1,5 y 2 y R se selecciona del grupo de especies de etilo, *n*-propilo, *n*-butilo e isobutilo. En realizaciones específicas, el agente de halogenación es sesquicloruro de etil aluminio (SCEA), dicloruro de etil aluminio, o una combinación de los mismos.

Se carga solvente de hidrocarburo seco, típicamente hexano, heptano o isopentano o mezclas de los mismos, en un recipiente de mezcla, en una cantidad suficiente para producir una suspensión suave con el polvo de precursor impregnado. Típicamente, la suspensión contiene entre 20 y 35 % en peso de polvo de precursor impregnado.

5 Después de la formación de la suspensión, se agrega el agente de halogenación a una velocidad tal que no se produce una reacción excesiva en el recipiente de mezcla. La cantidad de agente de halogenación usada se determina a partir de la cantidad de disolvente/alcóxido residual que queda en el polvo de precursor impregnado seco y el nivel deseado de halogenación del precursor.

10 Si la temperatura en el recipiente de mezcla es más baja que la temperatura de reacción final deseada, se aplica calor para alcanzar la temperatura de reacción deseada, seguido de un período de mantenimiento a esa temperatura para completar las reacciones. Como alternativa, se puede aplicar enfriamiento si la temperatura de halogenación deseada es más baja que la temperatura que alcanza la mezcla de reacción adiabáticamente. Después de la reacción de halogenación, puede eliminarse el disolvente de hidrocarburo por medio de cualquier método conocido, como la evaporación. En algunas realizaciones, el disolvente de hidrocarburo se elimina lavando la composición de procatalizador resultante una o más veces con disolventes de hidrocarburo adicionales como se describió anteriormente para eliminar los subproductos de reacción, como los alcóxidos de aluminio y cualquier agente de halogenación en exceso y sin reaccionar. En tales realizaciones, la composición de procatalizador lavada puede entonces filtrarse o decantarse para eliminar el disolvente de hidrocarburo. Los sólidos restantes de la composición de procatalizador se pueden lavar nuevamente con un disolvente de hidrocarburo, por ejemplo, isopentano, hexano, o una combinación de los mismos, en algunas realizaciones, para eliminar en forma adicional cualquier subproducto de reacción, seguido de evaporación o decantación adicional. Después del lavado y de la eliminación de los subproductos y del secado inicial, se pueden secar aun más los sólidos de la composición de procatalizador para formar un procatalizador sólido que fluye libremente y se pueden almacenar bajo un gas inerte antes de su uso. Como alternativa, en algunas realizaciones, el procatalizador sólido que fluye libremente puede dispersarse en un diluyente de aceite mineral para formar una suspensión.

25 Los polímeros producidos usando los catalizadores Ziegler-Natta soportados de la invención se pueden usar para fabricar un artículo conformado, o uno o más componentes de un artículo conformado. Dichos artículos pueden ser artículos de una sola capa o de múltiples capas, que se obtienen típicamente mediante técnicas de conversión conocidas adecuadas, aplicando calor, presión o una combinación de los mismos, para obtener el artículo deseado. Las técnicas de conversión adecuadas incluyen, por ejemplo, moldeo por soplado, moldeo por soplado por coextrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado y estirado por inyección, moldeo por compresión, extrusión, pultrusión, calandrado y termoformado. Los artículos conformados proporcionados por la invención incluyen, por ejemplo, películas, geomembranas, artículos moldeados por soplado, tales como recipientes moldeados por soplado, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por compresión, cintas de goteo, revestimientos, fibras, tuberías, tubos, perfiles y molduras.

35 Preparación de ejemplos comparativos y de la invención

Los ejemplos de la invención ilustran algunas de las realizaciones particulares de la invención, pero no debe interpretarse que lo siguiente significa que la invención está limitada a tales realizaciones particulares.

Procedimiento para producir un procatalizador impregnado usando sílice de superficie de Et_3Al tratada

40 Se deshidrató material de soporte de sílice, sílice ES 757 (disponible en PQ Corporation) a 600 °C y se lo agregó a isopentano para formar una suspensión. Se agregó solución de trietil aluminio a la suspensión para lograr una carga del 5,8 % en peso sobre el gel de sílice. Luego, se obtuvo sílice tratada en la superficie seca secando la suspensión de sílice a > 60 °C para eliminar el isopentano y obtener un polvo que fluye libremente.

45 Se preparó una solución de MgCl_2 (obtenido de SRC), AA-TiCl_3 (obtenido de W.R. Grace & Co.) y HfCl_4 (obtenido de Aldrich) en etanol (grado SD-2B obtenido de Pharmco-AAPER, un miembro de la familia de empresas Greenfield Ethanol) y luego, se la agregó a la sílice de superficie seca tratada. La mezcla se secó luego para formar un precursor impregnado sólido que fluye libremente. El objetivo de la composición de precursor impregnado era una relación molar de 5/1/1 de Mg/Ti/Hf y aproximadamente 0,25 mm/g de titanio contenido en el precursor del catalizador. Se usó el balance de masa para estimar la cantidad de etanol residual que se calculó en aproximadamente 15 % en peso.

50 Luego, se suspendió la composición de precursor impregnado en hexano. La cloración se logró con una relación molar de Cl/(etanol + etóxido) objetivo de 3 usando sesquicloruro de etil aluminio (SCEA) como agente de halogenación con un tiempo de contacto de 2 horas a una temperatura de 70 °C. Se agregó el SCEA durante aproximadamente un período de una hora para minimizar la velocidad de evolución del gas debido a la reacción del etanol residual con el SCEA. Una vez completada la reacción de halogenación, se decantó el procatalizador impregnado con sílice sólido resultante y se lavó dos veces con disolvente de isopentano. Luego, se secó el procatalizador impregnado. El procatalizador seco, Procatalizador A de la invención, fluyó libremente y fue susceptible de ser tratado como alimentación de catalizador seco.

55 Procedimiento para producir procatalizadores impregnados usando sílices modificadas con butil etil magnesio (BEM)

Se usaron dos muestras de soporte de sílice Ineos 757; se deshidrató el Soporte B a 200 °C y se deshidrató el Soporte C a 650 °C.

5 Se agregó suficiente butil etil magnesio (BEM) a las muestras del soporte B y del soporte C para producir soportes sólidos que contienen de 4 a 4,2 % en peso de magnesio en las sílices con tratamiento superficial. Los soportes B y C tratados con BEM se secaron como se describe en el Ejemplo 1. Se analizaron los soportes B y C tratados con BEM para determinar el contenido de Mg y los resultados aparecen en la Tabla 1.

10 Se preparó una solución de AA-TiCl₃ (obtenido de W.R. Grace & Co.) y HfCl₄ (obtenido de Sigma-Aldrich Co.) en etanol (grado SD-2B obtenido de Pharmco-AAPER, un miembro de la familia de empresas Greenfield Ethanol). Luego, se agregaron por separado los soportes B y C tratados con BEM a una alícuota de la solución de etanol para formar el Precursor B y el Precursor C de la invención, respectivamente. La temperatura de adición inicial se controló a menos de 30 °C para minimizar la reacción exotérmica entre los grupos alquilo en los soportes tratados con BEM y la solución de etanol de haluros de metal.

15 Tanto para el Precursor B de la invención como para el Precursor C de la invención, se ajustó la cantidad de solución de etanol y el soporte tratado con BEM para lograr una relación molar de 5/1/1 entre Mg/Ti/Hf con un contenido nominal de titanio de 0,25 mili moles/gramo contenido en la composición de precursor final. Luego, se secaron las suspensiones del soporte B y del soporte C como en el Ejemplo 1 para producir polvos de flujo libre, el Precursor B de la invención y el Precursor C de la invención, respectivamente. El contenido de metales y el contenido de etóxido residual del Precursor B de la invención y del Precursor C de la invención se muestran en la Tabla 2.

20 La cloración del Precursor B de la invención y del Precursor C de la invención se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura final fue de 75 °C y el tiempo de mantenimiento fue de una hora. Los sólidos secos resultantes son el Procatalizador B de la invención y el Procatalizador C de la invención, respectivamente.

Tabla 1

Muestra	Mg, en % en peso
Soporte B	4,00
Mmol/g	1,65
Soporte C	4,23
Mmol/g	1,74

25 Tabla 2

Muestra	Mg, en % en peso	Si, en % en peso	Ti, en % en peso	Hf, en % en peso	EtO, en % en peso
Precursor B	2,83	24	1,21	4,71	17,2
Mmol/g	1,16		0,25	0,26	4,0
Precursor C	2,73	24,5	1,33	4,45	~15 %
Mmol/g	1,12		0,28	0,25	3,5

Procatalizador comparativo D

30 Se prepararon catalizadores comparativos siguiendo el método descrito en el documento WO2009088701, cuya descripción se incorpora al presente documento por referencia. Se preparó el Procatalizador comparativo D siguiendo el ejemplo 3 de catalizador del documento WO2009088701 con la excepción de que se omitió el componente HfCl₄ de la solución del material de alimentación de precursor antes del secado por pulverización para preparar el Precursor comparativo D de catalizador. El Procatalizador comparativo D se preparó mediante halogenación del Precursor comparativo D de catalizador secado por pulverización usando los mismos métodos empleados para producir el Procatalizador C de la invención con la excepción de que la relación molar Cl/(etanol + etóxido) fue de 2. Luego, se suspendió el Procatalizador comparativo D en aceite mineral.

Procatalizador comparativo E

Se preparó el Procatalizador comparativo E siguiendo los ejemplos de la Patente de EE. UU. n.º 6.187.866, excepto como se describe expresamente. Se calentó un material de alimentación que contiene principalmente tetrahidrofurano (THF) anhidro, que se ha secado a menos de aproximadamente 50 ppm de agua, a aproximadamente 50 °C. Luego, se agregó metal de magnesio granular (de 100 a aproximadamente 4000 µm de tamaño de partícula) al THF seguido de la adición de tetracloruro de titanio. Luego, se calentó la mezcla a aproximadamente 70 °C. Sin estar limitado por ninguna teoría particular, actualmente se cree que el metal Mg reduce químicamente el tetracloruro de titanio a estados de valencia más bajos, principalmente al estado de valencia +3. Se usó una relación molar Mg/Ti ligeramente superior a 0,5 para asegurar una reducción esencialmente completa del Ti⁺⁴ a estados de valencia más bajos. Luego, se agregó dicloruro de magnesio para llevar la relación molar total entre magnesio y titanio en la mezcla a entre 5,5: 1 y 6:1. Luego, se calentó esta mezcla y se la mezcló en forma adicional durante 4 a 6 horas seguido por filtración para eliminar cualquier metal de magnesio sin reaccionar e impurezas presentes en el dicloruro de magnesio que eran insolubles en el THF. Finalmente, se añadió sílice pirogénica, Cab-O-Sil TS-610, y se continuó mezclando hasta que se dispersó la sílice pirogénica, produciendo un material de alimentación de secado por pulverización. Por cada 100 litros de THF, se usaron de 4,8 a 5 moles de metal 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 solución. Se agregaron aproximadamente 6,2 a 7 kilogramos de la sílice pirogénica para producir el material de alimentación de secado por pulverización. El material de alimentación de secado por pulverización se secó por pulverización usando un secador por pulverización de ciclo cerrado de 2,4 metros (8 pies) de diámetro equipado con un atomizador giratorio que emplea nitrógeno como gas de secado. Se ajustó el atomizador giratorio para obtener partículas de catalizador con un D50 de 25 µm (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 secadas por pulverización tenían un D50 de 25 µm (micrómetros) y un intervalo de [(D90-D10)/D50] de <2 según se determinó por medio de un analizador de tamaño de partícula Microtrac® de Leeds and Northrup usando un disolvente de dodecano. Se mezclaron las partículas discretas de precursor de catalizador con aceite mineral bajo una atmósfera de nitrógeno para formar una suspensión que contenía aproximadamente el 28 por ciento en peso del precursor de catalizador sólido. Luego, se mezcló la suspensión de precursor de catalizador con tri-hexil aluminio en una relación molar de 0,15 a 0,17 entre Al y THF para formar el Procatalizador comparativo E antes de la polimerización.

Polimerización usando el Procatalizador A de la invención y el Procatalizador comparativo D

Luego, se usó cada uno del Procatalizador A de la invención y el Procatalizador comparativo D en una reacción de polimerización. Las condiciones y las propiedades de polimerización de la resina resultante se muestran en la Tabla 3. Se usó un sistema de reacción en fase gaseosa equivalente al descrito en la patente de EE. UU. n.º 6.617.405, excepto lo que se dispone expresamente. Se usó trietil aluminio como cocatalizador y se alimentó el Procatalizador A de la invención como un polvo seco. Se introdujo el Procatalizador comparativo D en el reactor como una suspensión de aceite mineral.

Tabla 3

	Procatalizador A de la invención	Procatalizador A de la invención	Procatalizador comparativo D
CONDICIONES DE REACCIÓN			
Temperatura (°C)	80,1	85,0	85,0
Presión parcial C2, MPa (psi)	0,483 (70,0)	0,483 (70,1)	0,619 (89,8)
Relación molar H2/C2	0,158	0,090	0,080
Relación molar C6/C2	0,011	0,011	0,009
Método de alimentación de catalizador	seco	seco	suspensión de aceite mineral
Isopentano (% mol)	21,5	22,5	13,7
Ritmo de producción, kg/h (lb/h)	16,8 (37,0)	14,8 (32,6)	18,3 (40,4)
PROPIEDADES DE LA RESINA			
Índice de fluidez, I ₂₁ , dg/min	1,42	1,12	1,95
I ₂₁ /I ₅	13,40	10,60	11,90
Densidad, g/cm ³	0,9398	0,9389	0,9411

ES 2 704 248 T3

	Procatizador A de la invención	Procatizador A de la invención	Procatizador comparativo D
Titanio, ppmw/g de resina	1,9	1,24	1,90
Aluminio, ppmw/g de resina	31,4	26,80	34,00
Densidad aparente, kg/m ³ (lb/pies ³)	389,2 (24,3)	421,4 (26,31)	419,7 (26,20)
APS, cm (pulgadas)	0,064 (0,025)	0,069 (0,027)	0,066 (0,026)

Polimerización usando los Procatizadores B y C de la invención y el Procatizador comparativo E

5 Se llevaron a cabo las polimerizaciones usando el Procatizador B de la invención y el Procatizador C de la invención como en una configuración de reactor por etapas como se describe en los ejemplos de polimerización 6 y 7 del documento WO 2009088701. Se usó trietil aluminio como cocatalizador. Las condiciones de reacción y las propiedades de la resina producida que se fabricó en el primer reactor se muestran en la Tabla 4. Se alimentó cada uno del Procatizador B de la invención y del Procatizador C de la invención en sus respectivos reactores como una suspensión de aceite mineral.

Tabla 4

Tipo	Procatizador B de la invención	Procatizador C de la invención	Procatizador comparativo E
CONDICIONES DE REACCIÓN			
Temperatura (°C)	85,00	85,00	80
Presión parcial C2, MPa (psi)	0,35 (50,45)	0,3645 (52,86)	0,24 (34,2)
Relación molar H2/C2	0,0835	0,1400	0,042
Relación molar C6/C2	0,0194	0,0121	0,0380
Tipo de material de alimentación de catalizador	suspensión de aceite mineral	suspensión de aceite mineral	suspensión de aceite mineral
Isopentano (% mol)	-15	21,63	<5
Aditivo de continuidad*	10 ppm/ g de resina en el lecho fluidizado	10 ppm/ g de resina en el lecho fluidizado	0
Ritmo de producción del balance energético, kg/h (lb/h)	34,60	32,30	34,9
Peso del lecho, kg (lbs)	47,36 (104,40)	51,15 (112,77)	30,89 (68,1)
SGV (m/s) ((pies/s))	0,49 (1,60)	0,50 (1,64)	0,49 (1,6)
PROPIEDADES DE LA RESINA			
Índice de fluidez, I ₂₁ , dg/min	0,365	0,733	0,41
Densidad, g/cm	0,9298	0,9378	0,9301
Titanio, ppmw/g de resina	2,68	3,75	2,7
Aluminio, ppmw/g de resina	24,25	29,66	110
Densidad aparente, kg/m ³ (lb/pies ³)	335,59 (20,95)	355,13 (22,17)	341,19 (21,3)

ES 2 704 248 T3

Tipo	Procatizador B de la invención	Procatizador C de la invención	Procatizador comparativo E
APS, cm (pulgadas)	0,66 (0,026)	0,053 (0,021)	0074 (0,029)
Finos, % en peso, malla LT 120	2,70	3,05	1,6

*El aditivo de continuidad es una mezcla 1:1 en peso de diestearato de aluminio y estearil amina dietoxilada que se agrega al reactor para mejorar la operación.

5 El producto de resina del primer reactor (usando cada uno del Procatizador B de la invención, el Procatizador C de la invención y el Procatizador comparativo E) se transfirió, semi-continuamente, a un segundo reactor que opera en condiciones de reacción sustancialmente diferentes, como se muestra en la Tabla 5. La Tabla 5 enumera, además, las propiedades de la resina final. El ritmo de producción del balance energético se calcula a partir de un balance energético y se corrige usando los ritmos de producción en masa reales.

Tabla 5

	Procatizador B de la invención	Procatizador C de la invención	Procatizador comparativo E
CONDICIONES DE REACCIÓN			
Temperatura (°C)	112,00	111,99	109,9
Presión, medida en MPa (psig)	2,8 (400,00)	2,72 (394,04)	2,68 (388)
Presión parcial C2, MPa (psi)	0,59 (85,68)	0,62 (90,28)	0,58 (84,6)
Relación molar H2/C2	1,80	1,80	1,8
Ritmo de producción del balance energético, kg/h (lb/h)	18,81 (41,47)	14,61 (32,20)	ND**
Peso del lecho, kg (lbs)	64,09 (141,30)	53,90 (118,82)	52,98 (116,8)
SGV (m/s) ((pies/s))	0,49 (1,6)	0,60 (1,97)	0,49 (1,6)
Ritmo de producción del balance energético (suma del primer y del segundo reactores)	74,6	70,7	
PROPIEDADES DE LA RESINA			
Índice de fluidez, I ₂₁ (dg/min)	8,54	10,73	9,8
I ₅ (dg/min)	0,3	0,456	0,44
I ₂₁ /I ₅	28,47	23,55	22,5
Densidad, g/cm ³	0,9502	0,9539	0,9501
Titanio, ppmw/g de resina	1,44	2,29	1,5
Aluminio, ppmw/g de resina	19,53	24,36	55
Densidad aparente, kg/m ³ (lb/pies ³)	393,57 (24,57)	396,78 (24,77)	392,45 (24,5)
APS, pulgadas	0,066 (0,026)	0,058 (0,023)	0,074 (0,029)
Finos, % en peso, malla LT 120	1,9	2,03	2,5
% de división por rayos X	53,7	61,0	56,8

** Se eliminó el aislamiento del reactor y, por lo tanto, no se dispone de datos precisos del balance energético.

Se fabricó una película a partir de la resina polimérica producida usando el Procatalizador C de la invención y el Procatalizador comparativo E y se la evaluó para determinar geles. Primero, se mezcló una muestra del polímero granular producido usando cada uno del Procatalizador C de la invención y el Procatalizador comparativo E con un estabilizador, aproximadamente 2.000 ppm de hidroxitolueno butilado. Luego, se extruyó por separado cada una de estas mezclas usando una pequeña extrusora de peletización y se usaron las resinas extruidas para producir películas, con un espesor de aproximadamente 50 μm (micrómetros), usando una extrusora de laboratorio Brabender. Se evaluaron visualmente varias secciones de las películas para detectar geles e imperfecciones y se les otorgó una calificación por aspecto de la película. Una buena calificación es aquella en la que esencialmente no hay geles visibles ni imperfecciones visibles en la película. Para el Procatalizador C, la clasificación por aspecto de la película fue buena, lo que indica que el soporte de sílice se fracturó. Además, la microscopía visual mostró que las partículas de polímero eran sustancialmente esféricas y de tamaño uniforme, lo que predecía un buen funcionamiento en lechos fluidizados. La película producida usando resina preparada con el Procatalizador comparativo E tenía una calificación de aspecto de película pobre, lo que indica la presencia de geles visibles e imperfecciones sustanciales.

Métodos de ensayo

Se usaron los siguientes métodos de ensayo:

Distribución del tamaño de partícula

Se midieron D10, D50 y D90 en catalizadores usando un analizador de tamaño de partículas Malvern o Leeds and Northrup. La distribución del tamaño de partícula del polímero se calculó usando los datos obtenidos de la medición de la pantalla usando un conjunto patrón de tamices de malla 10/18/35/60/120/200/artesa (que tiene tamaños de abertura de malla de 2.000/1.000/500/250/125/70/0 μm (micrómetros) respectivamente) y se calculó usando la masa de resina retenida en cada tamiz. Los finos se definen como partículas de resina en el cedazo de malla 200 y en la artesa. El tamaño real de la fracción de la artesa generalmente se supone que es el promedio de 70 y cero, es decir, 35 μm (micrómetros).

Densidad

La densidad de la resina se midió con el método de desplazamiento de Arquímedes, ASTM D 792-00, Método B, en isopropanol. Las muestras se midieron dentro de una hora de moldeo, después del acondicionamiento en el baño de isopropanol a 23 °C, durante 8 minutos, para lograr el equilibrio térmico antes de la medición. Se moldearon las muestras por compresión según la norma ASTM D-4703-00, Anexo A, con un período de calentamiento inicial de cinco minutos a aproximadamente 190 °C, y una velocidad de enfriamiento de 15 °C/min por cada Procedimiento C. La muestra se enfrió a 45 °C en la prensa, con enfriamiento continuo hasta que resultó "fría al tacto".

Índice de fluidez en estado fundido por plastómero de extrusión

Las mediciones del índice de fluidez en estado fundido para los polímeros a base de etileno se realizaron según la norma ASTM D-1238-04, en condición 190 °C/2,16 kg, condición 190 °C/5 kg y condición 190 °C/21,6 kg, que se conocen como I_2 , I_5 e I_{21} , respectivamente. El índice de fluidez en estado fundido es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Por lo tanto, cuanto mayor sea el peso molecular, menor será el índice de fluidez en estado fundido, aunque la relación no sea lineal. La relación de fluidez en estado fundido (RFEF) es la relación entre el índice de fluidez en estado fundido (I_{21}) y el índice de fluidez en estado fundido (I_2), a menos que se especifique lo contrario.

Metales residuales

Los residuos de titanio, aluminio y hafnio se midieron como ppm en peso mediante el uso de técnicas de difracción de rayos X con las normas apropiadas.

Densidad aparente

La medición de la densidad aparente fue una densidad aparente vertida usando un cilindro volumétrico patrón de 500 cm^3 .

Constante de velocidad de desactivación

La velocidad de desactivación del catalizador se determina interrumpiendo simultáneamente la descarga del producto del primer reactor y suspendiendo la alimentación del catalizador. Luego, se grafica la disminución en la velocidad de reacción respecto del tiempo y se determina una constante de velocidad de desactivación de primer orden mediante el ajuste de la curva.

División

La división es la relación relativa del polímero producido entre los dos reactores y se puede calcular por balance energético o por comparación de los valores de titanio residual. Luego, se calcula la división, es decir:

ES 2 704 248 T3

División por ritmo de producción = Tasa de balance energético del primer reactor/Ritmo de producción total;

División por rayos X = Ti residual (ppm) 2.º reactor/Ti residual (ppm) 1.º reactor.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para obtener un precursor de catalizador de tipo Ziegler-Natta soportado, que comprende:
- 5 tratar un material de soporte que tiene grupos hidroxilo de superficie, un tamaño medio de partícula de al menos 10 μm (micrómetros) y una superficie específica de al menos 3 m^2/g con un reactivo de tratamiento de superficie que tiene la fórmula: $\text{M}(\text{R})_z\text{X}_y$, donde M es Mg, Al o Zn; X es un halógeno; y es cero si M es Zn o Mg; z es 2; si M es Al, $z + y = 3$; R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, en presencia de un disolvente hidrocarbonado, para formar una solución de soporte con tratamiento superficial;
- eliminar sustancialmente todo el disolvente de hidrocarburo de la solución de soporte con tratamiento superficial para formar un soporte con tratamiento superficial;
- 10 poner en contacto un compuesto de metal del Grupo 4 con uno o más compuestos de titanio seleccionados del grupo TiCl_3 (activado con Al o reducido con hidrógeno), y $\text{Ti}(\text{OR})_4$ donde R es etilo, isopropilo o n-butilo en presencia de una solución de alcohol que comprende al menos un alcohol $\text{C}_2\text{-C}_4$ y al menos uno de MgCl_2 y de los compuestos de magnesio que forman MgCl_2 en presencia de la solución de alcohol para formar una solución de precursor de catalizador;
- 15 poner en contacto la solución de precursor de catalizador con el soporte con tratamiento superficial para formar una solución de precursor de catalizador soportado;
- secar la solución de precursor de catalizador soportado para formar un precursor de catalizador de soporte de flujo libre.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de soporte es sílice, alúmina, sílice-alúmina, o una combinación de los mismos.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de soporte tiene un tamaño medio de poro de al menos 7,9 nm (79 Angstroms).
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el reactivo de tratamiento de superficie es butil etil magnesio.
- 25 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución de alcohol comprende etanol, n-butanol, o una combinación de los mismos.
6. Un procedimiento para producir un procatalizador de tipo Ziegler-Natta soportado que comprende halogenar la composición de precursor soportado producida por el procedimiento de la reivindicación 1.
- 30 7. Un precursor de catalizador de tipo Ziegler-Natta soportado preparado de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1.
8. Un procatalizador de tipo Ziegler-Natta soportado preparado de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 6.
9. Un procedimiento para producir un polímero de poliolefina granular que comprende poner en contacto en un reactor de polimerización al menos un monómero de α -olefina, al menos un precursor de catalizador producido al
- 35 poner en contacto un compuesto de metal del Grupo 4 con uno o más compuestos de titanio seleccionados del grupo de TiCl_3 (activado con Al o reducido con hidrógeno), y $\text{Ti}(\text{OR})_4$ donde R es etilo, isopropilo o n-butilo en presencia de una solución de alcohol que comprende al menos un alcohol $\text{C}_2\text{-C}_4$ y al menos uno de MgCl_2 y de los compuestos de magnesio que forman MgCl_2 en presencia de la solución de alcohol para formar una solución de precursor de catalizador, poniendo en contacto la solución de precursor de catalizador con un soporte con tratamiento superficial formado mediante el tratamiento un material de soporte que tiene grupos hidroxilo de superficie con un reactivo de tratamiento de superficie que tiene la fórmula: $\text{M}(\text{R})_z\text{X}_y$, donde M es Mg, Al o Zn; X es un halógeno; y es cero si M es Zn o Mg; z es 2; si M es Al, $z + y = 3$; R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, en presencia de un disolvente hidrocarbonado, para formar una solución de soporte con tratamiento superficial; eliminar sustancialmente todo el disolvente hidrocarbonado de la solución de soporte con tratamiento superficial para formar una solución de
- 40 precursor y eliminar el alcohol para formar el al menos un precursor de catalizador; y al menos un cocatalizador.
- 45