

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 960 966**

51 Int. Cl.:

**C01F 5/30** (2006.01)

**B01J 27/138** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2016 PCT/IB2016/057365**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017 WO17098398**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2016 E 16819173 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2023 EP 3386920**

54 Título: **Síntesis de soporte de dicloruro de magnesio para el catalizador ZN fuera de línea con AST con un reactor de flujo pistón (PFR)**

30 Prioridad:

**09.12.2015 US 201562265034 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.03.2024**

73 Titular/es:

**NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.**  
(100.0%)  
**Avenue de la Gare 14**  
**1700 Fribourg, CH**

72 Inventor/es:

**ZORICAK, PETER;**  
**WANG, QINYAN;**  
**SEVERIN, HOLLY;**  
**AIFFA, MOHAMED y**  
**DICKINSON, KEVIN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 960 966 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

Síntesis de soporte de dicloruro de magnesio para el catalizador ZN fuera de línea con AST con un reactor de flujo pistón (PFR)

5 Los catalizadores de magnesio-titanio para la polimerización de olefinas tienen un amplio uso comercial. En general, estos catalizadores comprenden un componente de haluro de magnesio (típicamente, dicloruro de magnesio) y un componente de titanio que se deposita sobre el dicloruro de magnesio.

10 El complejo de magnesio-titanio resultante a menudo se denomina "procatalizador" porque requiere un cocatalizador o un activador para producir un sistema de catalizador de polimerización altamente activo.

El procatalizador puede sintetizarse primero y después añadirse al reactor de polimerización en un momento posterior ("fuera de línea"). Alternativamente, el procatalizador puede prepararse mediante una "técnica de mezcla en línea" (adyacente a un reactor de polimerización) y añadirse directamente al reactor.

15 El catalizador Ziegler Natta (ZN) sintetizado fuera de línea puede incluir la forma altamente desordenada de  $MgCl_2$ . A escala de laboratorio, esto se puede lograr formando rápidamente  $MgCl_2$  añadiendo rápidamente cloruro de t-butilo ( $tBuCl$ ) a butiletil magnesio (BEM) en un recipiente agitado. Este proceso da como resultado una reacción rápida y altamente exotérmica. A escala de laboratorio, esta reacción rápida se puede controlar mediante una selección juiciosa de las concentraciones de reactivos. En situaciones en las que aumentan las concentraciones y las escalas de reacción (para hacer que el proceso sea más económico y comercialmente viable), la adición rápida de reactivos es menos deseable por consideraciones de seguridad. Para permitir la formación rápida de  $MgCl_2$  a cualquier escala y concentración se desea un proceso alternativo.

20 En el presente documento se proporcionan métodos para elaborar  $MgCl_2$  que comprenden combinar  $MgR_2$ , un cloruro orgánico reactivo o HCl, y un disolvente seleccionado entre alcanos  $C_{5-12}$  en un reactor PFR, en donde cada R se selecciona independientemente entre radicales alquilo  $C_{2-8}$  y hacer funcionar el reactor en condiciones suficientes para crear una forma desordenada de  $MgCl_2$ .

25 En el presente documento también se proporciona una forma desordenada de  $MgCl_2$  elaborada mediante el proceso que comprende combinar  $MgR_2$ , un cloruro orgánico reactivo o HCl, y un disolvente seleccionado entre alcanos  $C_{5-12}$  en un reactor PFR, en donde cada R se selecciona independientemente entre radicales alquilo  $C_{2-8}$  y hacer funcionar el reactor en condiciones suficientes para crear la forma desordenada de  $MgCl_2$ .

30 En el presente documento también se proporcionan métodos para preparar un catalizador Ziegler Natta que comprenden combinar  $MgR_2$ , un cloruro orgánico reactivo o HCl, y un disolvente seleccionado entre alcanos  $C_{5-12}$  en un reactor PFR, en donde cada R se selecciona independientemente entre radicales alquilo  $C_{2-8}$ ; hacer funcionar el reactor PFR para crear la forma desordenada de  $MgCl_2$ ; poner en contacto el soporte de  $MgCl_2$  con  $tBuAlCl_2$ ,  $TiCl_4$  y  $Et_2AlOEt$  para formar el (pro)catalizador.

35 En el presente documento también se proporcionan métodos para fabricar polímeros y copolímeros de polietileno que comprenden combinar  $MgR_2$ , un cloruro orgánico reactivo o HCl, y un disolvente seleccionado entre alcanos  $C_{5-12}$  en un reactor PFR, en donde cada R se selecciona independientemente entre radicales alquilo  $C_{2-8}$ ; hacer funcionar el reactor PFR para crear la forma desordenada de  $MgCl_2$ ; poner en contacto el soporte de  $MgCl_2$  con  $tBuAlCl_2$ ,  $TiCl_4$  y  $Et_2AlOEt$  para formar el (pro)catalizador; poner en contacto el procatalizador de la etapa anterior con etileno, y opcionalmente una alfa-olefina y hacer funcionar el reactor para crear el polietileno deseado.

## Breve descripción de los dibujos

50 La Figura 1 muestra la XRD para alfa  $MgCl_2$  anhidro.  
La Figura 2 muestra la XRD para la forma  $\delta$  de  $MgCl_2$ .  
La Figura 3 muestra la configuración de la unidad de aumento a escala del catalizador, mostrando el PFR y STR conectados en serie.  
55 La Figura 4 muestra la configuración del reactor de flujo pistón (PFR) usado en los ejemplos.  
La Figura 5 muestra la configuración del reactor agitado (STR) usado en los ejemplos.  
La Figura 6 muestra patrones de difracción XRD para  $MgCl_2$  elaborado únicamente en PFR-STR y STR.

60 Excepto en los ejemplos operativos, o donde se indique de otro modo, se entiende que todos los números y las expresiones que hagan referencia a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, salvo que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas, que la presente invención desea obtener. Como mínimo y no en un intento de limitar la aplicación de la teoría de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican de la manera más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente algunos errores que son necesariamente el resultado de la desviación típica que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento tiene la intención de incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, se entiende que un intervalo de "1 a 10" incluye todos los subintervalos entre el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10, ambos inclusive; esto es, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10. Como los intervalos numéricos divulgados son continuos, pueden incluir todos y cada uno de los valores entre los valores mínimo y máximo. Salvo que se indique expresamente lo contrario, los diversos intervalos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones.

Todos los intervalos de composición expresados en este documento están limitados en total a y no exceden de 100 por ciento (porcentaje en volumen o porcentaje en peso) en la práctica. Cuando pueden estar presentes en una composición múltiples componentes, la suma de las máximas cantidades de cada componente puede superar el 100 por ciento, entendiendo que, y como los expertos en la materia comprenderán fácilmente, las cantidades de los componentes realmente usadas se ajustarán al máximo del 100 por ciento.

Se debe señalar que, tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un/a", "uno/a" y "el/la" incluyen referencias en plural, salvo que el contexto indique claramente otra cosa.

A menos que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen los mismos significados que el que entiende normalmente un experto en la materia a la que pertenece la presente invención.

Los términos "alquilo", "grupo alquilo" y "radical alquilo" se pueden usar indistintamente y se refieren a grupos o radicales hidrocarbilo cíclicos y de cadena lineal o ramificada monovalentes saturados unidos a uno o más restos diferentes. Por ejemplo, el alquilo podría estar unido a un átomo de oxígeno para formar un grupo alcoxi, o a un metal como parte o como el ligando de ese metal. El término "alquilo" se ejemplifica mediante grupos tales como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, t-butilo, n-pentilo, adamantilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, y similares.

El término "alcanos" se refiere a moléculas de hidrocarburos saturados no aromáticos, con la fórmula general  $C_nH_{(2n+2)}$ , en donde n es un número entero. Los alcanos, por ejemplo, pueden usarse como disolventes o alimentaciones de gas.

Cuando un término está precedido por  $C_{x-y}$  donde x e y son números enteros, el grupo está limitado a de x a y átomos de carbono dentro del grupo, excluyendo cualquier sustituyente denominado grupo sustituyente. Por ejemplo, los radicales de alquilo  $C_{1-5}$  incluirían (pero no se limitarían a) radicales metilo, iso-propilo, n-butilo, t-butilo, ciclopropilo y ciclopentilo, donde alcano  $C_{1-5}$  incluiría (pero no se limitaría a) metano, etano, pentano, ciclopentano y similares.

Las expresiones "radical halógeno" o "halógeno" o "halo" pueden usarse indistintamente y referirse a grupos fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro.

La síntesis por lotes del catalizador Ziegler depende de muchos factores para garantizar una alta actividad. Para lograr el tamaño de partícula y la morfología del soporte de  $MgCl_2$  deseados, el  $MgCl_2$  se puede formar rápidamente controlando la tasa de adición de reactivos en la mezcla de reacción, un proceso que a menudo va acompañado de una gran reacción exotérmica que puede volverse peligrosa a medida que aumentan los tamaños de las reacciones. Una forma práctica de lograr la formación rápida de  $MgCl_2$ , pero en condiciones más controladas es utilizar un reactor de flujo pistón (etiquetado como PFR en la FIGURA 3).

Los catalizadores elaborados en el PFR o STR (etiquetados como STR en la FIGURA 3) mostraron diferentes actividades de polimerización cuando se probaron en la planta piloto con el catalizador PFR que tenía, en una realización, aproximadamente un 10 % más de actividad que el catalizador elaborado únicamente en STR.

#### Discusión sobre REACTOR PFR

Se ha demostrado que la mezcla rápida de reactivos concentrados, p.ej. la adición de una sola vez, en experimentos a escala de laboratorio produce un catalizador más activo que cuando se usa la misma preparación con mezcla lenta, p.ej. la adición gota a gota.

Los expertos en la materia entienden que una reacción química con productos finales que dependen de las tasas de mezcla significa que existen reacciones competitivas (por ejemplo, reacciones paralelas). En estos casos también se entiende que la composición y el rendimiento del producto final dependerán no sólo de la tasa de mezcla sino del tipo de reactor. Los reactores a menudo se describen o clasifican según el tipo de reactor ideal que más se parezca. Los

tres tipos de reactores ideales más comunes considerados para la clasificación son el reactor de tanque agitado de flujo continuo (CSTR), el reactor discontinuo o semidiscontinuo (BR o SBR) y el reactor de flujo pistón (PFR).

Se ha descubierto que la adición rápida del segundo reactivo al primer reactivo que ya está en un recipiente de reacción agitado (similar a un reactor discontinuo ideal) da como resultado un catalizador más activo frente a la adición lenta del segundo reactivo al mismo recipiente de reacción agitado (similar a un reactor semidiscontinuo ideal).

Un reactor discontinuo que utiliza la adición rápida de todas las especies reactivas con una mezcla rápida, dio como resultado un catalizador más activo en relación con un reactor semidiscontinuo con adición lenta de un reactivo; sin embargo, debido al calor de reacción y a las altas concentraciones de reactivo, a medida que aumenta el volumen de reacción, el control de la temperatura de reacción se vuelve cada vez más difícil. Se espera que esto se debe a la conocida dificultad de ampliar a escala el reactor que el área de superficie por unidad de volumen disminuye al aumentar el tamaño.

El primer reactivo puede describirse como cualquier compuesto de dialquilmagnesio soluble en un disolvente alifático, tal como butileilmagnesio (BEM) en heptano.

El segundo reactivo puede describirse como cualquier compuesto de cloro orgánico que reacciona con el dialquilmagnesio para formar dicloruro de magnesio.

En cambio, la producción a mayor escala puede realizarse en un PFR. Un beneficio del PFR es que es posible una buena transferencia de calor mediante un encamisado (o algún otro medio) para enfriar el reactor tubular.

Se puede lograr una mezcla rápida en el lugar de introducción del reactivo en un PFR con el uso de un(os) mezclador(es) estático(s). En tamaños de reactor y caudales bajos (por ejemplo, el régimen de flujo laminar), la mezcla también se ve favorecida por mezcladores estáticos: de modo que incluso en condiciones laminares, se puede lograr una buena mezcla radial. En este punto, una buena mezcla radial se define como una mezcla suficiente para que no haya ningún impacto perjudicial sobre los productos de reacción. Los mezcladores estáticos deben elegirse de forma adecuada a las condiciones de flujo. Los diferentes diseños de mezcladores estáticos suelen estar destinados a flujo laminar, transicional o turbulento. Ejemplos de mezcladores estáticos apropiados en el régimen de flujo laminar incluyen mezcladores de cinta helicoidal o retorcida conocidos con nombres comerciales como Kenics KMS o Koch/Sulzer KHT.

Un reactor de flujo pistón (PFR) útil para las realizaciones descritas en el presente documento está formado por un tubo de acero inoxidable con un inserto de mezclador estático estilo cinta retorcida. El diámetro de la tubería del reactor debe seleccionarse para la escala objetivo, para facilidad de construcción y para minimizar las posibilidades de obstrucción. Dependiendo de la escala de reacción y del tiempo de espera (HUT) requerido, el diámetro y la longitud del PFR pueden variar. El PFR puede ser de cualquier tamaño, por ejemplo, a escala de laboratorio, el PFR puede tener un diámetro tan pequeño como 0,63 cm ( $\frac{1}{4}$  de pulgada) y a escala comercial puede tener varios pies de diámetro. La longitud de la zona de reacción, para el PFR utilizado en los ejemplos, es de 70 cm, lo que da como resultado un volumen de reactor de 60 ml y un HUT de ~5 min. El control de la temperatura se logra mediante una camisa exterior compuesta por, por ejemplo, un tubo de 1,90 cm ( $\frac{3}{4}$  de pulgada) y conectado a un baño calentador/enfriador de recirculación. Se introduce BEM en el PFR a través de una línea de 0,83 cm ( $\frac{1}{4}$  de pulgada) que se extiende hasta la sección de temperatura controlada de 0,63 cm ( $\frac{1}{2}$  pulgada) del PFR (véase la FIGURA 4). El PFR se utiliza en orientación vertical con los reactivos añadidos desde arriba y el producto retirado desde abajo. Durante el inicio, el PFR está lleno de disolvente y, a medida que comienza la reacción, el disolvente se reemplaza por producto de reacción  $MgCl_2$ . El disolvente limpio inicial y el producto se dirigen al residuo hasta que se alcanzan las condiciones de estado estacionario en el PFR, momento en el cual se recoge el producto  $MgCl_2$  en el STR. En una realización, el PFR se utiliza para producir  $MgCl_2$  y el resto de la síntesis del catalizador se completa en el STR.

#### Reactor semicontinuo para producir $MgCl_2$

Se puede utilizar un reactor agitado para algunas realizaciones de la invención, por ejemplo, un reactor Parr de 2 l con un único impulsor de bombeo hacia arriba instalado cerca del fondo del reactor. Los reactivos se pueden añadir a través de tubos sumergibles y el producto se puede transferir fuera del reactor a través de un puerto de drenaje inferior. El control de la temperatura se puede lograr mediante el uso de una camisa externa conectada a un baño calentador/enfriador de recirculación. Para la adición lenta de reactivos, la temperatura se puede controlar dentro de  $\pm 1^\circ C$ ; sin embargo, durante la adición rápida de reactivos, la reacción puede ser muy exotérmica y el aumento rápido/incontrolable de la temperatura puede ser superior a  $50^\circ C$  por encima de la temperatura objetivo. Este problema puede exacerbarse aún más en volúmenes de reactor más grandes donde el área de superficie por unidad de volumen disminuye. Las reacciones exotérmicas no controladas también pueden provocar un rápido aumento de la presión y otros problemas de seguridad.

El uso de un reactor PFR permite ampliar la reacción altamente exotérmica en un entorno más controlado donde es posible una transferencia de calor adecuada.

Diorganomagnesio

Los compuestos de diorganomagnesio son bien conocidos y están disponibles en el mercado. Los compuestos de diorganomagnesio pueden representarse generalmente mediante la fórmula  $MgR_2$  en donde cada R se selecciona entre grupos hidrocarbilo  $C_{2-8}$ . En una realización, cada R se selecciona independientemente entre grupos alquilo  $C_{2-8}$  lineales que incluyen, pero sin limitarse a, grupos etilo, butilo, hexilo y octilo. En otra realización cada R se selecciona independientemente entre grupos alquilo  $C_{2-4}$ . En otra realización, cada R se selecciona independientemente entre grupos etilo y butilo. En una realización,  $MgR_2$  se selecciona entre butileilmagnesio (BEM), dibutilmagnesio y butiloctilmagnesio (BOM). En otra realización  $MgR_2$  es butileilmagnesio (BEM).

Las soluciones de diorganomagnesio son materiales disponibles en el mercado vendidos por Albemarle. Otros compuestos de diorganomagnesio incluyen soluciones de hidrocarburos de butileilmagnesio o dibutilmagnesio (que pueden tratarse opcionalmente con un compuesto de organoaluminio para mejorar la solubilidad y/o reducir la viscosidad de la solución).

En una realización el  $MgR_2$  se proporciona en un disolvente seleccionado entre alcanos  $C_{5-12}$ . En una realización, el disolvente se selecciona entre hexano, ciclohexano, decano, heptano, isohexano y dodecano, y mezclas de los mismos. En una realización, el disolvente es isohexano. En una realización, el disolvente es decano. En una realización, el disolvente es heptano.

Es bien conocido el uso de dicloruro de magnesio en catalizadores de polimerización "magnesio-titanio". El  $MgCl_2$  generalmente se considera un soporte para la especie de titanio.

La reacción de un compuesto de diorganomagnesio con dos equivalentes molares de cloro para producir dicloruro de magnesio es un método bien conocido para preparar soportes de catalizador.

Las realizaciones de la presente invención utilizan un soporte de dicloruro de magnesio que se prepara mediante la reacción de un compuesto de diorganomagnesio (descrito anteriormente) con 2 a 3 equivalentes molares de cloro.

En una realización, la relación de cloro/magnesio en el soporte es de aproximadamente 2,15 a aproximadamente 3,0 por mol de magnesio (basado en la cantidad de magnesio en el compuesto de diorganomagnesio de partida), o de aproximadamente 2,15 a aproximadamente 2,5.

La fuente de cloro reacciona sustancialmente de forma espontánea con el diorganomagnesio y es un cloruro orgánico reactivo o HCl. En una realización, el cloruro orgánico reactivo es un cloruro de alquilo  $C_{4-10}$  terciario. En una realización, el cloruro orgánico reactivo es cloruro de butilo terciario. En una realización, la fuente de cloro es HCl.

Las temperaturas de reacción pueden variar desde aproximadamente 20 °C hasta aproximadamente 160 °C, o desde aproximadamente 40 °C hasta aproximadamente 100 °C o desde aproximadamente 50 °C hasta aproximadamente 90 °C o desde aproximadamente 40 °C hasta aproximadamente 90 °C.

La especie de  $MgCl_2$  preparada como se divulga en el presente documento está en forma delta, según lo determinado midiendo la altura media de los picos de una medición de difracción de rayos X. Los expertos en la materia saben que la forma delta es una mezcla altamente desordenada de formas alfa y beta de  $MgCl_2$ . La espectroscopia XRD es particularmente útil para determinar la estructura del soporte de  $MgCl_2$  caracterizado por un espectro de rayos X típico de una estructura caracterizada por un trastorno rototraslacional (véase por ejemplo G. Natta *et al.* J. Polym. Sci. 1961, 51, 399-410).

La Figura 1 muestra el espectro XRD típico de la forma alfa de  $MgCl_2$ . La Figura 2 muestra el patrón XRD para la forma delta de  $MgCl_2$  formada usando procesos divulgados y reivindicados en el presente documento.

GADDS, descrito con más detalle en la sección de Ejemplos a continuación, también se puede utilizar para medir el desorden de la especie de  $MgCl_2$ . La Figura 6 muestra una comparación de delta- $MgCl_2$  elaborado en un STR y delta- $MgCl_2$  elaborado en un PFR-STR. En algunas realizaciones, la forma desordenada de  $MgCl_2$  divulgada en el presente documento se caracteriza por tener un pico en el espectro GADDS a 15° 2theta con una media altura de picos que es al menos un 10 % mayor que la media altura del pico a 15° 2theta para  $MgCl_2$  preparado en un STR. En algunas realizaciones, ese pico es un 12 %, 15 %, 17 %, 20 %, 23 % o 25 % mayor.

En algunas realizaciones de la invención descrita en el presente documento, una ventaja de los procesos utilizados para preparar la especie de  $MgCl_2$  permite que sigan las siguientes etapas de la formación del procatalizador sin necesidad de etapas de lavado intermedias si así se desea. Los efectos nocivos del material de partida de diorganomagnesio residual se minimizan haciendo reaccionar los materiales de partida para cumplir con las relaciones molares de Cl a Mg descritas o mediante el tratamiento del  $MgCl_2$  con una fuente adicional de cloro, por ejemplo  $iBuAlCl_2$ .

El procatalizador

En una realización, el método de la invención descrito en el presente documento forma un procatalizador para la polimerización de etileno y  $\alpha$ -olefinas en un soporte de  $\text{MgCl}_2$  de forma delta que comprende un complejo de  $\text{Ti}^{3+}$  de fórmula  $\text{TiCl}_3^*[\text{R}^4]_a[\text{R}^5\text{O}]_b\text{AlX}_{3-c}]_d$  en donde a es de 0 a 1; b es de 0 a 1; c = a + b; d es de 0,33 a 1,0; cada  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  se selecciona independientemente entre radicales alquilo  $\text{C}_{1-8}$ ; cada X se selecciona independientemente entre los radicales de halógeno; y en donde al menos el 60 % del Ti total presente está en el estado de oxidación  $\text{Ti}^{3+}$ .

Mientras que X puede ser cualquier halógeno, en algunas realizaciones X es Br o Cl. En otras realizaciones X es Cl.

En algunas realizaciones c es 0. En otras realizaciones c es 1.

En algunas realizaciones a es 0 y b es 1. En algunas realizaciones a es 1 y b es 0. En algunas realizaciones a es 1 y b es 1. En algunas realizaciones a es 0 y b es 0.

En algunas realizaciones cada  $\text{R}^5$  es alquilo  $\text{C}_{1-4}$ . En otras realizaciones, cada  $\text{R}^5$  es etilo.

En algunas realizaciones cada  $\text{R}^4$  es alquilo  $\text{C}_{1-4}$ . En otras realizaciones, cada  $\text{R}^4$  es etilo.

Relación molar de magnesio/titanio

Los expertos en la técnica de los catalizadores de polimerización de magnesio-titanio reconocerán que la actividad del catalizador puede verse influenciada por la relación molar de magnesio/titanio. Las relaciones molares de Mg/Ti preferidas son de 5/1 a 10/1 para los catalizadores de la presente invención, es decir, preferentemente están presentes de 5 a 10 moles de Mg por mol de Ti en el catalizador.

En algunas realizaciones, la relación molar de Mg/Ti es de aproximadamente 5 a aproximadamente 8. En otras realizaciones, la relación de Mg/Ti es de aproximadamente 6 a aproximadamente 8. La relación molar de Mg/Ti deseada se puede obtener preparando el procatalizador según los métodos descritos en el presente documento. La fórmula del procatalizador y la relación de elementos contenidos en el mismo se pueden determinar usando técnicas de análisis elemental estándar que incluyen, entre otras, la "química húmeda" clásica, la activación de neutrones, la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y la espectroscopia de difracción de rayos X (DRX).

En una realización el procatalizador es un complejo de  $\text{Ti}^{3+}$  de fórmula  $\text{TiCl}_3^*[\text{OEtAlCl}_2]_d$  y la relación molar de Mg/Ti es de aproximadamente 5 a aproximadamente 8. En otra realización el procatalizador es un complejo de  $\text{Ti}^{3+}$  de fórmula  $\text{TiCl}_3^*[\text{ClAlCl}_2]_d$ , y la relación de Mg/Ti es de aproximadamente 5 a aproximadamente 8. En algunas realizaciones, pueden estar presentes versiones parcialmente alquiladas de  $\text{TiCl}_3^*[\text{ClAlCl}_2]_d$  o  $\text{TiCl}_3^*[\text{OEtAlCl}_2]_d$ .

Tal como se describe en el presente documento, un proceso más amplio que la invención reivindicada es un proceso para preparar un procatalizador de polimerización de olefinas que comprende un complejo de  $\text{Ti}^{3+}$ , comprendiendo dicho proceso: a) formar una especie de  $\text{MgCl}_2$  de forma delta combinando i)  $\text{R}_2\text{Mg}$  en un disolvente seleccionado entre alcanos  $\text{C}_{5-12}$ , y ii) cloruro orgánico reactivo o HCl; en donde cada R' se selecciona independientemente entre alquilo  $\text{C}_{2-8}$ ; y en donde la relación molar de Cl a Mg añadido es de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,0; a continuación, alternativamente, añadir sea b) a dicha especie de  $\text{MgCl}_2$  de forma delta preparada en la etapa a) un haluro de alquilaluminio de fórmula  $\text{R}^1_x\text{AlX}_{3-x}$  y un compuesto de titanio tetravalente en cualquier orden o al mismo tiempo, para proporcionar una relación molar de Al/Ti es de aproximadamente 3 a aproximadamente 10; o c) a dicha especie de  $\text{MgCl}_2$  de forma delta preparada en la etapa a) un haluro de alquilaluminio de fórmula  $\text{R}^1_x\text{AlX}_{3-x}$  en primer lugar y un compuesto de titanio tetravalente en segundo lugar, a continuación, un alcóxido de alquilaluminio de fórmula  $\text{R}^4_y\text{AlOR}^{5-3-y}$  en una etapa de adición final, en donde la relación molar de Al/Ti cuando se mide el Al suministrado desde  $\text{R}^1_x\text{AlX}_{3-x}$  es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 2 y la relación molar de Al/Ti cuando se mide el Al suministrado desde  $\text{R}^4_y\text{AlOR}^{5-3-y}$  es de aproximadamente 1 a aproximadamente 2; y además en donde la relación molar de Mg/Ti es de aproximadamente 5 a aproximadamente 10, x es 1 o 2, y es 1 o 2, cada  $\text{R}^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $\text{C}_{1-8}$ , el compuesto de titanio tetravalente se selecciona entre  $\text{TiR}^2\text{X}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{O}^3)\text{X}_3$ ,  $\text{TiX}_4$  y mezclas de los mismos, cada X se selecciona independientemente entre los halógenos, cada  $\text{R}^2$  se selecciona independientemente entre alquilo  $\text{C}_{1-8}$  y bencilo, y cada  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  se selecciona independientemente entre alquilo  $\text{C}_{1-8}$ .

También se describe en el presente documento un producto procatalizador preparado mediante un proceso más amplio que el de la invención reivindicada, que comprende: a) formar una especie  $\text{MgCl}_2$  de forma delta combinando i)  $\text{R}_2\text{Mg}$  en un disolvente seleccionado entre alcanos  $\text{C}_{5-12}$ , y ii) cloruro orgánico reactivo (RCl) o HCl; en donde cada R' se selecciona independientemente entre alquilo  $\text{C}_{2-8}$ ; y en donde la relación molar de Cl a Mg añadido es de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,0; a continuación, alternativamente, añadir sea b) a dicha especie  $\text{MgCl}_2$  de forma delta preparada en la etapa a) un haluro de alquilaluminio de fórmula  $\text{R}^1_x\text{AlX}_{3-x}$  y un compuesto de titanio tetravalente en cualquier orden o al mismo tiempo, en donde la relación molar de Al/Ti es de aproximadamente 3 a aproximadamente 10; o c) a dicha especie de  $\text{MgCl}_2$  de forma delta preparada en la etapa a) un haluro de alquilaluminio de fórmula  $\text{R}^1_x\text{AlX}_{3-x}$  en primer lugar y un compuesto de titanio tetravalente en segundo lugar, a continuación, un

alcóxido de alquilaluminio de fórmula  $R^4_yAlOR^{5-3-y}$  en una etapa de adición final, en donde la relación molar de Al/Ti cuando se mide el Al suministrado desde  $R^1_xAlX_{3-x}$  es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 2 y la relación molar de Al/Ti cuando se mide el Al suministrado desde  $R^4_yAlOR^{5-3-y}$  es de aproximadamente 1 a aproximadamente 2; y además en donde la relación molar de Mg/Ti es de aproximadamente 5 a aproximadamente 10, x es 1 o 2, y es 1 o 2, cada  $R^1$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-8}$ , el compuesto de titanio tetravalente se selecciona entre  $TiR^2X_3$ ,  $Ti(O^3)X_3$ ,  $TiX_4$  y mezclas de los mismos, cada X se selecciona independientemente entre los halógenos, cada  $R^2$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-8}$  y bencilo, y cada  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_{1-8}$ .

#### 10 Fuente de titanio IV

El procatalizador descrito en el presente documento se prepara, a continuación, depositando un compuesto de titanio sobre el soporte de cloruro de magnesio descrito anteriormente. El compuesto de titanio (IV) de partida puede seleccionarse entre compuestos de fórmula  $TiR^2X_3$ ,  $Ti(O^3)X_3$ ,  $TiX_4$  y mezclas de los mismos, en donde cada  $R^2$  se selecciona entre alquilo  $C_{1-8}$  y bencilo, y  $R^3$  se selecciona entre alquilo  $C_{1-8}$  y cada X es independientemente un halógeno. En los métodos de la invención, el compuesto de titanio tetravalente es  $TiCl_4$ .

Los expertos en la materia entenderán que las especies de  $TiR^2X_3$ ,  $Ti(O^3)X_3$ ,  $TiX_4$  pueden adquirirse o, alternativamente, pueden prepararse mediante reacciones bien conocidas con compuestos de alquil titanio y alcoxi titanio económicos y disponibles en el mercado, tales como  $Ti(R^2)_2X_2$ ,  $Ti(R^2)_3X_1$ ,  $Ti(O^3)_2X_2$ , o  $Ti(O^3)_3X_1$ , donde cada X,  $R^2$  y  $R^3$  son como se han descrito anteriormente en el presente documento.

#### La especie de aluminio

Los compuestos de aluminio utilizados en los métodos descritos en el presente documento se compran en el mercado de empresas como Albemarle, Sigma-Aldrich o Fisher Chemical.

El  $R^1_xAlX_{3-x}$  se usa para halogenar los compuestos de dialquilmagnesio y el reactivo de Grignard y se añade en la cantidad de relación molar especificada anteriormente para minimizar el exceso de halógeno en la solución y minimizar la sobrerreducción de las especies de Ti.

En el proceso de elaboración de los procatalizadores de la invención, el  $R^1_xAlX_{3-x}$  es el dicloruro de isobutilaluminio (IBADC).

El  $R^4_yAlOR^{5-3-y}$  se utiliza para reducir las especies de titanio al estado de oxidación deseado y/o puede reaccionar con el exceso de haluro. Adicionalmente, este compuesto puede actuar como activador de las reacciones de polimerización que se describen a continuación en el presente documento.

El  $R^1_xAlX_{3-x}$  descrito anteriormente se puede utilizar además de la especie de  $R^4_yAlOR^{5-3-y}$  como agente reductor. Otros agentes reductores incluyen  $AlR^*_3$ ,  $AlR^*_2X$ , a  $AlR^*_1X_2$ , donde  $R^*$  es un grupo alquilo  $C_{2-8}$ . Mientras que  $R^*$  pueden ser grupos alquilo superiores, tales especies de aluminio no son tan deseables en el mercado.

En el proceso de elaboración de los procatalizadores de la invención,  $R^4_yAlOR^{5-3-y}$  es dietilaluminometóxido (DEAL-E).

La preparación del procatalizador mediante las adiciones posteriores de las especies de aluminio y titanio a la especie de  $MgCl_2$  puede lograrse por vías alternativas. En una realización, reducción de la especie de titanio a partir de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  se logra usando un compuesto  $R^1_xAlX_{3-x}$  añadido en cualquier orden a o con el compuesto de titanio. En algunas realizaciones de esta vía, la relación molar de Al/Ti es de aproximadamente 4 a 7. En otras realizaciones de esta vía, la relación de Al/Ti es de aproximadamente 5.

En otra vía alternativa, la especie de titanio se añade después de una cantidad menor de compuesto  $R^1_xAlX_{3-x}$  (en comparación con la cantidad de compuesto  $R^1_xAlX_{3-x}$  utilizado en la vía discutida anteriormente). La reducción a la especie de  $Ti^{3+}$  se completa con la adición del compuesto  $R^4_yAlOR^{5-3-y}$ . En algunas realizaciones de esta vía, la relación molar de Al/Ti es de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,8 cuando se mide el Al suministrado desde  $R^1_xAlX_{3-x}$ . En otras realizaciones de esta vía, la relación molar de Al/Ti es aproximadamente 1 cuando se mide el Al suministrado desde  $R^1_xAlX_{3-x}$ . En algunas realizaciones de esta vía, la relación molar de Al/Ti es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,7, o de aproximadamente 1,5 a 1,7, al medir el Al suministrado desde  $R^4_yAlOR^{5-3-y}$ . En otras realizaciones de esta vía, la relación molar de Al/Ti es de aproximadamente 1,67 cuando se mide el Al suministrado desde  $R^4_yAlOR^{5-3-y}$ .

En cualquiera de las vías analizadas, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 90 °C, o aproximadamente 40 °C y aproximadamente 70 °C, o entre aproximadamente 45 °C y aproximadamente 55 °C o a una temperatura de aproximadamente 50 °C.

Donantes de electrones

El uso de donadores de electrones es bien conocido en la técnica de los catalizadores de polimerización de olefinas basados en magnesio-titanio. Esta invención abarca el uso opcional de un donador de electrones. Sin embargo, se prefiere no utilizar un donador de electrones cuando el catalizador se utiliza en condiciones de polimerización en solución. Los donadores de electrones adecuados son bien conocidos por los expertos en la materia e incluyen

5 tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida, acetato de etilo, metilisobutilcetona y diversos ftalatos.

Activadores

En la presente invención se puede emplear cualquier "activador" que active el procatalizador de magnesio/titanio descrito anteriormente para la polimerización de olefinas.

Los ejemplos de activadores incluyen aluminóxanos y cocatalizador de organoaluminio.

El aluminóxano puede ser de la fórmula:



en donde cada  $R^6$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en radicales hidrocarbilo  $C_{1-20}$  y  $m$  es de 0 a 50, preferentemente  $R^6$  es un radical alquilo  $C_{1-4}$ , y  $m$  es de 5 a 30. El metilaluminóxano (o "MAO") en el que cada  $R^6$  es metilo, es el aluminóxano preferido.

Los aluminóxanos son bien conocidos como cocatalizadores, especialmente para los catalizadores de tipo metaloceno. Los aluminóxanos también son artículos que pueden adquirirse fácilmente en el mercado.

El uso de un cocatalizador de aluminóxano requiere generalmente una relación molar entre el aluminio y el metal de transición del catalizador de 25:1 a 1000:1. Las relaciones de ejemplo útiles en los métodos descritos en el presente documento son de 5:1 a 10:1.

En algunas realizaciones, los compuestos de organoaluminio preferidos incluyen trietilaluminio, triisobutilaluminio y etóxido de dietilaluminio. Al utilizar estos activadores de organoaluminio, las relaciones de Al/Ti de ejemplo son de 0,5/1 a 10/1, basándose en los moles de Ti en el procatalizador. Los procesos de polimerización en solución se llevan a cabo preferentemente con una relación molar de Al/Ti comparativamente baja (por ejemplo, de 0,5/1 a 5/1, especialmente de 1/1 a 3/1), mientras que las polimerizaciones en fase gaseosa se llevan a cabo preferentemente con relaciones molares de Al/Ti comparativamente altas (por ejemplo, de 20/1 a 150/1).

Los procesos en solución para la polimerización y la copolimerización de etileno se conocen bien en la técnica. Estos procesos se llevan a cabo en presencia de un disolvente de hidrocarburo inerte, normalmente un hidrocarburo  $C_{5-12}$ , que puede estar sin sustituir o sustituido con grupo alquilo  $C_{1-4}$ , tal como pentano, metilpentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Un ejemplo de un disolvente adecuado que está disponible en el mercado es "Isopar E" (disolvente alifático  $C_{8-12}$ , Exxon Chemical Co.).

La temperatura de polimerización en un proceso en suspensión o solución convencional es de aproximadamente 80 a aproximadamente 300 °C (preferentemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 120 °C para polimerización en suspensión y de aproximadamente 120 a aproximadamente 250 °C para polimerizaciones en solución). Sin embargo, como se ilustra en los ejemplos, la temperatura de polimerización para el proceso de solución divulgado en el presente documento puede ser superior a 160 °C. El límite superior de temperatura estará influenciado por consideraciones que son bien conocidas por los expertos en la materia, tales como el deseo de maximizar la temperatura de funcionamiento para reducir la viscosidad de la solución, manteniendo buenas propiedades del polímero. Las temperaturas de polimerización aumentadas generalmente reducen el peso molecular del polímero. En otras realizaciones, la temperatura de polimerización puede estar entre aproximadamente 200 y aproximadamente 300 °C, o aproximadamente 220 a aproximadamente 250 °C.

Un ejemplo de proceso de reacción es un "proceso de media presión", lo que significa que la presión en el reactor es preferentemente inferior a aproximadamente 6.000 psi (aproximadamente 42.000 kilopascales o kPa). Las presiones pueden variar desde aproximadamente 10.000 hasta aproximadamente 40.000 kPa, o desde aproximadamente 2.000 hasta aproximadamente 3.000 psi (aproximadamente 14.000 - aproximadamente 22.000 kPa), o desde 725 hasta aproximadamente 3.000 psi (aproximadamente 5.000 - aproximadamente 22.000 kPa).

Los monómeros adecuados para copolimerización con etileno incluyen mono y diolefinas  $C_{3-20}$ . Los ejemplos de comonómeros incluyen alfa olefinas  $C_{3-12}$  que están sin sustituir o están sustituidas con hasta dos radicales alquilo  $C_{1-6}$ , monómeros aromáticos vinilo  $C_{8-12}$  que están sin sustituir o están sustituidos con hasta dos sustituyentes seleccionados entre radicales alquilo  $C_{1-4}$ , diolefinas  $C_{4-12}$  de cadena lineal o cíclica que están sin sustituir o están sustituidas por un radical alquilo  $C_{1-4}$ . Ejemplos ilustrativos no limitativos de tales alfa-olefinas son uno o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, estireno, alfa metilestireno, y las olefinas cíclicas de anillo restringido tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitopentadieno norborneno, norbornenos sustituidos con alquilo, norbornenos sustituidos con alqueno y similares (por ejemplo, 5-metilen-2-norborneno y 5-etiliden-2-

norborneno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno).

- También se pueden preparar co- y ter-polímeros de etileno y uno o más monómeros copolimerizables usando los métodos descritos en el presente documento. En una realización, dichos polímeros contendrán entre
- 5 aproximadamente un 50 y aproximadamente un 75 % en peso de etileno, preferentemente aproximadamente del 50 al 60 % en peso de etileno y correspondientemente del 50 al 40 % en peso de propileno. Una parte de los monómeros, típicamente el monómero de propileno, puede reemplazarse por una diolefina conjugada. La diolefina puede estar presente en cantidades de hasta el 10 % en peso del polímero, aunque normalmente está presente en cantidades de aproximadamente el 3 al 5 % en peso. El polímero resultante puede tener una composición que comprende del 40 al
- 10 75 % en peso de etileno, del 50 al 15 % en peso de propileno y hasta el 10 % en peso de un monómero de dieno para proporcionar el 100 % en peso del polímero. Ejemplos preferidos pero no limitativos de dienos son diciclopentadieno, 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno, especialmente 5-etiliden-2-norborneno y 1,4-hexadieno.
- 15 En otra realización, el polímero resultante puede comprender no menos de aproximadamente 80 o no menos de aproximadamente el 90 % en peso de etileno y hasta aproximadamente 20 o menos del 10 % en peso de uno o más monómeros copolimerizables. En algunas realizaciones los comonómeros son alfa olefinas  $C_{3-8}$  como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- 20 Los monómeros se disuelven/dispersan en el disolvente antes de alimentarse al primer reactor (o para monómeros gaseosos, el monómero puede alimentarse al reactor para que se disuelva en la mezcla de reacción). Antes de mezclar, el disolvente y los monómeros se pueden purificar para eliminar posibles venenos del catalizador tales como agua, oxígeno y otras impurezas polares. La purificación de la materia prima sigue prácticas estándar en la técnica, por ejemplo tamices moleculares, lechos de alúmina y catalizadores de retirada de oxígeno, se utilizan para la purificación de monómeros. El disolvente (por ejemplo, metilpentano, ciclohexano, hexano o también pueden tratarse de manera similar.
- 25

La materia prima se puede calentar o enfriar antes de alimentarse al reactor.

- 30 En algunas realizaciones, los componentes del catalizador pueden mezclarse previamente en el disolvente para la reacción o alimentarse como corrientes separadas al reactor. En algunos casos, la premezcla puede ser deseable para proporcionar un tiempo de reacción para los componentes del catalizador antes de entrar en la reacción.

Una realización de la invención descrita en el presente documento proporciona un proceso de polimerización de olefinas en solución que comprende i) preparar un procatalizador usando los procesos descritos anteriormente en el presente documento; ii) añadir el procatalizador con un disolvente seleccionado entre alcanos  $C_{5-12}$  a uno o más reactores en configuración en serie o en paralelo junto con etileno y opcionalmente uno o más comonómeros seleccionados entre comonómeros  $C_{3-8}$ , hidrógeno a un reactor; y iii) añadir un activador de alquilaluminio al reactor en una relación molar de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 con respecto a la cantidad de procatalizador.

- 40 Los procesos de polimerización también pueden usar un activador de alquilaluminio seleccionado entre  $R^4_yAlOR^{5-}_3-y$ , compuestos de trialquilaluminio y MAO.

45 En algunas realizaciones, el disolvente utilizado en los procesos de polimerización se selecciona entre hexano, ciclohexano, decano, heptano, isohexano y dodecano. En otras realizaciones el disolvente es isohexano. En otras realizaciones el disolvente es decano.

En algunas realizaciones, un proceso de polimerización en solución se realiza en un único reactor de tanque agitado continuo (CSTR) y opcionalmente con uno o más reactores adicionales. En otras realizaciones, un proceso de solución se realiza en un reactor continuo de doble reactor configurado en serie o en paralelo.

50 El proceso de esta invención también puede incluir el uso de un reactor tubular que está conectado a la descarga de al menos un CSTR. (Para mayor claridad, si se utilizan dos CSTR en serie, entonces el reactor tubular recibe la descarga del segundo CSTR).

55 La expresión "reactor tubular" pretende expresar su significado convencional, a saber, un simple tubo. El reactor tubular puede tener una relación de longitud/diámetro (L/D) de al menos 10/1. El reactor tubular no está agitado y funciona de forma adiabática. Por lo tanto, a medida que progresa la polimerización, el comonómero restante se consume cada vez más y la temperatura de la solución aumenta (ambas cosas mejoran la eficacia de la separación del comonómero restante de la solución de polímero). El aumento de temperatura a lo largo del reactor tubular puede ser superior a 3 °C (es decir, que la temperatura de descarga desde el reactor tubular sea al menos 3 °C mayor que la temperatura de descarga desde el CSTR que alimenta el reactor tubular).

60

65 El reactor tubular puede tener un puerto de alimentación para etileno y disolvente adicionales. La alimentación se "atempera", es decir, la temperatura del etileno y/o del disolvente adicional se calienta por encima de la temperatura ambiente (hasta aproximadamente 100 °C), pero la temperatura es inferior a la temperatura de descarga del reactor

tubular. En una realización, el etileno se temple a entre aproximadamente 80 °C y aproximadamente 200 °C o entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 200 °C. En una realización, al etileno se le añade disolvente. La cantidad de disolvente (expresada como una relación en peso, basada en etileno) es de aproximadamente 20/1 a aproximadamente 0,1/1, o de aproximadamente 10/1 a aproximadamente 1/1.

5 Opcionalmente, el reactor tubular también puede tener puertos de alimentación para catalizador adicional, cocatalizador, comonómero y/o agente de telomerización (tal como hidrógeno). Sin embargo, en algunas realizaciones, no se añade ningún catalizador adicional al reactor tubular.

10 El volumen total del reactor tubular puede ser al menos el 10 % en volumen del volumen de al menos un CSTR, o de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 200 % (para mayor claridad, si el volumen del CSTR es de aproximadamente 1.000 litros, entonces el volumen del reactor tubular es de al menos aproximadamente 100 litros, o de aproximadamente 300 a aproximadamente 2.000 litros).

15 La cantidad total de etileno añadida al reactor tubular puede ser del 1 al 50 % en peso del total de etileno añadido al o a los CSTR. Por ejemplo, si un CSTR está funcionando con un caudal de etileno de aproximadamente 1000 kg/h, entonces el flujo de etileno al reactor tubular sería de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 kg/hora. De forma similar, si dos CSTR estuvieran funcionando con un flujo de etileno de aproximadamente 1000 kg/h al primero y de aproximadamente 500 kg/h al segundo, entonces el flujo de etileno al reactor tubular sería de aproximadamente 15 a  
20 aproximadamente 750 kg/h.

En algunas realizaciones, el procatalizador se preformula y se añade directamente al reactor.

25 En algunas realizaciones, la temperatura de polimerización es de al menos aproximadamente 220 °C, o de al menos aproximadamente 230 °C, o de al menos aproximadamente 240 °C.

En algunas realizaciones, el proceso de polimerización que utiliza los procatalizadores descritos en el presente documento da como resultado un polímero que tiene la misma densidad, pero donde el proceso utiliza al menos aproximadamente un 10 % menos de alimentación de comonómero en comparación con un proceso de polimerización  
30 que utiliza un procatalizador descrito en la patente estadounidense n.º 5.589.555.

En otras realizaciones, el proceso de polimerización que utiliza los procatalizadores descritos en el presente documento da como resultado un polímero con la misma densidad pero con un Mw mayor a cualquier temperatura de polimerización que el Mw obtenido para un polímero preparado usando un procatalizador divulgado en la patente  
35 estadounidense n.º 5.589.555.

En algunas realizaciones, el tiempo de retención del reactor es de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 1 hora. En otras realizaciones, el tiempo de retención del reactor es de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 30 minutos. En otras realizaciones, el tiempo de retención del reactor es de aproximadamente 30  
40 segundos a aproximadamente 5 minutos. En otras realizaciones, el tiempo de espera del reactor es de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 minutos.

Las diversas realizaciones descritas en el presente documento se pueden utilizar para fabricar polímeros o copolímeros de polietileno. Tal polímero o copolímero de polietileno puede tener una densidad de aproximadamente  
45 0,910 g/cc a aproximadamente 0,965 g/cc. Dichos polímeros pueden tener un octeno CDBI<sub>50</sub> mayor o igual a aproximadamente 50. Un polímero de este tipo puede tener una MWD de aproximadamente 3 a aproximadamente 8, o por ejemplo de 3 a 5, o por ejemplo de 3,5. Puede haber una distribución de comonómero sustancialmente plana dentro del producto polimérico final. Una distribución de comonómero sustancialmente plana significa que una gráfica del contenido de ramificaciones en función del peso molecular, tal como se representa en una curva GPC, daría una  
50 línea que no está a más de aproximadamente 15° de la horizontal.

En algunos casos, el polímero tiene menos de aproximadamente 10 ppm de titanio residual calculado en el polímero resultante. En otros casos, el polímero tiene menos de aproximadamente 8 ppm de titanio residual calculado en el polímero resultante. En otros casos, el polímero tiene menos de aproximadamente 3 ppm de titanio residual calculado  
55 en el polímero resultante.

En algunos casos, el polímero tiene menos de aproximadamente 120 ppm de halógeno residual calculado en el polímero resultante. En otros casos, el polímero tiene menos de aproximadamente 100 ppm de halógeno residual calculado en el polímero resultante. En otros casos, el polímero tiene menos de aproximadamente 60 ppm de halógeno  
60 residual calculado en el polímero resultante.

En algunos casos, un polímero como el descrito anteriormente en el presente documento es para su uso en métodos de fabricación seleccionados entre extrusión, moldeo por inyección, termoconformado y moldeo rotacional.

65 En algunos casos, un polímero como el descrito anteriormente en el presente documento es para uso en artículos plásticos tales como películas, fibras, artículos moldeados o termoconformados como tambores y tanques de

aspersión agrícola, y revestimientos de tuberías.

La presente invención se describirá a continuación por referencia a los ejemplos siguientes. Los ejemplos siguientes son simplemente ilustrativos de la invención y no pretenden ser limitativos. A menos que se indique otra cosa, todos los porcentajes son en peso.

## Ejemplos

### Métodos analíticos

Las mediciones del índice de fusión ("MI") se realizan según el método ASTM D-1238.

Las densidades de los polímeros se miden usando la norma ASTM D-1928.

Los pesos moleculares de los polímeros y las distribuciones de pesos moleculares se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El instrumento (Waters 150-C) se usó a 140 °C en 1,2,4-triclorobenceno y se calibró usando patrones de polietileno.

Las frecuencias de las ramificaciones del polímero se determinaron mediante FT-IR. El instrumento utilizado fue un espectrofotómetro IR Nicolet 750 Magna.

Los patrones de difracción de rayos X se recogieron utilizando un sistema de difracción de detector de área general (GADDS) de Bruker. Los rayos X se generaron usando un tubo de Cu (longitud de onda de 1,54184 Å) ajustado a 30 kV y 30 mA. La distancia entre la muestra y el detector fue de 5,0 cm. El ángulo del detector con respecto a la muestra (2theta) fue de 30°. Para la recopilación de datos, las muestras en polvo se colocaron en tubos de cuarzo de 1,0 mm de diámetro interior. Los patrones de difracción se corrigieron de fondo.

GPC-FT-IR: Se prepararon soluciones de muestra de polímero (2 a 4 mg/ml) calentando el polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y girando sobre una rueda durante 4 horas a 150 °C en un horno. El antioxidante 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (BHT) se añadió a la mezcla con el fin de estabilizar el polímero frente a la degradación oxidativa. La concentración de BHT fue de 250 ppm. Las soluciones de muestra se cromatografiaron a 140 °C en una unidad de cromatografía GPC 150C de Waters equipada con cuatro columnas Shodex (HT803, HT804, HT805 y HT806) usando TCB como fase móvil con un caudal de 1,0 ml/minuto, con un espectrómetro FTIR y una celda de flujo FTIR calentada acoplada con la unidad de cromatografía a través de una línea de transferencia calentada como sistema de detección. Se añadió BHT a la fase móvil a una concentración de 250 ppm para proteger las columnas SEC de la degradación oxidativa. El volumen de inyección de la muestra fue de 300 µl. Los espectros FTIR sin procesar se procesaron con el software OPUS FTIR y la concentración de polímero y el contenido de metilo se calcularon en tiempo real con el software quimiométrico (técnica PLS) asociado con OPUS. A continuación, se adquirieron la concentración de polímero y el contenido de metilo y se corrigieron los valores iniciales con el software Cirrus GPC. Las columnas SEC se calibraron con patrones de poliestireno de distribución estrecha. Los pesos moleculares de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la ecuación de Mark-Houwink, como se describe en el método de ensayo estándar ASTM D6474. El contenido de comonomero se calculó basándose en la concentración de polímero y el contenido de metilo predichos por la técnica PLS como se describe en el trabajo publicado por P. J. DesLauriers Polymer 2002, 43, 159-170.

TREF: Se introdujo una muestra de polímero (de 80 a 100 mg) en el recipiente del reactor de la unidad de crystal-TREF Polymer ChAR. El recipiente del reactor se llenó con 35 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB), y se calentó hasta la temperatura de disolución deseada (por ejemplo, 150 °C) durante 2 horas. La solución (1,5 ml) se cargó luego en la columna de TREF rellena de esferas de acero inoxidable. Después de permitir que se equilibrase a una temperatura de estabilización determinada (por ejemplo, 110 °C) durante 45 minutos, se dejó cristalizar la solución de polímero con un descenso de la temperatura desde la temperatura de estabilización hasta 30 °C (0,09 °C/minuto). Después de equilibrar a 30 °C durante 30 minutos, la muestra cristalizada se eluyó con TCB (0,75 ml/minuto) con una rampa de temperatura de 30 °C hasta la temperatura de estabilización (0,25 °C/minuto). La columna de TREF se limpió al final del ciclo durante 30 minutos a la temperatura de disolución. Los datos se procesaron utilizando el software Polymer ChAR, la hoja de cálculo Excel y el software de TREF desarrollado internamente.

El CDBI se define como el porcentaje de polímero cuya composición está dentro del 50 % de la mediana de la composición de comonomeros. Se calcula a partir de la curva de distribución de la composición y la integral acumulativa normalizada de la curva de distribución de la composición, tal como se describe en la patente de los EE. UU. n.º 5376439.

Para los catalizadores descritos en los ejemplos, el reactor de flujo pistón (PFR) está formado por un tubo de acero inoxidable de 0,63 cm (¼ pulgada) de diámetro interior con un inserto de mezclador estático. La longitud de la zona de reacción es de 70 cm, lo que da como resultado un volumen de reactor de 60 ml. El control de la temperatura se logra mediante una camisa exterior formada por un tubo de 0,75 cm (¾ de pulgada) y conectada a un baño calentador/enfriador de recirculación. Se introduce BEM en el PFR a través de una línea de 0,83 cm (⅓ de pulgada)

que se extiende hasta la sección de temperatura controlada de 0,63 cm (¼ pulgada) del PFR (véase la FIGURA 4). El PFR se instala en orientación vertical con los reactivos añadidos desde arriba y el producto retirado desde abajo. Durante el arranque, el PFR está lleno de disolvente y, cuando comienza la reacción, el disolvente se reemplaza por el producto de reacción. El disolvente limpio inicial y el producto se dirigen al residuo hasta que se alcanzan las condiciones de estado estacionario en el PFR, momento en el cual se recoge el producto  $\text{MgCl}_2$  en el STR. El PFR sólo se utiliza para producir  $\text{MgCl}_2$  y el resto de la síntesis del catalizador se completa en el STR.

El STR utilizado es un reactor Parr de 2 litros con camisa y un único impulsor instalado cerca de la parte inferior del cuerpo del reactor (véase la FIGURA 5). El reactor está equipado con un puerto de drenaje inferior para transferir la suspensión de catalizador fuera del reactor. Se instala un filtro Mott de acero inoxidable sinterizado de 5 micrómetros dentro del reactor en un tubo sumergible para permitir la filtración dentro del reactor del catalizador en suspensión. La temperatura del reactor es monitoreada por dos termopares en el reactor y controlada por el mismo baño calentador/enfriador usado para el PFR.

#### Catalizador 1 (Catalizador elaborado en PFR/STR)

En un PFR líquido lleno, se bombearon  $^t\text{BuCl}$  (solución 1.500 mM en ciclohexano) y BEM (solución 400 mM en ciclohexano) a 4,9 ml/min. y 8 ml/min., respectivamente. Durante los primeros 25 min. el  $\text{MgCl}_2$  formado se envió al residuo hasta que se establecieron condiciones de estado estacionario en el PFR. Posteriormente, la suspensión de  $\text{MgCl}_2$  fue redirigida a un STR vacío, por debajo de 689,47 kPa (100 psi) de  $\text{N}_2$ , el cual se agitaba a 600 rpm. La temperatura en el PFR y STR se mantuvo a 50 °C. Después de 93 min. y 1.200 ml de suspensión de  $\text{MgCl}_2$  recogidos, se detuvieron los flujos de  $^t\text{BuCl}$  y BEM. Se submuestrearon aproximadamente 20 ml de solución de  $\text{MgCl}_2$  y se secó como muestra 1 de  $\text{MgCl}_2$  para medición por XRD. Mientras se mantiene el reactor a 50 °C, se añadió rápidamente  $^t\text{BuAlCl}_2$  (69,361 mmol en 70 ml de ciclohexano) y la reacción se agitó durante 15 min. Entonces se añadió  $\text{TiCl}_4$  (39,628 mmol en 40 ml de ciclohexano) y la suspensión se agitó durante otros 10 min. a 50 °C. Finalmente, se añadió  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  (66,085 mmol en 40 ml de ciclohexano) a 50 °C y, a continuación, la suspensión se calentó a 85 °C y se agitó durante 1 hora. Se detuvo la agitación y se dejó reposar la suspensión durante 30 min. mientras se enfriaba a temperatura ambiente. A continuación, se filtró el licor madre usando el filtro Mott del reactor. La suspensión restante se diluyó con 300 ml de ciclohexano y se agitó a 600 rpm durante 5 min. y, a continuación, se filtró con el filtro Mott. Se repitió el lavado con ciclohexano y la filtración una vez más con 300 ml de ciclohexano. La suspensión de catalizador resultante se transfirió a un recipiente receptor a través del puerto de drenaje inferior. Se enjuagó el reactor con 200 ml de ciclohexano y se añadió a la suspensión de catalizador para dar 925 g de suspensión de catalizador aislado con una concentración de Ti del 0,2065 % en peso. Las cantidades de catalizador en la planta piloto se elaboraron en 4 lotes, combinados y diluidos con ciclohexano. La suspensión de catalizador combinada contenía 0,1053 % en peso de Ti.

#### Catalizador comparativo 1 (catalizador elaborado únicamente en STR)

En un STR vacío por debajo de 689,47 kPa (100 psi) de  $\text{N}_2$ , se bombearon  $^t\text{BuCl}$  (solución 1500 mM en ciclohexano) y BEM (solución 400 mM en ciclohexano) a 4,9 ml/min. y 8 ml/min. respectivamente mientras se agitaba a 600 rpm y se controlaba la temperatura del reactor a 50 °C. Después de 93 min. y 1.200 ml de suspensión de  $\text{MgCl}_2$  recogidos, se detuvieron los flujos de  $^t\text{BuCl}$  y BEM. Se submuestrearon aproximadamente 20 ml de solución de  $\text{MgCl}_2$  y se secó como muestra 2 de  $\text{MgCl}_2$  para medición por XRD. Mientras se mantiene el reactor a 50 °C, se añadió rápidamente  $^t\text{BuAlCl}_2$  (69,361 mmol en 70 ml de ciclohexano) y la reacción se agitó durante 15 min. Entonces se añadió  $\text{TiCl}_4$  (39,628 mmol en 40 ml de ciclohexano) y la suspensión se agitó durante otros 10 min. a 50 °C. Finalmente, se añadió  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  (66,085 mmol en 40 ml de ciclohexano) a 50 °C y, a continuación, la suspensión se calentó a 85 °C y se agitó durante 1 hora. Se detuvo la agitación y se dejó reposar la suspensión durante 30 min. mientras se enfriaba a temperatura ambiente. A continuación, se filtró el licor madre usando el filtro Mott del reactor. La suspensión restante se diluyó con 300 ml de ciclohexano y se agitó a 600 rpm durante 5 min. y, a continuación, se filtró con el filtro Mott. Se repitió el lavado con ciclohexano y la filtración una vez más con 300 ml de ciclohexano. La suspensión de catalizador resultante se transfirió a un recipiente receptor a través del puerto de drenaje inferior. Se enjuagó el reactor con 200 ml de ciclohexano y se añadió a la suspensión de catalizador para dar 980 g de suspensión de catalizador aislado con una concentración de Ti del 0,1936 % en peso. Las cantidades de catalizador en la planta piloto se elaboraron en 2 lotes, combinados y diluidos con ciclohexano. La suspensión de catalizador combinada contenía 0,0957 % en peso de Ti.

#### Catalizador comparativo 2 (catalizador elaborado en el laboratorio usando material de vidrio y agitación superior con adición rápida de $^t\text{BuCl}$ a $^n\text{Bu}(\text{Et})\text{Mg}$ )

Este catalizador comparativo se preparó combinando múltiples (21) lotes de catalizador elaborados utilizando el procedimiento siguiente.

Se añadieron 107,792 g (200 mmol) de BEM al 20,5 % en peso a aprox. 520 ml de decano frío del congelador a un matraz de fondo redondo de 3.000 ml. A continuación, se dejó que la solución se calentara hasta una temperatura interna de 20 °C (monitoreada mediante un termoalambre) mientras se agitaba usando un agitador superior a 470 rpm. Se añadieron 42,579 g (460 mmol) de  $^t\text{BuCl}$  diluidos en 70 ml de decano mediante un embudo de goteo a la

solución de BEM de una sola vez. Después de enjuagar el embudo una vez completada la adición, la solución se dejó en agitación durante 35 minutos mientras la solución se calentaba a 50 °C.

- Después de la formación del  $\text{MgCl}_2$ , se añadieron 7,029 g (45,3 mmol) de IBADC diluido en 30 ml de decano al  $\text{MgCl}_2$  a 50 °C usando un embudo de goteo de una sola vez. Después de enjuagar el embudo una vez completada la adición, la solución se dejó en agitación durante 10 minutos. Tras la incorporación del IBADC, se añadieron a la reacción 5,057 g (26,7 mmol) de  $\text{TiCl}_4$  diluido en 30 ml de decano mediante un embudo de goteo de una sola vez. Después de enjuagar el embudo una vez completada la adición, la suspensión se dejó en agitación durante 5 minutos. Se añadieron a la reacción 22,904 g (44 mmol) de DEAL-E diluido en 60 ml de decano a través de un embudo de goteo de una sola vez. Después de enjuagar el embudo una vez completada la adición, la solución se calentó lentamente hasta una temperatura interna de 85 °C y se dejó en agitación durante 1 h. Se apagó el calentamiento y se dejó enfriar la solución durante 30 minutos. Después se filtró el catalizador a través de una frita, lavándose una vez con 130 ml de decano y 2 veces con 130 ml de ciclohexano. El catalizador sólido se transfirió a una botella de vidrio para su almacenamiento y se volvió a suspender con aproximadamente 350 ml de ciclohexano. Las cantidades de catalizador en la planta piloto se elaboraron en 21 lotes, combinados y diluidos con ciclohexano. La suspensión de catalizador combinada contenía el 0,1359% en peso de Ti.

#### Catalizador comparativo 3 (catalizador ZN elaborado en línea)

- Se usó el sistema de catalizador Ziegler Natta formado en línea (catalizador comparativo 3) que consiste en tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ), butiletilmagnesio (BEM) y cloruro de butilo terciario ( $^t\text{BuCl}$ ), con un activador que consiste en etóxido de dietilaluminio (DEAL-E). El BEM y el TEAL se proporcionaron "premezclados" (relación molar de 20/1 de  $\text{Mg}/\text{Al}$ ). Todos los componentes del catalizador se mezclaron en el disolvente de metilpentano dentro del Catalizador Torpedo. El orden de mezcla fue BEM/TEAL y  $^t\text{BuCl}$  (Sección n.º 1); seguido de  $\text{TiCl}_4$  (Sección 2); a continuación seguido de DEAL-E (Sección n.º 3).

- Las muestras 1 de  $\text{MgCl}_2$  (PFR-STR) y 2 (STR) se analizaron mediante GADDS y el Catalizador 1 y el Catalizador Comparativo 1 se evaluaron en la CPU (unidad de polimerización continua). La CPU usó un reactor agitado de 75 ml y se hizo funcionar entre 160 y 280 °C para los experimentos de polimerización. Un reactor de mezcla aguas arriba que tenía un volumen de 20 ml se hizo funcionar a 5 °C menos que el reactor de polimerización. El reactor de mezcla se usó para precalentar el etileno, 1-octeno y algunas de las corrientes de disolvente. Las alimentaciones de catalizador y el resto del disolvente se añadieron directamente al reactor de polimerización como un proceso continuo. Se mantuvo un flujo continuo total de 27 ml/min en el reactor de polimerización.

- Los catalizadores de los ejemplos anteriores se añadieron a la CPU en un sistema de suministro de suspensión. El sistema de suministro de suspensión consistía en una bomba de jeringa invertida de 1000 ml con un depósito de suspensión agitada de 3500 ml. La suspensión se transfirió desde una botella agitada, a través de diferencial de presión, a través de una cánula de acero inoxidable en el depósito de suspensión agitado de 3500 ml. A continuación, se diluyó la suspensión en el depósito hasta la concentración requerida con ciclohexano purificado. Una vez transferida y diluida la suspensión, se agitó en el depósito durante un mínimo de 15 minutos antes de transferirlo a la bomba de jeringa. Cuando la suspensión estuvo lista para ser transferida al reactor, una válvula solenoide accionada por aire, que aisló el depósito del cilindro de la jeringa, se abrió permitiendo que la suspensión fluyera hacia el cilindro de la jeringa. A continuación, se cargó el cilindro de la jeringa hasta el volumen deseado con un flujo de 25 ml/min, con agitación constante en el cilindro de la jeringa. Cuando el cilindro de la jeringa se llenó hasta el volumen requerido, la válvula solenoide del depósito se cerró, aislando el cilindro de la jeringa del depósito. A continuación, se llevó el cilindro de la jeringa a la presión del reactor mientras todavía estaba aislado del reactor. Cuando el cilindro de la jeringa alcanzó la presión del reactor, se abrió una válvula solenoide accionada por aire (que aislaba el cilindro de la jeringa del reactor). A continuación, se calibró y programó la bomba de jeringa para suministrar el caudal de suspensión deseado.

- Para los experimentos con catalizadores en suspensión, los copolímeros se prepararon a una relación en peso de 1-octeno/etileno de 0,5. El etileno se alimentó a una concentración de etileno del 10 % en peso en el reactor de polimerización. El sistema de CPU funcionó a una presión de 10,5 MPa. El disolvente, las corrientes de disolvente, monómero y comonómero fueron purificadas por los sistemas de CPU antes de entrar en el reactor. Q es la conversión de etileno (determinada mediante un cromatógrafo de gases (GC) en línea) y la actividad de polimerización  $K_p$  se define como:

$$(K_p)(\text{HUT}) = Q((1-Q)/(1/\text{concentración de catalizador}))$$

- en donde Q es la fracción de monómero de etileno convertido; HUT es una velocidad espacial recíproca (tiempo de espera) en el reactor de polimerización expresada en minutos y mantenida constante durante todo el programa experimental; y la concentración del catalizador es la concentración en el reactor de polimerización expresada en mmol de Ti por litro y la concentración de Ti del catalizador en suspensión se determinó mediante ICP.

- Todos los experimentos de polimerización se realizaron a 220 °C y los polímeros se recogieron con una conversión de etileno de  $90 \pm 1$  % y una relación molar de etóxido de dietilaluminio (DEAL-E) a Ti de entre 2 y 4.

TABLA 1

| Rendimiento del catalizador en la CPU |                             |                           |               |                        |      |          |
|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------|------------------------|------|----------|
| Catalizador                           | Relación molar de DEAL-E/Ti | Conversión de etileno (%) | Kp (1/mM*min) | Mw (10 <sup>-3</sup> ) | PD   | Br/1000C |
| Catalizador 1                         | 2,83                        | 90,9                      | 70,4          | 74,6                   | 3,01 | 10,3     |
| Catalizador comparativo 1             | 2,16                        | 89,4                      | 39,4          | N/A                    | N/A  | N/A      |
| Catalizador comparativo 2             | 2,15                        | ~90                       | 70,6          | 68,7                   | 3,05 | 11,1     |

Las pruebas del catalizador Ziegler Natta (Z/N) (Catalizador 1) en suspensión fuera de línea de la invención en la instalación de polimerización continua a escala para planta piloto se realizaron junto con el catalizador comparativo 1 (elaborado únicamente en STR), catalizador comparativo 2 (elaborado en el laboratorio con agitación superior) y catalizador comparativo 3 elaborado a través de un catalizador ZN formado en línea.

Se probaron cuatro catalizadores en la Tabla 2 en la copolimerización en solución de flujo continuo de etileno y 1-octeno a presión media usando un único sistema de reactor de planta piloto. El primer reactor fue un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) con un volumen de 24,0 litros. El segundo reactor fue un reactor tubular que tenía un volumen del 82 % del volumen del CSTR (19,7 litros). Los catalizadores se alimentaron al CSTR. El monómero y el disolvente se dividieron entre los dos reactores. En los experimentos se utilizó un catalizador Ziegler Natta (Catalizador 1) en suspensión fuera de línea con un activador que consiste en etóxido de dietilaluminio (DEAL-E). Para comparar el catalizador inventivo 1, otros dos catalizadores comparativos se probaron de manera similar y el catalizador en línea se probó de manera diferente. El catalizador se bombeó al reactor junto con el disolvente de metilpentano. El caudal del catalizador tenía un punto de ajuste objetivo expresado como partes por millón de Ti en peso y se ajustó para mantener las conversiones totales de etileno por encima del 80 %.

El Catalizador 1 y los Catalizadores Comparativos 1 y 2 se bombearon al reactor de polimerización de flujo continuo usando el sistema de suministro de suspensión. El sistema de suministro de suspensión consistía en un cilindro de suspensión, el tanque agitado del día de la mezcla, circuito de recirculación, bomba dosificadora de catalizador en suspensión y circuito de diluyente de disolvente. El catalizador en suspensión diluido se transfirió desde el cilindro de suspensión al tanque diario de suspensión en varias cargas presurizando/burbeando el cilindro con nitrógeno. Una vez que el catalizador en suspensión se transfirió al tanque diario del catalizador en suspensión, se pusieron en marcha el agitador y la bomba de recirculación para mantener la suspensión de catalizador en suspensión y la composición constante. La temperatura del catalizador en suspensión diluido se mantuvo a temperatura ambiente. La presión del tanque se mantuvo a 300 kPag. Cuando el catalizador en suspensión estuvo listo para ser transferido al reactor, se puso en marcha la bomba de suministro de catalizador en suspensión y se alineó el catalizador en suspensión con la bomba. En la descarga de la bomba de suministro de catalizador en suspensión, se usó un diluyente disolvente de alto flujo para mantener el catalizador en suspensión con suspensión y ayudar en el suministro del catalizador al reactor. El caudal de diluyente se mantuvo a 15 kg/h. La temperatura del disolvente se controló a 25 °C. El disolvente y el catalizador en suspensión se bombearon a un transmisor de flujo y se registró el flujo. El caudal del catalizador en suspensión en el reactor se calculó mediante la diferencia entre el caudal del diluyente y el caudal combinado de diluyente y catalizador en suspensión. Los flujos de catalizador en suspensión (y ppm) hacia el reactor se ajustan cambiando el variador de frecuencia del motor de la bomba de suministro de catalizador en suspensión o el accionador de la bomba. El caudal del catalizador tenía un punto de ajuste objetivo expresado como partes por millón de Ti en peso, se ajustó para mantener las conversiones totales de etileno por encima del 80 %.

TABLA 2

| Rendimiento del catalizador en SPP |                                                                                     |                                                |                       |                       |             |                              |                |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|------------------------------|----------------|
| Catalizador                        | Descripción del catalizador                                                         | Temperatura del reactor de polimerización (°C) | Polímero NAA Ti (ppm) | Polímero NAA Cl (ppm) | Polímero MI | Densidad del polímero (g/ml) | Polímero S.Ex. |
| Catalizador 1                      | Catalizador en suspensión a escala en planta piloto elaborado en 4 lotes en PFR-STR | 195,5                                          | 7,6                   | 129,4                 | 0,72        | 0,9209                       | 1,31           |

(continuación)

| <b>Rendimiento del catalizador en SPP</b> |                                                                                      |                                                       |                              |                              |                    |                                     |                       |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| <b>Catalizador</b>                        | <b>Descripción del catalizador</b>                                                   | <b>Temperatura del reactor de polimerización (°C)</b> | <b>Polímero NAA Ti (ppm)</b> | <b>Polímero NAA Cl (ppm)</b> | <b>Polímero MI</b> | <b>Densidad del polímero (g/ml)</b> | <b>Polímero S.Ex.</b> |
| Catalizador comparativo 1                 | Catalizador en suspensión a escala en planta piloto elaborado en 2 lotes solo en STR | 196,8                                                 | 8,7                          | 148,1                        | 0,96               | 0,9218                              | 1,31                  |
| Catalizador comparativo 2                 | Catalizador en suspensión a escala de laboratorio elaborado únicamente en STR        | 199,5                                                 | 7,8                          | 106,5                        | 1,04               | 0,9205                              | 1,32                  |
| Catalizador comparativo 3                 | Catalizador ZN elaborado en línea                                                    | 187,8                                                 | 9,2                          | 122,2                        | 0,94               | 0,9204                              | 1,3                   |

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir  $\text{MgCl}_2$  que comprende
  - 5      combinar  $\text{MgR}_2$ , un cloruro orgánico reactivo o  $\text{HCl}$ , y un disolvente seleccionado entre alcanos  $\text{C}_{5-12}$  en un reactor de flujo pistón (PFR), en donde cada R se selecciona independientemente entre radicales alquilo  $\text{C}_{2-8}$ ; y hacer funcionar el reactor en condiciones suficientes para crear una forma desordenada de  $\text{MgCl}_2$ .
  - 10     2. El método de la reivindicación 1, en donde la forma desordenada de  $\text{MgCl}_2$  se caracteriza por tener un pico en el espectro del Sistema General de Difracción de Detectores de Área (GADDS) a  $15^\circ$  2theta con una anchura total a la mitad del máximo (FWHM) que es al menos un 10 % mayor, preferentemente al menos un 20 % mayor, que el FWHM del pico a  $15^\circ$  2theta para  $\text{MgCl}_2$  preparado en un reactor agitado (STR).
  - 15     3. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la relación molar de Cl añadido, del cloruro orgánico o  $\text{HCl}$ , y Mg, del  $\text{MgR}_2$ , es de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,0.
  - 20     4. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde el cloruro orgánico reactivo es cloruro de butilo terciario ( $^t\text{BuCl}$ ).
  - 25     5. El método de cualquier reivindicación anterior en donde  $\text{R}_2\text{Mg}$  se selecciona de butiletilmagnesio (BEM), dibutilmagnesio y butiloctilmagnesio (BOM).
  - 30     6. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la relación molar de Cl/Mg es de aproximadamente 2,15 a aproximadamente 2,5.
  - 35     7. Una forma desordenada de  $\text{MgCl}_2$  elaborada mediante el proceso que comprende
    - combinar  $\text{MgR}_2$ , un cloruro orgánico reactivo o  $\text{HCl}$ , y un disolvente seleccionado entre alcanos  $\text{C}_{5-12}$  en un reactor PFR, en donde cada R se selecciona independientemente entre radicales alquilo  $\text{C}_{2-8}$ ; y
    - hacer funcionar el reactor en condiciones suficientes para crear la forma desordenada de  $\text{MgCl}_2$ .
  - 40     8. Un método para preparar un catalizador Ziegler Natta que comprende
    - combinar  $\text{MgR}_2$ , un cloruro orgánico reactivo o  $\text{HCl}$ , y un disolvente seleccionado entre alcanos  $\text{C}_{5-12}$  en un reactor PFR, en donde cada R se selecciona independientemente entre radicales alquilo  $\text{C}_{2-8}$ ;
    - hacer funcionar el reactor PFR para crear la forma desordenada de  $\text{MgCl}_2$ ;
    - poner en contacto el soporte de  $\text{MgCl}_2$  con  $^i\text{BuAlCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  para formar el (pro)catalizador.
  - 45     9. Un método para fabricar polímeros y copolímeros de polietileno que comprende
    - combinar  $\text{MgR}_2$ , un cloruro orgánico reactivo o  $\text{HCl}$ , y un disolvente seleccionado entre alcanos  $\text{C}_{5-12}$  en un reactor PFR, en donde cada R se selecciona independientemente entre radicales alquilo  $\text{C}_{2-8}$ ;
    - hacer funcionar el reactor PFR para crear la forma desordenada de  $\text{MgCl}_2$ ;
    - poner en contacto el soporte de  $\text{MgCl}_2$  con  $^i\text{BuAlCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  para formar el (pro)catalizador;
    - poner en contacto el procatalizador de la etapa anterior con etileno, y opcionalmente una alfa-olefina y hacer funcionar el reactor para crear el polietileno deseado.
  - 50     10. El método de la reivindicación 9, en donde se añaden el  $^i\text{BuAlCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  a un reactor STR.
  - 55     11. El método de la reivindicación 9 o 10, en donde se añaden etileno y opcionalmente una alfa-olefina al reactor STR.
  12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde la temperatura de polimerización es al menos aproximadamente  $240^\circ\text{C}$ .
  13. El método de cualquier reivindicación anterior en donde el disolvente es isohexano, ciclohexano o decano.
  14. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde el reactor de flujo pistón se combina con al menos otro reactor, o en donde el reactor de flujo pistón se combina con al menos un STR, o en donde el PFR alimenta el STR.

FIGURA 1

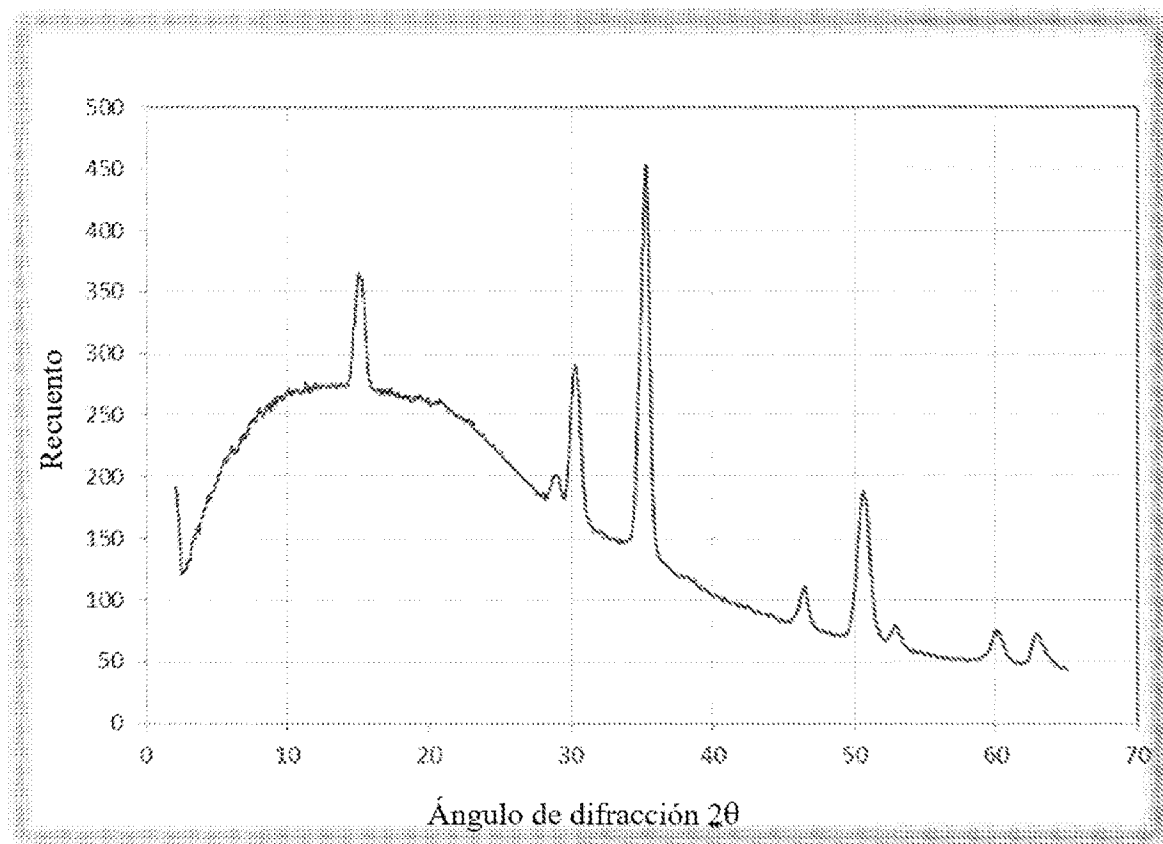


FIGURA 2

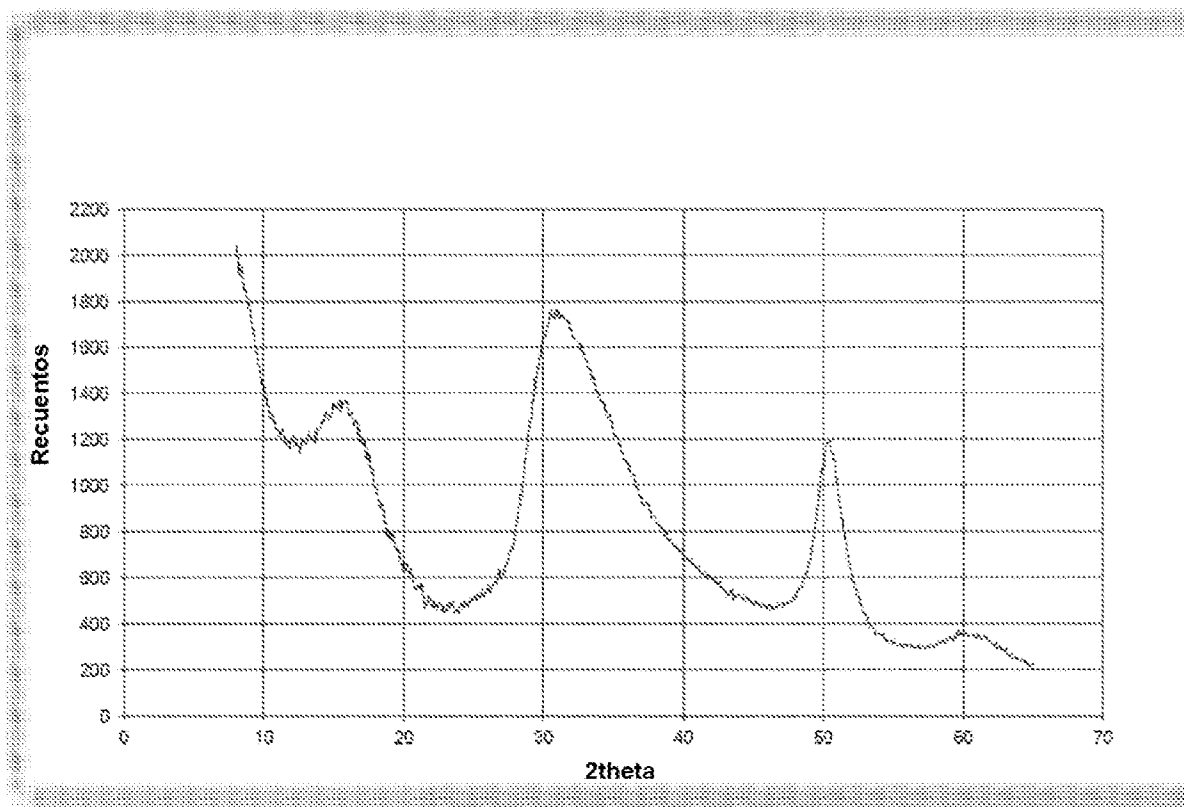


FIGURA 3

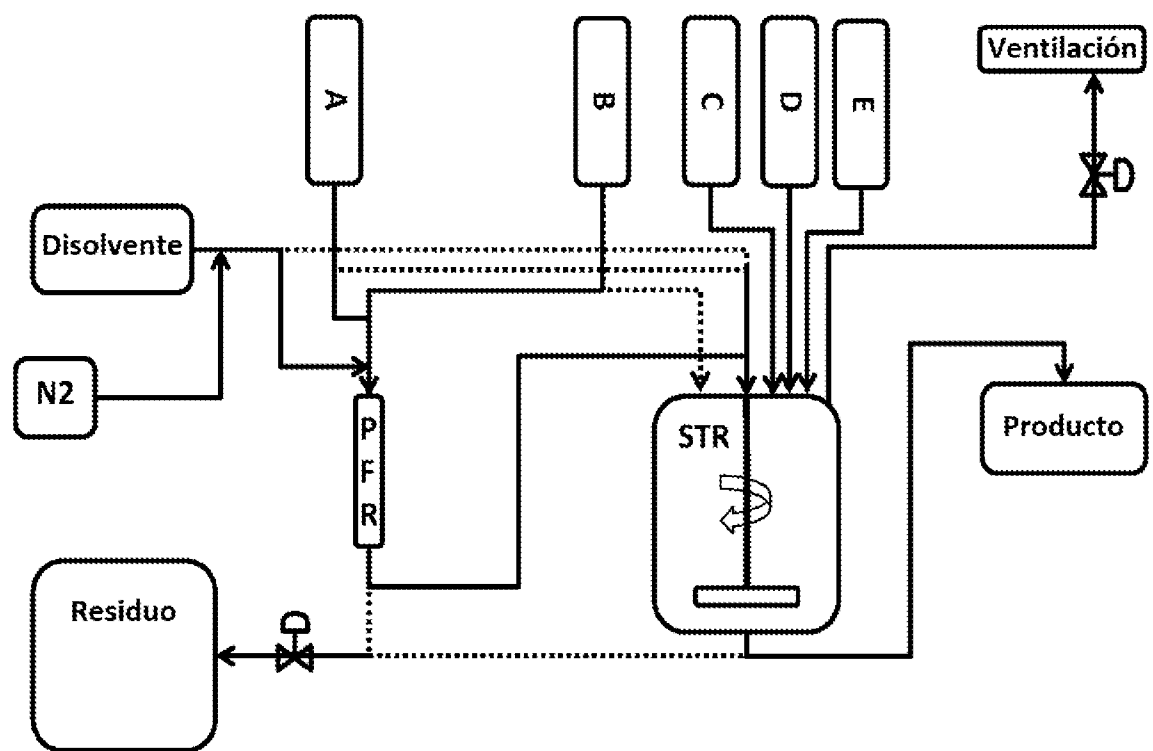


FIGURA 4

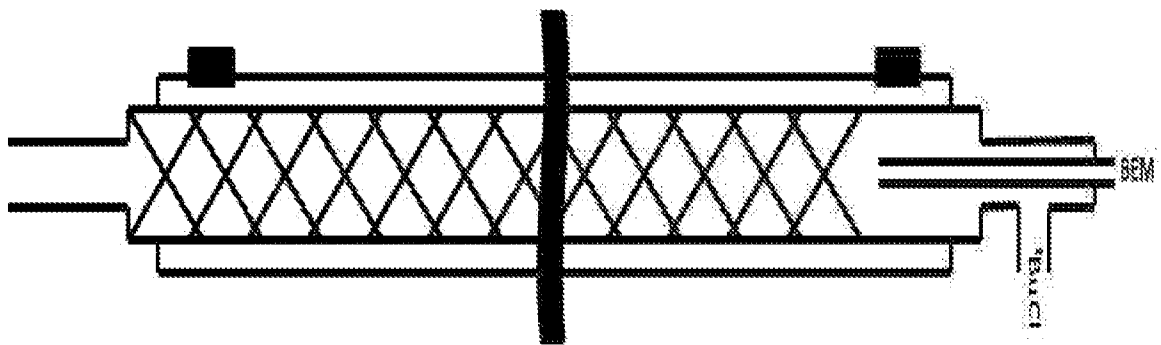


FIGURA 5

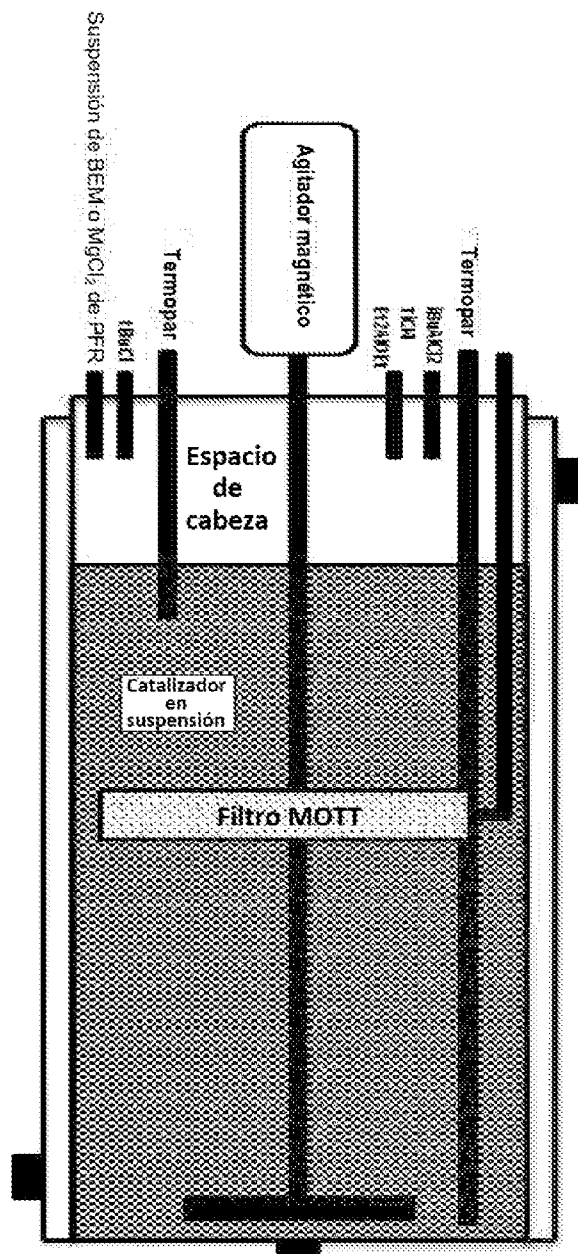


FIGURA 6

