

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 016**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2018** **PCT/US2018/063553**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2019** **WO19112927**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2018** **E 18830557 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023** **EP 3720891**

54 Título: **Sistema catalizador de ziegler-natta activado secado mediante pulverización**

30 Prioridad:

05.12.2017 US 201762594698 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
23.05.2024

73 Titular/es:

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US

72 Inventor/es:

MARIOTT, WESLEY R.;
LESTER, C. DALE y
BORSE, NITIN

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 970 016 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

Sistema catalizador de ziegler-natta activado secado mediante pulverización

5 **Campo**

Catalizador de Ziegler-Natta basado en titanio, poliolefinas, métodos de preparación y uso del mismo y artículos que lo contienen.

10 **Introducción**

Los (pro)catalizadores de Ziegler-Natta pueden basarse en titanio o vanadio. Un procatalizador de Ziegler-Natta típico comprende un complejo de TiCl_3 y MgCl_2 . El MgCl_2 es un sólido dividido que tiene un área superficial elevada y también funciona como un material de soporte.

15 Un sistema procatalizador de Ziegler-Natta típico comprende el procatalizador de Ziegler-Natta y al menos un componente adicional distinto de un agente reductor o activador. Ejemplos del al menos un componente adicional son un modificador orgánico y un material portador.

20 Un sistema catalizador de Ziegler-Natta típico comprende un catalizador de Ziegler-Natta que comprende un producto de reacción de, secuencialmente, una reducción química y una activación química del sistema procatalizador de Ziegler-Natta. Por lo tanto, el sistema catalizador de Ziegler-Natta se realiza poniendo en contacto el sistema procatalizador de Ziegler-Natta con un agente reductor eficaz para reducir químicamente el sistema procatalizador de Ziegler-Natta para preparar un producto de reducción química, y a continuación poner en contacto el producto de la
25 reducción química con un activador para aumentar la actividad catalítica del mismo y preparar el sistema de catalizador de Ziegler-Natta. Los catalizadores de Ziegler-Natta se mencionan en The Influence of Mixed Activators on Ethylene Polymerization and Ethylene/1-Hexene Copolymerization with Silica-Supported Ziegler-Natta Catalyst, de Nichapat Senso, y col.; Molecules, 2010, 15, 9323-9339; y el documento WO 2006/138036 A1 y su miembro de la familia EP1891125; documento WO 2010/125018 A1; y el documento WO 2017/151592 A1, US-A-5.290.745 se refiere a un
30 sistema catalizador del tipo Ziegler-Natta adecuado para producir copolímeros de etileno que tienen un contenido reducido de extraíbles en hexano que comprende (a) un componente de organoaluminio y (b) un componente de tricloruro de titanio que se ha preparado reduciendo tetracloruro de titanio con magnesio metálico.

35 En los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta, el catalizador de Ziegler-Natta puede mejorar las tasas de polimerización de monómero(s) de olefina. El modificador orgánico puede atenuar la actividad o la selectividad catalítica del catalizador de Ziegler-Natta en función de la temperatura de reacción, o puede alterar la composición o reactividad del activador. El material portador define típicamente el tamaño y la forma, y controla el acceso del monómero al catalizador de Ziegler-Natta. La función del material portador puede variar de un sistema catalizador a otro dependiendo de cómo se construye el sistema catalizador, lo que a su vez depende en gran medida de cómo se
40 prepara el sistema catalizador y la composición y características del material portador.

El material portador es un sólido dividido y es diferente en composición a partir de los del haluro de titanio y el material de soporte. El material portador puede ser una alúmina, una arcilla o una sílice. El material portador puede ser poroso, tal como mesoporoso y, por tanto, puede definir superficies exteriores (fuera de los poros) y superficies interiores
45 (dentro de los poros). Los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta que comprenden el catalizador de Ziegler-Natta y el material portador pueden clasificarse según características tales como el tamaño, la forma y la ubicación del catalizador Ziegler-Natta en su interior. A su vez, estas características pueden controlarse según la composición del material portador y el método de preparación del sistema catalizador de Ziegler-Natta.

50 En los sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta soportados, los materiales portadores pueden ser esferas mesoporosas de sílice amorfa sin tratar, en donde las superficies interior y exterior son hidrófilas. Los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta soportados generalmente pueden prepararse mediante un método de concentración que comprende suspender una sílice porosa en una solución de tetrahidrofurano del cloruro de titanio y cloruro de magnesio para formar una mezcla, y luego concentrar la mezcla al vacío para dar un sistema procatalizador de Ziegler-Natta soportado, que puede reducirse y activarse posteriormente. Se cree que el método de concentración da como
55 resultado que el procatalizador de Ziegler-Natta precipite dentro de los poros de la sílice porosa, y después de las etapas de reducción y activación química los poros contienen la mayor parte o todo el catalizador de Ziegler-Natta. Por lo tanto, sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que los poros de la sílice porosa definen en gran medida el tamaño y la forma del catalizador de Ziegler-Natta, y controlan el acceso de los monómeros al mismo en los sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta soportados. Durante las polimerizaciones, el etileno y/o la alfa-olefina pueden entrar en los poros de la sílice porosa para hacer contacto con el catalizador de Ziegler-Natta en el mismo, y el crecimiento del polímero en el mismo puede estar restringido por los diámetros de los mesoporos y el volumen de los poros. Los
60 sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta soportados comercialmente incluyen UCAT™ A, de Univation Technologies, LLC.

65

En los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta secados por pulverización, el material portador puede ser una sílice de pirólisis hidrófoba pretratada, en donde las superficies interior y exterior son hidrófobas. Los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta secados por pulverización pueden prepararse mediante un método de secado por pulverización que comprende suspender una sílice hidrófoba pretratada (tratada previamente con un agente de hidrofobización) en una solución de tetrahidrofurano del procatalizador de Ziegler-Natta para formar una mezcla y secar mediante pulverización la mezcla para dar un sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización, que puede reducirse y activarse posteriormente. Se cree que el método de secado por pulverización da como resultado los poros hidrófobos que contienen relativamente poco o nada del catalizador de Ziegler-Natta, que en su lugar reside en gran medida en las superficies exteriores. Por lo tanto, sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que las superficies exteriores del material portador definen en gran medida el tamaño y la forma del catalizador de Ziegler-Natta, y controlan el acceso del monómero al mismo en los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta secados por pulverización. Durante las polimerizaciones, el etileno y/o la alfa-olefina pueden entrar en contacto con el catalizador de Ziegler-Natta en la superficie exterior de la sílice, un polímero producido sobre el mismo puede crecer en gran medida, sin restricción por la dimensiones de poros. Los sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta secados por pulverización comerciales incluyen UCAT™ J, de Univation Technologies, LLC.

Por lo tanto, el conocimiento sobre los sistemas (pro)catalizadores de Ziegler-Natta soportados no es necesariamente predictivo, o aplicable a los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta secados mediante pulverización, y viceversa.

Resumen

Los inventores proporcionan un sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización, basado en titanio activado, que comprende un catalizador de Ziegler-Natta basado en titanio, un material portador y una cantidad eficaz de una mezcla de activador que comprende trietilaluminio (TEAl) y cloruro de dietilaluminio (DEAC); o un producto de reacción de activación del mismo. El sistema catalizador de la invención puede usarse para mejorar la velocidad de reacción de polimerización de un proceso químico para fabricar una composición de poliolefina. En dicho proceso, la cantidad efectiva puede ser una cantidad de la mezcla de activador suficiente para obtener una distribución de composición de comonómero sustancialmente uniforme (gráfico sustancialmente plano (inclinado suavemente)) de las composiciones de copolímero de etileno/alfa-olefina preparadas con el mismo. Cuando la mezcla activadora se usa en dicha cantidad eficaz, permite de forma impredecible que el sistema catalizador de la invención copolimerice etileno y comonómero de alfa-olefina para producir una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una distribución de composición de comonómero sustancialmente uniforme que la de un copolímero de etileno/alfa-olefina comparativo producido con un sistema catalizador comparativo que es el mismo que el sistema catalizador de la invención, excepto en donde el activador del sistema catalizador comparativo consiste en trietilaluminio (TEAl) y está exento de cloruro de dietilaluminio (DEAC). La distribución de composición de comonómero sustancialmente uniforme de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina de la invención está en el régimen que los inventores reconocen que sería beneficioso para fabricar películas que tengan propiedades mecánicas mejoradas. Alternativa o adicionalmente, la cantidad efectiva puede ser una cantidad de la mezcla activadora suficiente para hacer una composición inventiva de copolímero de etileno/alfa-olefina que tenga una mayor densidad aparente fluidizada (FBD) y/o una mayor densidad aparente sedimentada (SBD) y/o un mayor impacto de dardo (forma de película) en relación con el/los de la composición comparativa de copolímero de etileno/alfa-olefina, hecha con el sistema catalizador comparativo. En algunas realizaciones, la FBD de la invención y/o la SBD de la invención de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina inventiva y/o el impacto de dardo inventivo de una película de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina inventiva es/son independientemente más altos en al menos el 5 %, alternativamente al menos el 10 %; y, en algunas realizaciones, como máximo 20 %, que la FBD y/o la SBD, respectivamente, de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina comparativa y/o el impacto de dardo de una película de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina comparativa, respectivamente. Los inventores proporcionan también un método para preparar el sistema catalizador de la invención y un método para polimerizar (co)monómero(s) de olefina. La polimerización puede realizarse en fase gaseosa o en fase líquida.

Dibujo(s)

La Figura (Fig.) 1 contiene gráficos de líneas de cambios en el porcentaje en peso (% en peso) de contenido de comonómero de composiciones de copolímero de etileno/alfa-olefina en el eje y, frente a los cambios en el LogM (por GPC) de las composiciones de copolímero de etileno/alfa-olefina en el eje x, para cada uno de los ejemplos de la invención (A) y (B) y el ejemplo comparativo (A).

Descripción detallada

Determinadas realizaciones de la invención se describen a continuación como aspectos numerados para facilitar las referencias cruzadas. En la presente memoria, se describen realizaciones adicionales.

Aspecto 1. Un sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización activado que comprende (A*) un catalizador de Ziegler-Natta activado que comprende un complejo activado de TiCl_3 y MgCl_2 , (B) una sílice de pirólisis hidrófoba pretratada (sustancialmente no porosa, de manera alternativa completamente no porosa) y una cantidad eficaz de (C) una mezcla activadora de trietilaluminio (TEAl) y cloruro de dietilaluminio (DEAC) en una relación de

peso/peso TEAl/DEAC de 20:80 a 80:20; o un producto de reacción de activación del mismo. La cantidad eficaz es una cantidad suficiente para obtener la distribución sustancialmente uniforme de la composición de comonomero de las composiciones de copolímero de etileno/alfa-olefina preparadas a partir de lo anterior y para preparar una composición de polietileno, tal como una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina, que tenga una densidad aparente fluidizada más alta y/o una densidad aparente sedimentada más alta en relación con la/las de una composición de polietileno comparativa, tal como una composición comparativa de copolímero de etileno/alfa-olefina, producida con un sistema de catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización comparativo activado con TEAl solo o DEAC solo y preparado con el mismo valor de índice de fluidez (I2) medido mediante el método de ensayo del índice de fluidez y el mismo valor de densidad medido mediante el método de ensayo de densidad, descritos más adelante. La distribución de composición de comonomero (CCD) sustancialmente uniforme (más estrecha) de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede ser una razón significativa para las mejores propiedades físicas de la composición.

Aspecto 2. El sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización activado del aspecto 1, en el que la cantidad eficaz de la mezcla activadora (C) es una relación de peso/peso de TEAl/DEAC de 25:75 a 75:25, alternativamente de 30,0:70,0 a 70,0:30,0, alternativamente de 35:65 a 65:35, alternativamente de 40,0:60,0 a 60,0:40,0, alternativamente de 45:55 a 55:45, alternativamente de 47:53 a 53:47, alternativamente 50:50.

Aspecto 3. Un método para preparar un sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización, comprendiendo el método poner en contacto un sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización químicamente reducido que comprende (A^{red}) un catalizador de Ziegler-Natta químicamente reducido que comprende un complejo de TiCl₃ y MgCl₂ y (B) una sílice de pirólisis hidrófoba pretratada, con la cantidad efectiva de (C) la mezcla activadora, preparando así el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización. El activador puede comprender uno o más compuestos de alquilaluminio tales como una combinación de cloruro de dietilaluminio y trietilaluminio. La reacción de activación puede ejecutarse en una atmósfera de gas inerte y en un disolvente de hidrocarburo saturado y/o aromático, tal como un alcano; una mezcla de dos o más alcanos; un aceite mineral; un benceno sustituido con alquilo tal como tolueno, etilbenceno o xilenos; o una mezcla de dos o más de los mismos. La reacción de activación puede usar la mezcla de reacción preparada en la reacción de reducción del aspecto anterior y puede ejecutarse en el mismo reactor que la reacción de reducción. El sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización resultante se puede alimentar después a un reactor de polimerización, tal como el reactor de polimerización usado en el siguiente método para preparar una composición de polietileno. Alternativamente, la reacción de activación puede ejecutarse en el reactor de polimerización, lo que puede lograrse introduciendo a través de una primera línea de alimentación en el reactor de polimerización una primera alimentación del sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización químicamente reducido y, por separado, introduciendo a través de una segunda línea de alimentación en el reactor de polimerización una segunda alimentación del activador, lo que hace que el sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización se active *in situ* en el reactor de polimerización, en donde la primera y la segunda líneas de alimentación son diferentes e introducen sus respectivas alimentaciones en diferentes puntos de alimentación en el reactor de polimerización. Alternativamente, la reacción de activación puede llevarse a cabo introduciendo en una línea de alimentación conjunta, que entra aguas abajo en el reactor de polimerización, la primera alimentación del sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización y reducido químicamente y la segunda alimentación del activador, que puede iniciar la preparación del sistema catalizador de Ziegler-Natta activado *in situ* secado por pulverización en la línea de alimentación conjunta, y, a continuación, coalimentando la mezcla resultante del sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización y reducido químicamente y el activador, y cualquier sistema catalizador activado de este tipo fabricado en la línea de alimentación conjunta, desde la línea de alimentación conjunta al reactor de polimerización, fabricando así el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización en el reactor de polimerización. El sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización puede secarse retirando el disolvente de hidrocarburo saturado y/o aromático del mismo. Sin pretender imponer ninguna teoría, los inventores creen que las superficies exteriores de la sílice de pirólisis hidrófoba pretratada definen en gran medida la construcción del catalizador de Ziegler-Natta activado (A*) en el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización. El sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización del aspecto 1 o 2 puede ser un producto del método del aspecto 3. La expresión "secado por pulverización" se usa en los aspectos 1 a 3 en el sentido convencional reconocido en la técnica que la construcción del catalizador de Ziegler-Natta activado (A*) en el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización se deriva de los efectos de una etapa previa de secado por pulverización, descrito más adelante. El catalizador de Ziegler-Natta activado (A*) tiene una actividad catalítica y/o productividad del polímero por unidad de peso de catalizador al menos 10 veces mayor que el catalizador de Ziegler-Natta químicamente reducido (A^{red}).

Aspecto 4. Un método para preparar una composición de polietileno, comprendiendo el método poner en contacto etileno (monómero) y opcionalmente cero, uno o más (comonomero(s)) de alfa-olefina (C₃-C₂₀) con el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización del aspecto 1 o 2 para dar una composición de polietileno que comprende un homopolímero de polietileno o una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina (C₃-C₂₀), respectivamente, y el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización, o un subproducto del mismo. El homopolímero de polietileno contiene unidades constituyentes que se derivan de etileno. El etileno/copolímero de alfa-olefina (C₃-C₂₀) contiene unidades constituyentes monoméricas que se derivan de etileno, y unidades constituyentes comonomeros que se derivan de uno o más comonomero(s) de alfa-olefina (C₃-C₂₀), respectivamente. Las unidades constituyentes comonoméricas derivadas de alfa-olefinas (C₃-C₂₀), pueden derivarse

de 1-buteno; alternatively 1-hexeno; alternatively 1-octeno; alternatively, una combinación de cualesquiera dos de los mismos.

Aspecto 5. El método del aspecto 4 que comprende una polimerización en fase gaseosa en presencia de gas hidrógeno molecular (H_2) y, opcionalmente, un agente de condensación inducido (ICA) en uno, dos o más reactores de polimerización en fase gaseosa en condiciones de (co)polimerización, preparando así la composición de polietileno; en donde las condiciones de (co)polimerización comprenden una temperatura de reacción de 80 grados ($^{\circ}$) a 110 $^{\circ}$ Celsius ($^{\circ}$ C); una relación molar del gas hidrógeno molecular al etileno (relación molar H_2/C_2) de 0,001 a 0,050; y una relación molar del comonomero al etileno (relación molar de comonomero/ C_2) de 0,005 a 0,10.

Aspecto 6. El método de los aspectos 4 o 5 que comprende copolimerizar etileno y uno o más (comonomero(s)) de alfa-olefina (C_3 - C_{20}), para obtener la composición del copolímero de etileno/alfa-olefina (C_3 - C_{20}).

Aspecto 7 (no según la invención). Una composición de polietileno preparada mediante el método de los aspectos 4, 5 o 6.

Aspecto 8 (no según la invención). Un artículo fabricado que comprende una forma conformada de la composición de polietileno del aspecto 7. El artículo fabricado puede seleccionarse de: recubrimientos, películas, láminas, artículos extruidos y artículos moldeados por inyección. El artículo fabricado puede ser una capa de recubrimiento (p. ej., de un artículo recubierto), tubería, película (p. ej., película soplada), película agrícola, envasado de alimentos, bolsas de prendas de vestir, bolsas de comestibles, sacos para cargas pesadas, láminas industriales, envoltorios para palés y retráctiles, bolsas, cubos, recipientes para congelados, tapas y juguetes.

Aspecto 9. El método del aspecto 3 que comprende además una etapa preliminar que hace que el sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización esté químicamente reducido, comprendiendo el método poner en contacto un sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización con un agente reductor eficaz para reducir químicamente un complejo de $TiCl_3$ y $MgCl_2$, proporcionando por tanto el sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización químicamente reducido; en donde el sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización comprende un producto secado por pulverización de una suspensión de (A^+) un sistema procatalizador de Ziegler-Natta que consiste esencialmente en un complejo de $TiCl_3$ y $MgCl_2$ y (B) una sílice de pirólisis hidrófoba pretratada, y opcionalmente tetrahidrofurano. En algunos aspectos, el complejo de titanio está hecho de $TiCl_4$ y metal Mg (Mg^0). En algunos aspectos, el complejo de titanio está hecho de $TiCl_4$ y metal Mg y la suspensión de constituyentes (A^+) y (B) se prepara mediante un primer proceso que comprende calentar a una primera temperatura y durante un primer período de tiempo $TiCl_4$ y metal de Mg en tetrahidrofurano anhidro para dar una primera solución del complejo de $TiCl_3$ y $MgCl_2$ en el tetrahidrofurano anhidro, añadir $MgCl_2$ sólido finamente dividido a la primera solución para dar la suspensión de $MgCl_2$ en la solución del complejo de $TiCl_3$ y tetrahidrofurano anhidro, calentar a una segunda temperatura y durante un segundo período de tiempo la suspensión hasta que el $MgCl_2$ sólido finamente dividido se disuelve para dar una segunda solución del complejo de $TiCl_3$ y $MgCl_2$ y $MgCl_2$ añadido en el tetrahidrofurano anhidro, y añadir la sílice de pirólisis previamente tratada hidrófoba (B) a la segunda solución a una tercera temperatura para dar la suspensión de constituyentes (A^+) y (B). En otros aspectos, el complejo de titanio se prepara a partir de $TiCl_3.AA$ y $MgCl_2$. El " $TiCl_3.AA$ " significa una mezcla de una relación molar 3:1 de $TiCl_3/AlCl_3$, que puede obtenerse de un proveedor comercial o puede prepararse mediante una reacción de 3 equivalentes molares de $TiCl_4$ con un equivalente molar de metal de aluminio (Al) (Al^0), que actúa como un agente reductor. En otros aspectos, el complejo de titanio se prepara a partir de $TiCl_3.AA$ y $MgCl_2$ y la suspensión de constituyentes (A^+) y (B) se prepara mediante un segundo proceso que comprende calentar a una primera temperatura y durante un segundo período de tiempo $MgCl_2$ sólido finamente dividido en el modificador de tetrahidrofurano anhidro para dar una tercera solución del $MgCl_2$ en el tetrahidrofurano anhidro, añadir $TiCl_3.AA$ a la tercera solución a una tercera temperatura y mezclar durante un primer período de tiempo para dar una cuarta solución de un complejo de $TiCl_3.AA$ y $MgCl_2$ y $MgCl_2$ adicional en el tetrahidrofurano anhidro, y añadir la sílice de pirólisis previamente tratada hidrófoba (B) a la cuarta solución a una tercera temperatura para dar la suspensión de constituyentes (A^+) y (B). La suspensión preparada mediante el primer o segundo proceso puede mezclarse durante un tercer período de tiempo antes de secarse mediante pulverización para dar el sistema procatalizador de Ziegler-Natta modificado secado por pulverización. Las condiciones adecuadas de secado por pulverización se describen más adelante en los Ejemplos. La primera y segunda temperaturas pueden ser de manera independiente de 30 grados Celsius ($^{\circ}$ C) al punto de ebullición del constituyente (C), alternatively de 50 $^{\circ}$ a 65 $^{\circ}$ C, alternatively de 58 $^{\circ}$ a 62 $^{\circ}$ C, alternatively 60 $^{\circ}$ C. El primer período de tiempo puede ser de 10 a 120 minutos, alternatively de 45 a 90 minutos, alternatively de 50 a 70 minutos, alternatively 60 minutos. El segundo período de tiempo puede ser de 1 a 48 horas, alternatively de 3 a 30 horas, alternatively de 4 a 12 horas, alternatively 5 horas. La tercera temperatura puede ser de 30 $^{\circ}$ a 55 $^{\circ}$ C, alternatively de 35 $^{\circ}$ a 50 $^{\circ}$ C, alternatively de 35 $^{\circ}$ a 45 $^{\circ}$ C, alternatively de 40 $^{\circ}$ a 45 $^{\circ}$ C. El tercer período de tiempo puede ser de 5 a 60 minutos, alternatively de 10 a 45 minutos, alternatively de 20 a 40 minutos, alternatively 30 minutos. En el primer proceso, las cantidades medidas del $TiCl_4$ y el metal de Mg se pueden añadir a una cantidad medida del tetrahidrofurano anhidro en un recipiente. Para mejorar el rendimiento del catalizador de Ziegler-Natta activado en última instancia (A^+), que comprende un complejo de $TiCl_3$ y $MgCl_2$ (véase a continuación), en el primer proceso la adición de $TiCl_4$ y metal Mg y el calentamiento posterior a la primera temperatura para formar la primera solución se realizan antes de que se añada el $MgCl_2$ sólido finamente dividido al tetrahidrofurano anhidro. Si, en una variante del primer proceso, el $MgCl_2$ sólido finamente dividido se añade al modificador de tetrahidrofurano anhidro antes de que

se añadan el TiCl_4 y el metal de Mg al tetrahidrofurano anhidro, el rendimiento del catalizador de Ziegler-Natta activado en última instancia (A^*) que comprende un complejo de TiCl_3 y MgCl_2 (véase a continuación) puede no mejorarse. El material portador del sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización consiste esencialmente o consiste alternativamente en, la sílice de pirólisis hidrófoba pretratada (B), lo que significa que contiene del 0 al 5 por ciento en peso (% en peso), alternativamente del 0 al 0,9 % en peso, alternativamente del 0 al 0,09 % en peso, alternativamente el 0 % en peso de sílice porosa. Sin pretender imponer ninguna teoría, los inventores creen que las superficies exteriores de la sílice de pirólisis hidrófoba pretratada definen en gran medida la construcción del sistema procatalizador de Ziegler-Natta (A) en el sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización. El agente reductor puede comprender trihexilaluminio, cloruro de dietilaluminio o, típicamente, una combinación de trihexilaluminio y cloruro de dietilaluminio. La reacción de reducción puede ejecutarse en una atmósfera de gas inerte y en un disolvente de hidrocarburo saturado y/o aromático, tal como un alcano; una mezcla de dos o más alcanos; un aceite mineral; un benceno sustituido con alquilo tal como tolueno, etilbenceno o xilenos; o una mezcla de dos o más de los mismos. El disolvente de hidrocarburo saturado y/o aromático usado en la reacción de activación puede ser igual o diferente al disolvente de hidrocarburo saturado y/o aromático usado en la reacción de reducción. El sistema catalizador de Ziegler-Natta químicamente reducido secado por pulverización puede secarse retirando el disolvente de hidrocarburo saturado y/o aromático del mismo. Sin pretender imponer ninguna teoría, los inventores creen que las superficies exteriores de la sílice de pirólisis hidrófoba pretratada definen en gran medida la construcción del catalizador de Ziegler-Natta (A^{red}) químicamente reducido en el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización. La expresión “secado por pulverización” se usa en estos aspectos en el sentido convencional reconocido en la técnica que la construcción del sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización se deriva de los efectos de una etapa previa de secado por pulverización.

Aspecto 10. El método del aspecto 9 que comprende además una etapa preliminar de preparación del sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización, comprendiendo el método secar mediante pulverización una mezcla de la sílice de pirólisis hidrófoba pretratada (B) y una solución del procatalizador de Ziegler-Natta (A^+) y opcionalmente tetrahidrofurano para proporcionar el sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización. El sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización del aspecto 8 o 9 no se ha puesto aún en contacto con un agente reductor eficaz para reducir químicamente un complejo de TiCl_3 y MgCl_2 . El material portador del sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización consiste esencialmente o consiste alternativamente en la sílice de pirólisis hidrófoba pretratada (B), lo que significa que contiene del 0 al 5 por ciento en peso (% en peso), alternativamente del 0 al 0,9 % en peso, alternativamente del 0 al 0,09 % en peso, alternativamente el 0 % en peso de sílice porosa. Sin pretender imponer ninguna teoría, los inventores creen que las superficies exteriores de la sílice de pirólisis hidrófoba pretratada definen en gran medida la construcción del sistema procatalizador de Ziegler-Natta (A) en el sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización.

Aspecto 11. El método del aspecto 9 o 10, descrito adicionalmente mediante una cualquiera de las limitaciones (i) a (vi): (i) el cloruro de titanio es TiCl_3 ; (ii) el cloruro de titanio es TiCl_4 ; (iii) el cloruro de titanio es una combinación de TiCl_3 y TiCl_4 ; (iv) la sílice de pirólisis hidrófoba pretratada (B) es un producto del pretratamiento de una sílice de pirólisis sin tratar con un agente hidrófobo basado en silicio; (v) la sílice de pirólisis hidrófoba pretratada es un producto del pretratamiento de una sílice de pirólisis sin tratar con un agente de hidrofobización a base de silicio, seleccionado de cloruro de trimetilsililo, dimetildiclorosilano, un fluido de polidimetilsiloxano, hexametildisilazano, un octiltrialcoxisilano (p. ej., octiltrimetoxisilano), y una combinación de dos o más de los mismos; (vi) tanto (ii) como (v). Ejemplos de la sílice de pirólisis hidrófoba tratada son las sílices pirógenas hidrófobas CAB-O-SIL, disponibles de la Cabot Corporation, Alpharetta, Georgia, EE. UU.

El sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización; el sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización, químicamente reducido; y el sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización puede denominarse en conjunto como sistemas (pro)catalizadores de Ziegler-Natta secados por pulverización. El sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización; el sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización, químicamente reducido; y el sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización puede caracterizarse independientemente mediante cualquiera de las limitaciones (i) a (x): (i) una carga de átomos de Mg del 2,0 al 10,0 % en peso, alternativamente del 6,0 al 8,5 % en peso, alternativamente del 6,5 al 8,0 % en peso, en base al peso total del sistema ad rem; (ii) una concentración de átomos de Mg de 0,82 a 4,11 milimoles de átomo de Mg por gramo del sistema ad rem (mmol/g), alternativamente de 2,0 a 4,0 mmol/g, alternativamente de 2,47 a 3,50 mmol/g, alternativamente de 2,67 a 3,29 mmol/g; (iii) una carga de átomo de Ti del 0,5 al 5,0 % en peso, alternativamente del 1,0 al 4,0 % en peso, alternativamente del 1,5 al 3,5 % en peso, en base al peso total del sistema ad rem; (iv) una concentración de átomos de Ti de 0,10 a 1,04 milimoles de átomo de Ti por gramo del sistema ad rem (mmol/g), alternativamente de 0,21 a 0,84 mmol/g, alternativamente de 0,25 a 0,80 mmol/g, alternativamente de 0,31 a 0,73 mmol/g; (v) una relación molar de átomo de Mg a Ti de 0,79 a 39,4, alternativamente de 2,95 a 16,7, alternativamente de 3,0 a 15, alternativamente de 3,66 a 10,5; (vi) una carga del modificador de tetrahidrofurano/etanol de 15 a 45 % en peso, alternativamente de 18 a 39 % en peso, alternativamente de 20,0 a 35,0 % en peso; (vii) tanto (i) como (ii); (viii) tanto (i) como (iii); (ix) tanto (i) como (iv); (x) tanto (i) como (v); (xi) tanto (i) como (vi); (xii) tanto (i) como (viii); (xiii) tanto (i) como (viiv); (xiv) tanto (i) como (viv); (xv) tanto (ii) como (vi); (xvi) tanto (iii) como (iv); (xvii) tanto (iii) como (v); (xviii) tanto (iii) como (vi); (xix) tanto (iv) como (v); (xx) tanto (iv) como (vi); (xxix) tanto (v) como (vi); (xxxix) tanto (vii) como uno cualquiera de (viii) a (xxxix); (xxxi) tanto (viii) como uno cualquiera de (ix) a (xxxix); (xxiv) tanto (ix) como uno cualquiera de (x) a (xxxix); (xxv) tanto (x) como uno cualquiera de (xi) a (xxxix);

(xxvi) tanto (xi) como uno cualquiera de (xii) a (xxxi); (xxvii) tanto (xii) como uno cualquiera de (xiii) a (xxxi); (xxviii) tanto (xiii) como uno cualquiera de (xiv) a (xxxi); (xxix) tanto (xiv) como uno cualquiera de (xv) a (xxxi); (xxx) tanto (xv) como uno cualquiera de (xvi) a (xxxi); (xxxi) tanto (xvi) como uno cualquiera de (xvii) a (xxxi); (xxxii) tanto (xvii) como uno cualquiera de (xviii) a (xxxi); (xxxiii) tanto (xviii) como uno cualquiera de (xix) a (xxxi); (xxxiv) tanto (xix) como uno cualquiera de (xx) y (xxxi); (xxxv) tanto (xx) como (xxxi).

El sistema catalizador de la invención tiene una composición mejorada y, opcionalmente, una construcción mejorada. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la composición mejorada y, opcionalmente, la construcción mejorada pueden ser una razón para la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina de la invención que tiene una distribución de composición de comonomero sustancialmente uniforme (gráfico aplanado). Se cree que la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede tener al menos una propiedad mejorada adicional. En algunas realizaciones, el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización de la invención (p. ej., el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización de la invención del Ejemplo de la invención 1 descrito más adelante) y la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina de la invención (p. ej., una composición de copolímero de etileno/1-buteno de la invención del Ejemplo de la invención (A) descrito más adelante) hecho con el mismo según el método de polimerización de la invención se caracteriza por al menos uno de los siguientes valores de propiedad normalizados con respecto a una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina comparativa correspondiente (p. ej., un copolímero de etileno/1-buteno comparativo del Ejemplo comparativo (A) descrito más adelante), que se prepara con un sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización UCAT™ J comercial comparativo del Ejemplo comparativo 1 descrito más adelante según un mismo método de polimerización: (i) un desgarrador MD de Elmendorf normalizado de al menos 110, alternativamente de al menos 111; (ii) un desgarrador CD de Elmendorf normalizado de al menos 120, alternativamente al menos 121; (iii) un módulo de secado MD al 2 % normalizado de al menos 104; (iv) un módulo de secado CD al 2 % normalizado de al menos 110, alternativamente al menos 111; (v) un impacto de dardo normalizado de al menos 105; (vi) un brillo normalizado (45°) de al menos 110, alternativamente al menos 120, alternativamente al menos 130, alternativamente al menos 135; (vii) una turbidez óptica normalizada de como máximo 90, alternativamente como máximo 80, alternativamente como máximo 75; (viii) una transparencia normalizada de al menos 110, alternativamente al menos 115; (ix) al menos dos de (i) a (viii); y (x) cada uno de (i) a (viii). Las mejoras impredecibles anteriores se ilustran en la Tabla 3 más adelante.

Manteniendo igual el resto de las demás, el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización de la invención (sistema catalizador de la invención) puede usarse en el método de polimerización de la invención para preparar una composición de polietileno tal como una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene de forma impredecible una densidad aparente fluidizada mayor y/o una densidad aparente sedimentada más alta que una composición comparativa fabricada con un sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización comparativo que se ha activado con un activador que consiste en trietilaluminio (es decir, que carece de cloruro de dietilaluminio). La densidad aparente fluidizada más alta (FBD) es beneficiosa para el rendimiento del método de polimerización en un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado (FB-GPP) configurado con la placa del distribuidor para suprimir la pérdida de partículas finas del lecho fluidizado, ya que una menor cantidad de partículas de polímero puede arrastrarse y obstruir la placa distribuidora. Una FBD más alta permite también que las reacciones de polimerización utilicen pesos de lecho de resina más elevados y, por tanto, proporcionen un mayor rendimiento espacio-tiempo (STY, o densidad aparente fluidizada por tiempo de residencia del polímero) y mayores índices de producción. Una densidad aparente sedimentada más alta (SBD) es beneficiosa para el almacenamiento, el transporte y el uso de la composición de polietileno porque se requiere menos volumen para ello, y por lo tanto se pueden conseguir mayores tasas de rendimiento de fabricación, tales como en operaciones de pelletización, en un equipo dimensionado determinado tal como un extrusor o granulador.

Las realizaciones de la composición de polietileno de la invención, tal como la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina de la invención, que tiene una distribución de la composición de comonomeros sustancialmente uniforme, son especialmente beneficiosas en la fabricación de películas de las mismas con las películas así producidas, se espera que tengan propiedades mecánicas mejoradas en virtud de la distribución de composición de comonomero sustancialmente uniforme.

Definiciones

Composición: una composición química. Disposición, tipo y relación de átomos en moléculas, y tipo y cantidades relativas de moléculas en una sustancia o material.

Compuesto: una molécula o colección de moléculas.

Concentración: un método para aumentar lentamente la masa o cantidad molar del/de los constituyente/s químico/s menos volátil/es por unidad de volumen de una mezcla continua que comprende componente/s químicos más volátil/es y menos volátil/es. El método elimina gradualmente más del/de los constituyente/s químicos más volátiles que los constituyentes menos volátil/es de la mezcla continua, para dar un concentrado que tenga una mayor cantidad de masa o molar de los constituyente/s químico/s menos volátil/es por unidad de volumen que la que diera la mezcla continua. El concentrado puede ser un sólido precipitado.

Distribución de la composición de comonómeros o CCD: un gráfico de líneas de un cambio en el porcentaje en peso (% en peso) o el porcentaje en moles (% en moles) de contenido de comonómero de una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina en el eje y frente al cambio en LogM (mediante GPC) de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina en el eje x.

Distribución de la composición de comonómeros, sustancialmente uniforme: que tiene una línea plana (CCD uniforme) o inclinada suavemente hacia arriba o hacia abajo (CCD sustancialmente uniforme) en un gráfico del porcentaje en peso (% en peso) o porcentaje en moles (% en moles) de contenido de comonómero de una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina en el eje y frente al cambio en LogM (por GPC) de la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina en el eje x. Un gráfico de línea completamente plano tiene pendiente o gradiente, m , igual a 0 ($m=0$). Una línea que va más hacia arriba a medida que pasa de izquierda a derecha tiene una pendiente $m > 0$. Una línea que va más hacia abajo a medida que pasa de izquierda a derecha tiene una pendiente $m < 0$. Se espera que la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene el CCD sustancialmente uniforme tenga propiedades mecánicas y/u ópticas mejoradas respecto a una composición de copolímero de etileno/alfa-olefina comparativa que tenga un CCD normal o convencional.

Índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI). El valor CDBI representa el porcentaje en peso de las moléculas de copolímero de etileno/alfa-olefina que tienen un contenido de comonómero dentro del 50 % de la mediana del contenido molar de comonómero total. Un valor del CDBI relativamente alto indica que la mayoría de las moléculas de copolímero tienen un contenido de comonómero que está dentro del 50 % del contenido de comonómero medio, lo que indica además que los polímeros del copolímero son relativamente uniformes en el contenido de comonómero. El valor del CDBI de un homopolímero de polietileno lineal, que no contiene comonómero, se define como el 100 %. Se conocen en la técnica los métodos para calcular los valores de CDBI de los copolímeros, tal como en el documento WO 93/03093. Cuando un valor del CDBI para un primer copolímero es mayor que el de un segundo copolímero, el valor del CDBI más alto indica que la distribución de comonómeros del primer copolímero es más controlada o limitada que la distribución de comonómeros del segundo copolímero. Un valor del CDBI de un copolímero se calcula fácilmente mediante datos obtenidos a partir de técnicas conocidas en la técnica, tales como, por ejemplo, TREF (fraccionamiento de elución por aumento de temperatura) como se describe, por ejemplo, en el documento US 5.008.204 o en Wild y col., J. Poly. Sci. Polv. Phys. Ed., vol. 20, pág. 441 (1982).

Que consiste esencialmente en, consiste/n esencialmente en, y similares. Expresiones parcialmente cerradas que excluyen cualquier cosa que afecte a las características básicas y novedosas de lo que describen, pero que, de otro modo, permiten cualquier otra cosa.

Que consiste en y consiste en. Expresiones cerradas que excluyen cualquier cosa que no se describa específicamente por la limitación que modifica. En algunos aspectos, cualquier, alternativamente cada, expresión “que consiste esencialmente de” o “consiste esencialmente de”, puede reemplazarse por la expresión “que consiste de” o “consiste de”, respectivamente.

(Co)polimerización: polimerizar un monómero o copolimerizar un monómero y al menos un comonómero.

$dWf/d\log M$ (según GPC): GPC es la cromatografía de permeación en gel, dWf es la variación en la fracción en peso, $d\log M$ también se denomina $d\log(MW)$ y es la variación en el logaritmo del peso molecular.

Seco. Anhidro. Un contenido de humedad de 0 a menos de 5 partes por millón según las partes totales en peso. Los materiales introducidos al reactor o reactores durante una reacción de polimerización están secos.

Cantidad eficaz: una cantidad suficiente para lograr un resultado beneficioso previsto y apreciable.

Alimentaciones. Cuantificación de reactivos y/o reactivos que se añaden o “se introducen” en un reactor. En la operación de polimerización continua, cada alimentación puede ser independientemente continua o intermitente. Las cantidades o “alimentaciones” pueden medirse, p. ej., por dosificación, para controlar en un momento dado las cantidades y las cantidades relativas de los diversos reactivos y reactivos en el reactor.

Película: las propiedades de la película reivindicada se miden en películas monocapa de 25 micras de espesor.

Sílice de pirólisis, hidrófoba pretratada: un producto de la reacción de poner en contacto una sílice de pirólisis sin tratar con un agente hidrofobizante, para que reaccione con los grupos hidroxilo superficiales de la sílice de pirólisis sin tratar, modificando de esta manera la química superficial de la sílice de pirólisis para dar una sílice de pirólisis hidrófoba pretratada. El agente de hidrofobización puede ser a base de silicio.

Sílice de pirólisis sin tratar: sílice de pirólisis producida en una llama. Consiste en polvo de sílice amorfa elaborado fusionando gotas microscópicas en partículas secundarias tridimensionales ramificadas, en forma de cadena, que se aglomeran en partículas terciarias. No es cuarzo.

Agente hidrofobizante: compuesto orgánico u organosilícico que forma un producto de reacción estable con los grupos hidroxilos superficiales de la sílice pirógena.

Agente de condensación inducida (ICA): Un líquido inerte útil para enfriar materiales en reactores de polimerización en fase gaseosa (p. ej., un reactor de lecho fluidizado).

Inerte: Generalmente, no es reactivo (apreciable) o no interfiere (apreciablemente) en la reacción de polimerización de la invención. El término "inerte", como se aplica al gas de purga o a la alimentación de etileno, significa un contenido de oxígeno molecular (O_2) de 0 a menos de 5 partes por millón a base de partes totales en peso del gas de purga o de la alimentación de etileno.

LogM se denomina también Log(MW) y es el logaritmo del peso molecular Mesoporoso: que tiene un diámetro de poro promedio de 2 a 50 nanómetros (nm).

Microporo: que tiene un diámetro de poro promedio de menos de 2 nm.

Modificador: una composición que altera la reactividad, la estabilidad, o ambas, de una sustancia sobre la que actúa la composición.

Polietileno: Una macromolécula, o colección de macromoléculas, compuesta por unidades constitucionales, en donde del 50 al 100 % en moles, alternativamente del 70 al 100 % en moles, alternativamente del 80 al 100 % en moles, alternativamente del 90 al 100 % en moles, alternativamente del 95 al 100 % en moles, alternativamente cualquiera de los intervalos anteriores en donde el punto final superior sea menor del 100 % en moles, de tales unidades constitucionales se derivan de monómero de etileno; y, en aspectos en los que hay menos del 100 % en moles de unidades constitucionales etilénicas, las unidades constitucionales restantes son unidades comonoméricas derivadas de al menos una alfa-olefina (C_3 - C_{20}); o colección de dichas macromoléculas.

(Pro)catalizador: un procatalizador, un catalizador, o una combinación de procatalizador y catalizador.

Cuarzo: una forma cristalina no porosa no tratada de dióxido de silicio. Material particulado o en masa.

Sílice. Una forma particulada de dióxido de silicio que puede ser amorfa. Cristalino, o similar a gel. Incluye cuarzo fundido, sílice pirogénica, gel de sílice y aerogel de sílice.

Secado por pulverización: formar rápidamente un sólido particulado que comprende componentes químicos menos volátiles, mediante la aspiración, a través de un nebulizador, de una mezcla a granel de los componentes químicos menos volátiles y los componentes químicos más volátiles, utilizando un gas caliente. El tamaño de la partícula y la forma del sólido particulado formados por secado por pulverización, pueden ser diferentes a los de un sólido precipitado.

Sistema: una disposición interrelacionada de diferentes constituyentes químicos para formar un conjunto funcional.

Transporte: desplazamiento de un lugar a otro. Incluye de reactor a reactor, tanque a reactor, reactor a tanque, y planta de elaboración a instalación de almacenamiento, y viceversa.

(Pro)catalizadores de Ziegler-Natta y sistemas (pro)catalizadores de Ziegler-Natta. Véase la Introducción para descripciones generales. Generalmente, todas estas formas pertenecen a la clase heterogénea de (pro)catalizadores y sistemas de Ziegler-Natta, porque constituyen una fase sólida en una reacción de polimerización de olefinas en fase gaseosa o líquida.

Materiales

Activador. El activador puede comprender un compuesto de aluminio que contiene alquilo (C_1 - C_4). El compuesto de aluminio que contiene alquilo (C_1 - C_4) puede contener independientemente 1, 2 o 3 grupos alquilo (C_1 - C_4), y 2, 1 o 0 grupos seleccionados cada uno independientemente de átomo de cloruro y alcóxido (C_1 - C_4). Cada alquilo (C_1 - C_4) puede ser independientemente metilo; etilo; propilo; 1-metiletilo; butilo; 1-metilpropilo; 2-metilpropilo; o 1,1-dimetiletilo. Cada alcóxido (C_1 - C_4) puede ser independientemente metóxido; etóxido; propóxido; 1-metiletóxido; butóxido; 1-metilpropóxido; 2-metilpropóxido; o 1,1-dimetiletóxido. El compuesto de aluminio que contiene alquilo (C_1 - C_4) puede ser trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio (TIBA), cloruro de dietilaluminio (DEAC), etóxido de dietilaluminio (DEAE), dicloruro de etilaluminio (EADC), o una combinación o una mezcla de dos o más de los mismos. El activador puede ser trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio (TIBA), cloruro de dietilaluminio (DEAC), etóxido de dietilaluminio (DEAE), o dicloruro de etilaluminio (EADC).

Alfa-olefina (C_3 - C_{20}). Un compuesto de la fórmula (I): $H_2C = C(H)-R$ (I), en donde R es un grupo alquilo (C_1 - C_{18}) de cadena lineal. El grupo alquilo (C_1 - C_{18}) es un hidrocarburo saturado monovalente no sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos de R son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo,

undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo. En realizaciones adicionales, la alfa-olefina (C_3 - C_{20}) es 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno; alternativamente, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno; alternativamente, 1-buteno o 1-hexeno; alternativamente, 1-buteno o 1-octeno; alternativamente, 1-hexeno o 1-octeno; alternativamente 1-buteno; alternativamente 1-hexeno; alternativamente 1-octeno; alternativamente, una combinación de dos cualesquiera de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Material portador. Antes del tratamiento con el agente de hidrofobización, el material portador es sílice sin tratar, y tiene un área superficial variable y un tamaño de partícula promedio. En algunas realizaciones, el área superficial es de 50 a 150 metros cuadrados por gramo (m^2/g). El tamaño medio de partícula puede ser inferior a 1 micra (μm). Cada una de las propiedades anteriores se mide utilizando técnicas convencionales conocidas en la técnica. La sílice sin tratar puede ser sílice amorfa (no es cuarzo), alternativamente una sílice amorfa, alternativamente una sílice de pirólisis. Dichas sílices están disponibles comercialmente de varias fuentes. La sílice puede estar en forma de partículas esféricas, que se obtienen mediante un proceso de secado por pulverización. La sílice sin tratar puede calcinarse (es decir, deshidratarse) o no calcinarse antes del tratamiento con el agente de hidrofobización.

Etileno: un compuesto de fórmula $H_2C=CH_2$.

Agente de revestimiento, a base de silicio: un compuesto organosilícico que forma un producto de reacción estable con grupos hidroxilos superficiales de una sílice pirogénica. El compuesto de organosilicio puede ser un compuesto de polidiorganosiloxano o un monómero de organosilicio, que contiene grupos salientes unidos por silicio (p. ej., Si-halógeno, Si-acetoxi, Si-oximo ($Si-ON=C<$), Si-alcoxi, o grupos Si-amino) que reaccionan con grupos hidroxilo superficiales de sílice pirogénica sin tratar, para formar enlaces Si-O-Si, con pérdida de molécula de agua como subproducto. El compuesto de polidiorganosiloxano, tal como un polidimetilsiloxano, contiene grupos de Si-O-Si de cadena principal, en donde el átomo de oxígeno puede formar un enlace de hidrógeno estable a un grupo hidroxilo de superficie de sílice pirogénica. El agente de hidrofobización a base de silicio puede ser cloruro de trimetilsililo, dimetildiclorosilano, un fluido de polidimetilsiloxano, hexametildisilazano, un octiltrialcoxisilano (p. ej., octiltrimetoxisilano), y una combinación de dos o más de los mismos.

Agente de condensación inducido o ICA. En algunos aspectos, el ICA es un alcano (C_5 - C_{20}), alternativamente un alcano (C_{11} - C_{20}), alternativamente un alcano (C_5 - C_{10}). En algunos aspectos, el ICA es un alcano (C_5 - C_{10}). En algunos aspectos, el alcano (C_5 - C_{10}) es un pentano, p. ej., pentano normal o isopentano; un hexano; un heptano; un octano; un nonano; un decano; o una combinación de dos o más de los mismos. En algunos aspectos, el ICA es isopentano (es decir, 2-metilbutano). El método de polimerización de la invención, que utiliza el ICA, puede denominarse, en la presente memoria, como una operación de modo de condensación inerte (ICMO). Concentración en fase gaseosa, medida utilizando cromatografía de gases, calibrando el porcentaje del área del pico al porcentaje en moles (% en moles), con un patrón de mezcla de gases de concentraciones conocidas de componentes ad rem en fase gaseosa. La concentración puede ser del 1 al 10 % en moles, alternativamente del 3 al 8 % en moles. La utilización de ICA es opcional. En algunos aspectos, incluidos algunos de los ejemplos inventivos descritos más adelante, se utiliza un ICA. Por ejemplo, en aspectos del método de elaboración de una mezcla de ICA y catalizador, pueden introducirse en un reactor de polimerización. En otros aspectos del método, la utilización de ICA puede omitirse, y un catalizador seco premezclado mixto puede introducirse como tal en el reactor de polimerización, que carece de ICA.

Agente reductor. Un material que es eficaz para reducir químicamente un complejo de $TiCl_3$ y $MgCl_2$ (Ti^{red}). El agente reductor puede usarse en una cantidad eficaz químicamente reductora, que puede ser una cantidad que sea eficaz para formar el producto de reducción química pero insuficiente para activar el complejo reducido de $TiCl_3$ y $MgCl_2$. El agente reductor puede ser un trialquilaluminio tal como trihexilaluminio, un haluro de dialquilaluminio tal como cloruro de dietilaluminio o, típicamente, una combinación del trialquilaluminio y del haluro de dialquilaluminio tal como una combinación de trihexilaluminio y cloruro de dietilaluminio.

Sistemas (pro)catalizadores de Ziegler-Natta secados por pulverización, en general. Aunque cada forma de los sistemas (pro)catalizadores de Ziegler-Natta secados por pulverización puede tener actividad catalítica en reacciones de polimerización de olefinas, la forma activada suele tener una actividad catalítica y una productividad de polímeros mucho mayores que las de los respectivos procatalizadores y formas reducidas. En igualdad de condiciones, la actividad catalítica y la productividad de polímeros de dichas reacciones pueden variar de una realización a otra del sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización. Dichas variaciones están comprendidas en la habilidad ordinaria de un técnico experto para controlarlas y pueden depender de la composición y construcción particulares del sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización. Los factores de composición relevantes incluyen las cargas de Ti y Mg y la relación molar de Mg a Ti ("relación de enlace de Mg"). Los factores de construcción relevantes incluyen un tamaño de partícula primario promedio; distribución del tamaño de la partícula primaria; aglomeración de partículas; y forma de la partícula o aglomerado de las partículas de catalizador de Ziegler-Natta. El material portador y el método de preparación del sistema catalizador descritos anteriormente, definen, además, estos factores de construcción.

Los sistemas (pro)catalizadores de Ziegler-Natta secados por pulverización, en general, pueden presentarse independientemente en forma de polvo seco o una suspensión o lechada en un disolvente hidrocarbonado saturado y/o aromático. El disolvente hidrocarbonado saturado y/o aromático puede ayudar al manejo del sistema

(pro)catalizador. El disolvente de hidrocarburo saturado y/o aromático puede ser un alcano o un benceno sustituido con alquilo (tolueno o xilenos).

Los sistemas (pro)catalizadores de Ziegler-Natta secados por pulverización, en general, pueden elaborarse, prepararse, hacerse reaccionar, reducirse, activarse, modificarse, manipularse, almacenarse y transportarse independientemente en condiciones adecuadas para cada fin particular. Dichas condiciones incluyen condiciones de reacción, condiciones de almacenamiento y condiciones de transporte. Dichas condiciones son generalmente bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, los sistemas (pro)catalizadores de Ziegler-Natta secados por pulverización pueden elaborarse, prepararse, reaccionar, reducirse, activarse, modificarse, manipularse, almacenarse y transportarse independientemente en una atmósfera inerte, como un gas compuesto de N₂ anhidro, He y/o Ar; y/o en un disolvente de hidrocarburo saturado y/o aromático, tal como los descritos en la presente memoria. Dichas condiciones pueden incluir técnicas bien conocidas para tales sistemas, tales como las técnicas de línea Schlenk.

Tipos de polimerización

El sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización activado puede utilizarse en reacciones de polimerización de olefinas en fase gaseosa o en fase líquida, para mejorar la velocidad de polimerización del monómero y/o del/de los comonómero(s). Las reacciones en fase líquida incluyen la fase de suspensión y la fase de solución. En algunos aspectos, la reacción de polimerización de olefinas se lleva a cabo en fase gaseosa, alternativamente fase líquida, alternativamente fase de suspensión, alternativamente fase de solución. Las condiciones para las reacciones de polimerización en fase gaseosa y de olefinas en fase líquida, son generalmente bien conocidas. Por ejemplo, las condiciones para las reacciones de polimerización de olefinas en fase gaseosa se describen a continuación.

Reactores de polimerización

La polimerización puede llevarse a cabo en un reactor de polimerización de alta presión, en fase líquida o en fase gaseosa, para producir la composición de polietileno de la invención. Dichos reactores y métodos son generalmente bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, el reactor/método de polimerización en fase líquida puede ser una fase de solución o una fase de suspensión tal como se describe en la patente US-3.324.095. El reactor/método de polimerización en fase gaseosa puede emplear reactores de polimerización en fase gaseosa de lecho agitado (reactores SB-GPP) y reactores de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado (reactores FB-GPP), y un agente de condensación inducido, y se pueden realizar en la polimerización en modo de condensación, tal como se describe en las patentes US-4.453.399; US-4.588.790; US-4.994.534; US-5.352.749; US-5.462.999; y US-6.489.408. El reactor/método de polimerización en fase gaseosa puede ser un reactor/método de lecho fluidizado, tal como se describe en las patentes US-3.709.853; US-4.003.712; US-4.011.382; US-4.302.566; US-4.543.399; US-4.882.400; US-5.352.749; US-5.541.270; EP-A-0 802 202; y la patente belga n.º 839.380. Estas patentes describen procesos de polimerización en fase gaseosa, en donde el medio de polimerización se agita o se fluidiza mecánicamente mediante el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente. Otros procesos de fase gaseosa contemplados incluyen procesos de polimerización en serie o multietapa, tal como se describen en las patentes US-5.627.242; US-5.665.818; US-5.677.375; EP-A-0 794 200; EP-B1-0 649 992; EP-A-0 802 202; y EP-B-634421.

En una realización ilustrativa, el método de polimerización utiliza un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado a escala piloto (reactor piloto), que comprende un recipiente del reactor que contiene un lecho fluidizado de un polvo de copolímero de etileno/alfa-olefina, y una placa distribuidora dispuesta por encima de una cabeza inferior, y que define una entrada de gas inferior, y que tiene una sección expandida, o sistema ciclónico, en la parte superior del recipiente del reactor, para disminuir la cantidad de finos de resina que pueden escapar del lecho fluidizado. La sección expandida define una salida de gas. El reactor piloto comprende, además, un soplador de compresor de energía suficiente para alternar en ciclos o hacer circular continuamente el gas desde fuera de la salida de gas en la sección expandida en la parte superior del recipiente de reactor hasta y dentro de la entrada de gas inferior del reactor piloto, y a través de la placa distribuidora y lecho fluidizado. El reactor piloto comprende, además, un sistema de enfriamiento para eliminar el calor de polimerización, y mantener el lecho fluidizado a una temperatura objetivo. Las composiciones de gases, tales como etileno, alfa-olefina, hidrógeno y oxígeno, que se alimentan al Reactor piloto, se monitorizan mediante un cromatógrafo de gases en línea en el bucle del ciclo, para mantener las concentraciones específicas que definen y permiten el control de las propiedades del polímero. En algunas realizaciones, los gases se enfrían, lo que da como resultado su caída de temperatura por debajo de su punto de rocío, momento en el que el Reactor piloto está en funcionamiento en modo de condensación (CMO), o funcionamiento de modo de condensación inducida (ICMO). En el CMO, los líquidos están presentes aguas abajo del enfriador y en la cabeza inferior debajo de la placa distribuidora. El sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización activado puede alimentarse como una suspensión o polvo seco en el reactor piloto de dispositivos de alta presión, en donde la suspensión se introduce a través de una bomba de jeringa, y el polvo seco se introduce a través de un disco medido. El sistema de catalizador normalmente entra en el lecho fluidizado en el tercio inferior de su altura del lecho. El reactor piloto comprende, además, una forma de pesar los puertos de aislamiento y de lecho fluidizado (sistema de descarga del producto), para descargar el polvo de copolímero de etileno/alfa-olefina desde el recipiente del reactor en respuesta a un aumento del peso del lecho fluidizado a medida que avanza la reacción de polimerización.

Condiciones de polimerización

Condiciones de (co)polimerización. Cualquier variable eficaz resultante o combinación de tales variables, como la composición del catalizador; cantidad de reactivo; relación molar de dos reactivos; ausencia de materiales interferentes (p. ej., H_2O y O_2); o un parámetro de proceso (p. ej., velocidad o temperatura de alimentación), etapa o secuencia que sea eficaz y útil para el método de copolimerización de la invención en el uno o más reactores de polimerización, para obtener la composición de polietileno de la invención.

Al menos una, alternativamente cada una de las condiciones de (co)polimerización puede quedar fija (es decir, sin cambios) durante la producción de la composición del polietileno de la invención. Dichas condiciones de (co)polimerización fijas pueden denominarse en la presente memoria, condiciones de (co)polimerización en estado estacionario. Las condiciones de (co)polimerización en estado estacionario son útiles para elaborar continuamente realizaciones de la composición de polietileno de la invención que tengan las mismas propiedades del polímero.

Alternativamente, al menos una, alternativamente, dos o más, de las condiciones de (co)polimerización, pueden variarse dentro de sus parámetros de funcionamiento definidos, durante la producción de la composición de polietileno de la invención, para hacer la transición de la producción de una primera realización de la composición de polietileno de la invención que tenga un primer conjunto de propiedades de polímero a una composición de polietileno no inventiva, o a una segunda realización de la composición de polietileno de la invención que tenga un segundo conjunto de propiedades del polímero, en donde el primer y el segundo conjuntos de propiedades del polímero son diferentes, y están cada uno comprendido en las limitaciones descritas en la presente memoria para la composición de polietileno de la invención. Por ejemplo, si todas las demás condiciones de (co)polimerización son iguales, una relación molar más alta de comonomero de alfaolefina (C_3 - C_{20})/alimentación de etileno en el método inventivo de copolimerización produce una densidad más baja del producto resultante, la composición de polietileno de la invención. La transición de un conjunto a otro de condiciones de (co)polimerización está permitida dentro del significado de “condiciones de (co)polimerización”, ya que los parámetros operativos de ambos conjuntos de condiciones de (co)polimerización se encuentran dentro de los rangos definidos en la presente memoria. Una consecuencia beneficiosa de la transición anterior es que cualquier valor de propiedad descrito para la composición de polietileno de la invención puede lograrse por una persona con experiencia en la técnica a la vista de las enseñanzas de la presente memoria.

Las condiciones de (co)polimerización para reactores/métodos de fase gaseosa o líquida, pueden incluir, además, uno o más aditivos, tales como un agente de transferencia de cadena, un promotor o un agente de eliminación. Los agentes de transferencia de cadena son bien conocidos, y pueden ser metal de alquilo, tal como dietil zinc. Los promotores son bien conocidos, tales como en la patente US-4.988.783, y pueden incluir cloroformo, $CFCl_3$, tricloroetano y difluorotetracloroetano. Los agentes de eliminación pueden ser un triálquilaluminio. Las polimerizaciones en fase acuosa o en fase gaseosa pueden funcionar sin agentes de eliminación (no añadidos deliberadamente). Las condiciones de (co)polimerización para reactores/polimerizaciones en fase gaseosa pueden incluir, además, una cantidad (p. ej., de 0,5 a 200 ppm basándose en todas las alimentaciones en el reactor) de agentes de control estático y/o aditivos de continuidad, tales como estearato de aluminio o polietilenimina. Se pueden añadir agentes de control estático al reactor de fase gaseosa para inhibir la formación o acumulación de carga estática en el mismo.

Las condiciones de (co)polimerización pueden incluir, además, la utilización de hidrógeno molecular para controlar las propiedades finales de la composición de polietileno. Dicha utilización de H_2 se describe de manera general en Polypropylene Handbook, 76-78 (Hanser Publishers, 1996). En igualdad de condiciones, el uso de hidrógeno puede aumentar el caudal de fusión (MFR) o el índice de fluidez (MI), en donde el MFR o el MI son influenciados por la concentración de hidrógeno. Una relación molar de hidrógeno a monómero total (H_2 /monómero), hidrógeno a etileno (H_2/C_2), o hidrógeno a comonomero (H_2/α -olefina), puede ser de 0,0001 a 10, alternativamente de 0,0005 a 5, alternativamente de 0,001 a 3, alternativamente de 0,001 a 0,10.

Las condiciones de (co)polimerización pueden incluir una presión parcial de etileno en el(los) reactor(es) de polimerización de manera independiente de 690 a 3450 kilopascales (kPa, 100 a 500 libras por pulgada cuadrada absoluta [psia]), alternativamente de 1030 a 2070 kPa (150 a 300 psia), alternativamente de 1380 a 1720 kPa (200 a 250 psia), alternativamente de 1450 a 1590 kPa (210 a 230 psia), p. ej., 1520 kPa (220 psia). 1000 psia = 6,8948 kPa.

En algunos aspectos, la polimerización en fase gaseosa se lleva a cabo en un reactor de polimerización en fase de gas fluidizado (FB-GPP) bajo condiciones relevantes de polimerización en fase gaseosa, en lecho fluidizado. Dichas condiciones son cualquier variable o combinación de variables que pueden afectar a una reacción de polimerización en el reactor de FB-GPP, o una composición o propiedad de un producto de copolímero de etileno/alfa-olefina hecho de este modo. Las variables pueden incluir el diseño y el tamaño del reactor, la composición y la cantidad de catalizador; composición y cantidad; relación molar de dos reacciones diferentes; presencia o ausencia de gases de alimentación, tales como H_2 y/u O_2 , la relación molar de gases de alimentación frente a reactivos, ausencia o concentración de materiales interferentes (p. ej., H_2O), ausencia o presencia de un agente de condensación inducido (ICA), tiempo de residencia de polímero promedio (avgPRT) en el reactor, presiones parciales de constituyentes, velocidades de alimentación de monómeros, temperatura del lecho del reactor (p. ej., temperatura de lecho fluidizado), naturaleza o secuencia de etapas del proceso, períodos de tiempo para la transición entre etapas. Al realizar un

método de la invención, las variables distintas de las que se describen o cambian por el método de la invención, pueden mantenerse constantes.

La relación molar de comonomero/etileno gaseoso C_x/C_2 de comonomero y etileno que se alimenta al reactor de FB-GPP puede ser de 0,0001 a 0,1, alternativamente de 0,0002 a 0,05, alternativamente de 0,0004 a 0,02.

Presión parcial de etileno en el reactor de FB-GPP. De 690 a 2070 kilopascales (kPa, es decir, de 100 a 300 psia (libras por pulgada cuadrada absoluta)); alternativamente, de 830 a 1655 kPa (120 a 240 psia), alternativamente, de 1300 a 1515 kPa (190 a 220 psia). Alternativamente, la presión parcial de etileno puede ser de 690 a 3450 kilopascales (kPa, 100 a 500 libras por pulgada cuadrada absoluta (psia)), alternativamente de 1030 a 2070 kPa (150 a 300 psia), alternativamente de 1380 a 1720 kPa (200 a 250 psia), alternativamente de 1450 a 1590 kPa (210 a 230 psia), p. ej., 1520 kPa (220 psia). 1000 psia = 6,8948 kPa.

Las relaciones molares de gas hidrógeno a etileno (H_2/C_2) en el reactor de FB-GPP pueden ser de 0,0001 a 0,25 alternativamente de 0,0005 a 0,200, alternativamente de 0,005 a 0,149, alternativamente de 0,009 a 0,109, alternativamente de 0,010 a 0,100.

La concentración relativa de oxígeno (O_2) a etileno (" O_2/C_2 ", partes de volumen de O_2 por millón de partes de volumen etileno [ppmv]) en el reactor FB-GPP. Típicamente, el oxígeno no se introduce de manera intencionada en el reactor FB-GPP. En algunas realizaciones, el reactor FB-GPP está sustancialmente libre o libre de O_2 , p. ej., el O_2/C_2 es de 0,0000 a 0,0001 ppmv, alternativamente de 0,0000 ppmv.

La temperatura del lecho del reactor en el reactor de FB-GPP puede ser de 90° a 120 °C, alternativamente de 95° a 115 °C, alternativamente de 99° a 110 °C, alternativamente de 100,0° a 109 °C, alternativamente de 87,0° a 89 °C.

Tiempo de residencia, promedio para polímero (avgPRT). El número de minutos o horas en promedio que el producto polimérico reside en el reactor de FB-GPP. El avgPRT puede ser de 30 minutos a 10 horas, alternativamente de 60 minutos a 5 horas, alternativamente de 90 minutos a 4 horas, alternativamente de 1,7 a 3,0 horas.

Reenvío o reinicio del reactor de fase gaseosa y método de polimerización

El arranque o el reinicio de un reactor FB-GPP reabastecido (arranque en frío) o el reinicio de un reactor de transición FB-GPP (inicio caliente), incluye un período de tiempo que es antes de alcanzar las condiciones de polimerización en estado estacionario de la etapa (a). El arranque o el reinicio pueden incluir la utilización de semilla de polímero precargado o cargado, respectivamente, en el reactor de lecho fluidizado. La semilla de polímero puede estar compuesta de polvo de un polietileno, tal como un homopolímero de polietileno o el copolímero de etileno/alfa-olefina.

El arranque o el reinicio del reactor de FB-PP también puede incluir transiciones de atmósfera de gas que comprenden purgar aire u otros gases no deseados del reactor con un gas de purga inerte (anhidro) seco, seguido de purga del gas de purga inerte seco del reactor de FB-GPP con gas de etileno seco. El gas de purga inerte seco puede consistir esencialmente en nitrógeno molecular (N_2), argón, helio, o una mezcla de dos o más de los mismos. Cuando no está en funcionamiento, antes del arranque (arranque en frío), el reactor FB-GPP contiene una atmósfera de aire. El gas de purga inerte seco puede utilizarse para barrer el aire desde un reactor FB-GPP puesto de nuevo en marcha durante las etapas tempranas del arranque, para obtener un reactor de FB-GPP que tenga una atmósfera que consiste en el gas de purga inerte seco. Antes de reiniciar (p. ej., después de un cambio en las semillas), un reactor de transición FB-GPP puede contener una atmósfera de ICA no deseada u otro gas o vapor no deseado. El gas de purga inerte seco puede utilizarse para barrer el vapor o gas no deseado del reactor de transición FB-GPP durante las etapas tempranas del reinicio, para obtener el reactor de FB-GPP una atmósfera que consiste en el gas de purga inerte seco. Cualquier gas de purga inerte seco puede barrerse del reactor de FB-PP con el gas de etileno seco. El gas de etileno seco puede contener, además, gas hidrógeno molecular, de manera que el gas de etileno seco se alimente al reactor de lecho fluidizado como una mezcla de los mismos. Alternativamente, el gas de hidrógeno molecular seco puede introducirse por separado, y después de que la atmósfera del reactor de lecho fluidizado haya realizado la transición a etileno. Las transiciones de atmósfera de gas se pueden hacer antes, durante o después de calentar el reactor de FB-PP a la temperatura de reacción de las condiciones de polimerización.

El arranque o el reinicio del reactor de FB-PP también incluye introducir alimentaciones de reactivos y reactivos en su interior. Los reactivos incluyen el etileno y la alfa-olefina. Los reactivos introducidos al reactor de lecho fluidizado incluyen el gas de hidrógeno molecular y el agente de condensación inducido (ICA), y el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización.

Un compuesto incluye todos sus isótopos y abundancia natural, y formas enriquecidas isotópicamente. Las formas enriquecidas pueden tener usos médicos o contra la falsificación.

En algunos aspectos, cualquier compuesto, composición, formulación, mezcla o producto de reacción del presente documento puede estar libre de cualquiera de los elementos químicos seleccionados del grupo que consiste en: H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y,

Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, lantanoides y actinoides; con la condición de que no se excluyan los elementos químicos requeridos por el compuesto, composición, formulación, mezcla o producto de reacción (por ejemplo, C y H, requeridos por una poliolefina, o C, H y O, requeridos por un alcohol).

Productividad del catalizador: calculada como kilogramos de (copolímero) de resina elaborada por kilogramo de catalizador utilizado ("kg de copolímero/kg de catalizador" o, simplemente, "kg/kg"). El cálculo del kilogramo de catalizador utilizado se basa en la cantidad de titanio en el polímero medida por espectrometría de fluorescencia de rayos X ("Ti IXRF"), o por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ("Ti ICPES"). La productividad del catalizador puede expresarse como un intervalo de kg/kg (determinado mediante Ti IXRF) a kg/kg (determinado mediante Ti ICPES).

Método del ensayo de transparencia: Norma ASTM D1746-15, *Método de ensayo normalizado para la transparencia de láminas de plástico*. Resultados expresados en porcentaje (%) de transmitancia.

Método de ensayo de impacto de dardo: se mide según la norma ASTM D1709-16a, *Métodos de ensayo normalizados para la resistencia al impacto de la película plástica mediante el método de ensayo de dardo en caída libre*, Método A. El método A emplea un dardo con una cabeza semiesférica de $38,10 \pm 0,13$ mm ($1,500 \pm 0,005$ -pulgadas) de diámetro que se deja caer desde una altura de $0,66 \pm 0,01$ m ($26,0 \pm 0,4$ pulgadas). Este método de ensayo puede usarse para películas cuyas resistencias al impacto requieren masas de aproximadamente 50 g o menos a aproximadamente 6 kg para fracturarlas. Resultados expresados en gramos (g).

Método de ensayo de la densidad: medida según la norma ASTM D792-13, *Métodos de ensayo estándar para la densidad y la gravedad específica (densidad relativa) de los plásticos mediante desplazamiento*, Método B (para someter a ensayo plásticos sólidos en líquidos distintos del agua, p. ej., en 2-propanol líquido). Se presentan los resultados en unidades de gramos por centímetro cúbico (g/cm^3).

Método de ensayo de desgarro de Elmendorf: medición según la norma ASTM D1922-09, *Métodos de ensayo normalizados para determinar la resistencia al desgarro por propagación de películas plásticas y láminas delgadas mediante el método del péndulo, Tipo B (radio constante)*. (Técnicamente equivalente a ISO 6383-2.) Se presentan los resultados como desgarro normalizado en la dirección transversal (CD) o dirección de la máquina (MD) en gramos fuerza (gf).

Método de ensayo de perforación de la película: Norma ASTM D5748 - 95(2012), *Método de ensayo normalizado para la resistencia a la perforación por protrusión de una película de envoltura estirable*. Determina la resistencia a la perforación de una película como resistencia a la penetración de la película por una sonda que golpea la película a una velocidad convencional tal como 250 milímetros por minuto (mm/min). La sonda está recubierta con politetrafluoroetileno y tiene un diámetro exterior de 1,905 cm (0,75 pulgadas). La película se sujeta durante el ensayo. La sonda finalmente penetra o rompe la película sujeta. La fuerza pico de rotura, es decir, la fuerza máxima, la energía (trabajo) para romper o penetrar la película sujeta y la distancia que ha penetrado la sonda hasta la rotura, se registran utilizando un *software* de ensayo mecánico. La sonda transporta una tensión biaxial a la película sujeta que es representativa del tipo de tensión que encuentran las películas en muchas aplicaciones de uso final del producto. Esta resistencia es una medida de la capacidad de absorción de energía de una película para resistir la perforación en estas condiciones. Resultados expresados en pie-libras fuerza por pulgada cúbica (ft^3/lb).

Método de ensayo del índice de fluidez (190 °C, 21,6 kg, "FI₂₁"): utilizar la norma ASTM D1238-13, *Método de ensayo normalizado para los caudales de fusión de los termoplásticos mediante platómetro de extrusión*, utilizando condiciones de 190 °C./21,6 kilogramos (kg). Se presentan los resultados en unidades de gramos eluidos por 10 minutos (g/10 min) o el equivalente en decigramos por cada 1,0 minuto (dg/1 min.).

Método de ensayo del caudal (190 °C, 5,0 kilogramos (kg), "I₅"): para el (co)polímero a base de etileno se mide según la norma ASTM D1238-13, utilizando condiciones de 190 °C./5,0 kg, anteriormente conocidas como "Condición E", y también conocida como I₅. Se presentan los resultados en unidades de gramos eluidos por 10 minutos (g/10 min) o el equivalente en decigramos por cada 1,0 minuto (dg/1 min.).

Método de ensayo de la relación del caudal (190 °C, "I₂₁/I₅"): se calcula dividiendo el valor del índice de fluidez I₂₁ del método de ensayo entre el valor del caudal I₅ del método de ensayo. Sin unidad.

Método de ensayo de densidad de masa fluidizada (FBD): definida como el peso de sólidos por unidad de volumen en un lecho fluidizado a una velocidad de gas superficial dada. FBD (sin corregir) = $(\Delta P * S) / (S_1 * H)$, en donde ΔP es la caída de presión entre las derivaciones inferiores y medias en libras por pulgada cuadrada (libras/pulgadas² o psi), S representa el área de sección transversal del reactor en pulgadas cuadradas (pulgadas²), S₁ representa el área de sección transversal del reactor en la alimentación cuadrada (pies²), y H representa la distancia entre el fondo y las derivaciones medias en pies (ft). El FBD (sin corregir) se corrige a un valor real (FBD [corregido]) en base a la presión y temperatura del reactor, y a la densidad del gas. Las unidades de FBD (corregidas) pueden convertirse en kilogramos por metro cúbico (kg/m^3).

Método de cromatografía de permeación en gel (GPC): Método de ensayo de peso molecular promedio en peso: se determina el M_w , el peso molecular promedio en número (M_n), y M_w/M_n , utilizando cromatogramas obtenidos en un instrumento de cromatografía de permeación de gel a alta temperatura (HTGPC, Polymer Laboratories). El HTGPC está equipado con líneas de transferencia, un detector de índice de refracción diferencial (DRI), y tres columnas PLgel 10 μ m Mixed-B de Polymer Laboratories, todo ello contenido en un horno mantenido a 160 °C. El método utiliza un disolvente compuesto por TCB, tratado con BHT, a un caudal nominal de 1,0 mililitros por minuto (ml/min) y un volumen de inyección nominal de 300 microlitros (μ l). Se prepara el disolvente disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado (BHT, antioxidante) en 4 litros (l) de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de grado reactivo, y filtrando la solución resultante a través de un filtro de Teflón de 0,1 micras (μ m), para proporcionar el disolvente. Se desgasifica el disolvente con un desgasificador en línea antes de que entre en el instrumento HTGPC. Se calibran las columnas con una serie de patrones de poliestireno monodisperso (PS). Por separado, se preparan concentraciones conocidas de polímero de ensayo disueltas en disolvente, calentando cantidades conocidas del mismo en volúmenes conocidos de disolvente, a 160 °C con agitación continua durante 2 horas, para proporcionar las soluciones. (Se miden todas las cantidades gravimétricamente). Concentraciones objetivo de la solución, c , de polímero de ensayo de 0,5 a 2,0 miligramos de polímero por mililitro de solución (mg/ml), utilizándose las concentraciones más bajas, c , para polímeros de mayor peso molecular. Antes de ejecutar cada muestra, se purga el detector DRI. Después, se aumenta el caudal en el aparato a 1,0 ml/min, y se deja que el detector DRI se estabilice durante 8 horas, antes de inyectar la primera muestra. Se calcula M_w y M_n , utilizando relaciones de calibración universales con las calibraciones de columna. Calcular el valor MW en cada volumen de elución con la siguiente ecuación:

$$\log M_x = \frac{\log (K_x/K_{PS})}{a_x + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_x + 1} \log M_{PS}$$

donde el subíndice “X” representa la muestra de ensayo, el subíndice “PS” representa los patrones PS, $a_{PS} = 0,67$, $K_{PS} = 0,000175$, y a_x y K_x se obtienen de la bibliografía publicada. Para polietilenos, $a_x/K_x = 0,695/0,000579$. Para polipropilenos $a_x/K_x = 0,705/0,0002288$. En cada punto del cromatograma resultante, calcular la concentración, c , a partir de una señal de DRI sustraída de la línea base, I_{DRI} , utilizando la siguiente ecuación: $c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$, en donde K_{DRI} es una constante determinada calibrando el DRI, $/$ indica división, y dn/dc es el incremento del índice de refracción para el polímero. Para polietileno, $dn/dc = 0,109$. Se calcula la recuperación de masa de polímero a partir de la relación del área integrada del cromatograma de la cromatografía de concentración sobre el volumen de elución y la masa de inyección, que es igual a la concentración predeterminada multiplicada por el volumen del bucle de inyección. Todos los pesos moleculares se presentan en gramos por mol (g/mol), a menos que se indique lo contrario. Se describen más detalles con respecto a métodos de determinación de M_w , M_n , M_z , MWD, en la patente US-2006/0173123, páginas 24-25, párrafos [0334] a [0341]. Gráfico de $dW/d\log(MW)$ en el eje y, frente a $\log(MW)$ en el eje x, para obtener un cromatograma de GPC, en donde el $\log(MW)$ y $dW/d\log(MW)$ son como se definieron anteriormente.

Método de ensayo de caudal de fusión (190 °C, “ I_{21}/I_2 ”): se calcula dividiendo el valor del índice de fusión I_{21} del método de ensayo entre el valor del índice de fluidez I_2 del método de ensayo. Sin unidad.

Método de ensayo del índice de fluidez (190 °C, 2,16 kilogramos (kg), “ I_2 ”): para un (co)polímero a base de etileno se mide según la norma ASTM D1238-13, utilizando condiciones de 190 °C/2,16 kg, antes denominada “Condición E”, y también conocido como I_2 . Se presentan los resultados en unidades de gramos eluidos por 10 minutos (g/10 min) o el equivalente en decigramos por cada 1,0 minuto (dg/1 min.). 10,0 dg = 1,00 g. El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular promedio en peso del polietileno, aunque la proporcionalidad inversa no es lineal. Por lo tanto, cuanto mayor sea el peso molecular, menor será el índice de fluidez.

Método de ensayo del brillo óptico: Norma ASTM D2457-13, *Método de ensayo normalizado del brillo especular de películas de plástico y plásticos sólidos*. Medir el brillo especular usando un glasómetro en ángulos incidentes 20°, 45°, 60° o 75°. El brillo especular no tiene unidades

Método de ensayo de la turbidez óptica: Norma ASTM D1003-13, *Método de ensayo normalizado de la turbidez y la transmitancia luminosa de plásticos transparentes*. Medir la turbidez usando un medidor de turbidez. Expresar la turbidez como porcentaje de transmisión luminosa que al pasar a través de la película se desvía de un haz incidente por dispersión directa. Resultados expresados en porcentaje (%).

Método de ensayo de módulo secante al 1 % o al 2 %: medido según la norma ASTM D882-12, *Métodos de ensayo estándar para las propiedades de tracción de láminas delgadas de plástico*. Se utilizó un módulo secante del 1 % o del 2 %, en dirección transversal (CD) o en dirección de la máquina (MD). Se presentan los resultados en megapascals (MPa). 1000,0 libras por pulgada cuadrada (psi) = 6,8948 MPa.

Método de ensayo de densidad aparente sedimentada (SBD): se define como peso de material por unidad de volumen. Se mide la SBD vertiendo por gravedad una cantidad de resina polimérica para desbordar un cilindro de 400 centímetros cúbicos tarados (cm^3) de volumen, después de retirar el exceso de resina polimérica deslizando un borde recto a través de la parte superior del cilindro. Se pesa el cilindro completo de nivel resultante, se resta el peso de tara

del cilindro, y el peso de la resina resultante se divide por el volumen del cilindro, para obtener la SBD en libras por cm^3 , cuyo valor puede convertirse a libras por pie cúbico (libras/pies^3) o a kilogramos por metro cúbico (kg/m^3).

5 Método de ensayo de módulo de tracción medido según la norma ASTM D882-12, *Métodos de ensayo estándar para las propiedades de tracción de láminas delgadas de plástico*. Se presentan los resultados en la dirección transversal (CD) como deformación promedio en porcentaje (%) o tensión promedio en megapascuales (MPa), o en la dirección de la máquina (MD) como deformación promedio en porcentaje (%). 1000,0 libras por pulgada cuadrada (psi) = 6,8948 MPa.

10 Cloruro de dietilaluminio; obtenido de Albemarle Corporation.

Dicloruro de magnesio: un material de soporte; obtenido de SRC Worldwide Inc.

Virutas de metal de magnesio (virutas de Grignard): Aldrich Chemical.

15 Sílice pirogénica hidrófoba 1: un material portador; una sílice de pirólisis de área superficial baja que se ha activado con dimetildiclorosilano obtenido como TS-610 de Cabot Corporation.

Tetrahidrofurano, anhidro: un modificador orgánico; obtenido de Pride Chemical Solution.

20 Tetracloruro de titanio obtenido de WR Grace.

Tricloruro de titanio.AA: obtenido de WR Grace.

25 Trietilaluminio; un activador; obtenido de Albermarle o Akzo.

Trihexilaluminio: un agente reductor; obtenido de Albermarle o Akzo. También se conoce el tri-n-hexilaluminio o TnHal.

1-buteno ("C4"): comonomero; utilizado en la relación molar de C4/C2 en las Tablas 1 y 2.

30 Etileno ("C2"): monómero; utilizado a la presión parcial de C2 en las Tablas 1 y 2.

Isopentano: un agente de condensación 1 inducido ("ICA1"); utilizado en la concentración en porcentaje en moles (%) en moles) en la fase gaseosa de un reactor en fase gaseosa con respecto al contenido molar total de materia gaseosa en las Tablas 1 y 2.

35 Gas de hidrógeno molecular ("H₂"): utilizado en una relación molar de H₂/C₂ en las Tablas 1 y 2.

40 Preparación 1: Síntesis de un sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización modificado por tetrahidrofurano. Añadir tetrahidrofurano anhidro (28 kg) a un tanque de alimentación. Añadir a continuación TiCl₄ (530 gramos (g)) y metal Mg (36 g). Calentar la solución resultante a 60 °C., y mezclarla durante 1 hora para endurecer una primera solución. Después añadir MgCl₂ sólido finamente dividido (1340 g), y mezclar a 60 °C durante 5 horas o durante la noche para disolver el MgCl₂ y preparar una segunda solución. Una vez que el MgCl₂ se disuelve, enfriar la segunda solución a 40° a 45 °C. Después, añadir sílice de pirólisis hidrófoba pretratada (Cabosil TS-610, 1,7 kg) para

45 obtener una suspensión. Mezclar la suspensión durante 30 minutos para obtener una suspensión de un sistema procatalizador de Ziegler-Natta modificado y sílice de pirólisis hidrófoba pretratada. Pulverizar la suspensión en un secador mediante pulverización, utilizando las siguientes condiciones: temperatura de entrada 160 °C, temperatura de salida 110 °C, velocidad de alimentación aproximadamente 45 kg por hora, caudal del gas total aproximadamente 270 kg por hora, velocidad del atomizador: varió típicamente aproximadamente 85 %, para dar el sistema

50 procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización modificado de la Preparación 1.

Preparación 1a (hipotética): síntesis de un sistema procatalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización modificado por tetrahidrofurano. Añadir tetrahidrofurano anhidro (28 kg) a un tanque de alimentación. A continuación, añadir MgCl₂ (1255 g) sólido finamente dividido. Calentar la mezcla a 60 °C y mezclar durante 5 horas o toda la noche,

55 para formar una tercera solución. Enfriar la tercera solución de diol de 40 °C a 45 °C. A continuación, añadir TiCl₃.AA (459 g) y mezclar durante 1 hora. Después, añadir sílice de pirogénica pretratada hidrófoba (Cabosil TS-610, 1,6 kg) para obtener una suspensión. Mezclar la suspensión durante 30 minutos para obtener una suspensión de un sistema procatalizador de Ziegler-Natta modificado y sílice de pirólisis hidrófoba pretratada. Pulverizar la suspensión en un secador mediante pulverización utilizando las condiciones de secado por pulverización de la Preparación 1 para

60 obtener el sistema procatalizador Ziegler-Natta modificado secado por pulverización de la Preparación 1a Preparación 2 (real) o 2a (hipotética): síntesis de un sistema catalizador de Ziegler-Natta reducido secado por pulverización modificado por tetrahidrofurano. El sistema procatalizador de Ziegler-Natta modificado y secado por pulverización fabricado mediante una versión a escala de la Preparación 1 (real) o 1a (hipotética) se pone en contacto con una cantidad eficaz químicamente reductora de una mezcla reactiva de agente reductor de trihexilaluminio (TnHal) al 40 %

65 en peso en aceite mineral en un tanque de mezcla de 4 litros (l) de volumen durante aproximadamente 1 hora para obtener una mezcla de reacción, a continuación, se añade una mezcla reactiva de cloruro de dietilaluminio (DEAC) al

12 % en peso en aceite mineral a la mezcla de reacción y se mezcla durante 1 hora más para obtener el sistema catalizador de Ziegler-Natta reducido secado por pulverización de la Preparación 2 o 2a, respectivamente. La relación molar entre $TnHAl$ y DEAC es de aproximadamente 0,875/1,000.

Ejemplo de la invención 1 (IE1, real) o 1a (IE1a, hipotético): síntesis del sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización modificado por tetrahidrofurano. El sistema catalizador de Ziegler-Natta reducido secado por pulverización de la Preparación 2 (real) o 2a (hipotética) se pone en contacto con la mezcla 25:75 (peso/peso) de cloruro de dietilaluminio (DEAC) y activadores de trietilaluminio (TEAL o TEAL) en aceite mineral y se introduce conjuntamente en el reactor, ya sea mediante alimentación conjunta al lecho o mediante alimentación conjunta a la línea de gas del ciclo, para obtener el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización de IE1 o 1a, respectivamente.

Ejemplo de la invención 2 (IE2, real) y 2a (IE2a, hipotético): igual que IE1 o IE1a, respectivamente, excepto en donde la relación peso/peso de DEAC/TEAL es 60: 40.

Ejemplo comparativo 1 (CE1): Replicar el procedimiento de IE1 excepto el uso de un activador que consiste en TEAL en lugar de la mezcla activadora, para obtener el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización de CE1. La TEAL se alimenta al reactor mediante alimentación al lecho o alimentación a la línea de gas del ciclo.

Ejemplo de la invención A (IE(A)): copolimerización de etileno y 1-buteno catalizada por el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización para obtener una composición de copolímero de etileno/1-buteno. La preparación 2 se alimenta al reactor como suspensión de aceite mineral. La preparación 2 se alimenta al reactor a través de una primera línea de alimentación y una relación 25/75 peso/peso de la mezcla DEAC/TEAL se alimenta al reactor de polimerización a través de una segunda línea de alimentación, en donde las primera y segunda líneas de alimentación son diferentes. Se produjo la composición de copolímero de etileno/1-buteno del IE(A) en un único reactor de polimerización en fase gaseosa, con una capacidad de producir de 15 a 25 kg de resina por hora. Para una ejecución experimental, se precargó el reactor antes del arranque, con una semilla de resina granular dentro. Se secó el reactor con la semilla por debajo de 5 ppm de humedad con nitrógeno de alta pureza. A continuación, se introdujeron gases constituyentes de reacción, etileno, hidrógeno y 1-buteno, al reactor, para construir una composición de fase gaseosa deseada, como se muestra a continuación en la Tabla 1. Al mismo tiempo, se calentó el reactor hasta la temperatura deseada. Una vez que se alcanzaron las condiciones de (co)polimerización, se inyectó una alimentación de una suspensión de 17 % en peso del sistema catalizador de Ziegler-Natta reducido secado por pulverización (modificado por tetrahidrofurano) de la Preparación 2 en aceite mineral en el reactor a través de una primera línea de alimentación. Simultáneamente, se alimentó con una mezcla de DEAC/TEAL con una relación de 27/75 peso/peso en el reactor de polimerización a través de una segunda línea de alimentación, en donde las primera y segunda líneas de alimentación son diferentes. Se utilizaron aproximadamente de 5 a 10 rotaciones de lecho, para alcanzar la producción en estado estacionario de la composición de copolímero de etileno/1-buteno, lo que da, por tanto, como resultado, la realización de la invención de la composición de copolímero de etileno/1-buteno del IE(A). Se recogió la composición de copolímero de etileno/1-buteno de la invención, a partir de la salida de descarga de producto del reactor.

Ejemplo de la invención B (IE(B)): el mismo que el IE(A) excepto que la Preparación 2 se alimenta al reactor como suspensión de aceite mineral. La preparación 2 se alimenta al reactor a través de una primera línea de alimentación y una relación peso/peso 60/40 de mezcla DEAC/TEAL se alimenta al reactor de polimerización a través de una segunda línea de alimentación, en donde las líneas de alimentación primera y segunda son diferentes.

Ejemplo comparativo A (CE(A)): copolimerización de etileno y 1-buteno catalizada por un sistema catalizador de Ziegler-Natta activado comparativo secado por pulverización del CE1, para obtener una composición de copolímero de etileno/1-buteno. Duplicar el Ejemplo de la invención A excepto el uso de TEAL como activador pero no DEAC. Las condiciones del reactor y del proceso se enumeran más adelante en la Tabla 2. Se recogió la composición de copolímero de etileno/1-buteno comparativa, a partir de la salida de descarga de producto del reactor.

Las composiciones de copolímero de etileno/1-buteno de la invención de IE(A) e IE(B) y la composición de copolímero de etileno/1-buteno comparativa de CE(A) pueden caracterizarse mediante el estrés MD a Rendimiento, el estrés CD a Rendimiento, el desgarro MD de Elmendorf, el desgarro CD de Elmendorf, el Módulo de secado MD al 2 %, el Módulo de secado CD al 2 %, la perforación de la película, el impacto del dardo, el brillo (45°), la transparencia y la turbidez óptica utilizando los respectivos métodos de prueba anteriormente mencionados. Las propiedades comparativas de la caracterización de CE(A) pueden normalizarse en relación con la misma notificando que son iguales a 100. Las propiedades de la invención de las caracterizaciones de IE(A) e IE(B) pueden normalizarse independientemente con respecto a las correspondientes propiedades comparativas de la caracterización de CE(A) dividiendo los valores de propiedad de la invención por los valores de propiedad comparativos correspondientes y multiplicando el resultado por 100. Para el estrés MD a Rendimiento, el estrés CD a Rendimiento, el desgarro MD de Elmendorf, el desgarro CD de Elmendorf, el módulo de secado MD al 2 %, el módulo de secado CD al 2 %, la perforación de la película, el impacto del dardo, el brillo (45°) y la transparencia, los valores normalizados mayores de 100 son una mejora frente a 100. Para la turbidez óptica, un valor normalizado de menos de 100 es una mejora frente a 100.

Tabla 1: Condiciones del reactor y del proceso de copolimerización en fase gaseosa del IE(A) y del IE(B)

Constituyente/parámetro de reacción	condiciones de (co)polimerización de IE(A) e IE(B)
Reactor	Ambos, lecho fluidizado simple y modo continuo
Peso inicial del lecho de semillas	Ambos 55 a 60 kg
Composición inicial del lecho de semillas = resina de HDPE granular	Ambos precargados en el reactor
Método de purgado del reactor	Ambos N ₂ gaseoso anhidro
Presión de reacción	2400 kPa y 2410 kPa
Presión parcial de etileno ("C2")	689 kPa y 690 kPa
Comonómero = 1-buteno; relación molar C4/C2	0,389 y 0,406
Relación molar de gas de hidrógeno molecular ("H2") H2/C2	0,174 y 0,187
Agente de condensación 1 inducido: isopentano	Ambos 4 % en moles
Temperatura del lecho del reactor en funcionamiento	Ambos 88,0 °C.
Velocidad de gas Superficial (SGV, metros/segundo)	Ambos 0,55 m/s
Sistema catalítico de Ziegler-Natta activado secado por pulverización IE2a, DEAC/TEAl (peso/peso)	25:75 y 60:40
Carga de Ti en el sistema catalizador	Ambos 2,27 % en peso
Relación molar Al/Ti	33,7 y 35,0
Productividad del catalizador (kg de copolímero/kg de catalizador)	13.100 a 17.200 kg/kg y 12.200 a 15.800 kg/kg
Tiempo de residencia del producto polimérico	2,85 horas y 3,07 horas
Índice de producción de polímeros (kg/hora)	20 kg/h y 19 kg/h
Densidad aparente sedimentada (kg/m ³)	370 kg/m ³ y 380 kg/m ³
Densidad aparente fluidizada (kg/m ³)	210/m ³ y 210 kg/m ³

Tabla 2: condiciones del reactor y del proceso de copolimerización en fase gaseosa de CE(A)

Constituyente/parámetro de reacción	Condiciones de (co)polimerización
Reactor	lecho fluidizado simple de modo continuo
Peso inicial del lecho de semillas	53 kg
Composición inicial del lecho de semillas = resina de HDPE granular	Precargada en el reactor
Método de purgado del reactor	Gas anhidro N ₂
Presión de reacción	2400 kPa
Presión parcial de etileno ("C2")	690 kPa
Comonómero = relación molar de 1-buteno C4/C2	0,417
Gas hidrógeno molecular ("H2") relación molar de H2/C2	0,150
Agente de condensación 1 inducido: isopentano	4 % en moles
Temperatura del lecho del reactor en funcionamiento	88,0 °C.
Velocidad de gas Superficial (SGV, metros/segundo)	0,55 m/s
Sistema catalizador de Ziegler-Natta reducido secado por pulverización (activado solo con TEAl)	CE1: UCAT™ J comercial

Constituyente/parámetro de reacción	Condiciones de (co)polimerización
Carga de Ti en el sistema catalizador	2,27 % en peso
Relación molar Al/Ti	42,6
Productividad del catalizador (kg/kg)	15.800 a 18.800 kg/kg
Tiempo de residencia del producto polimérico	2,58 horas
Índice de producción de polímeros (kg/hora)	21 kg/h
Densidad aparente sedimentada (kg/m ³)	360 kg/m ³
Densidad aparente fluidizada (kg/m ³)	199 kg/m ³

Como se muestra por los datos en las Tablas 1 y 2, los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta activados secados por pulverización de la invención de IE1 e IE2 produjeron, respectivamente, las composiciones de copolímero de etileno/alfa-olefina de IE(A) e IE(B), que de manera impredecible tenían una densidad aparente fluidizada mayor y densidades aparente sedimentadas mayores que las densidades aparentes correspondientes de la composición comparativa de copolímero de etileno/alfa-olefina de CE(A) que se produjo con el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado comparativo secado por pulverización de CE1.

Tabla 3: propiedades de las composiciones de copolímero de etileno/1-buteno del CE(A), IE(A), e IE(B)

Propiedad del polímero medida	Resultados de CE(A)	Resultados de IE(A)	Resultados de IE(B)
Densidad (ASTM D792-13), g/cm ³	0,9175	0,9197	0,9192
Índice de fluidez I ₂ (190 °C, 2,16 kg, ASTM D1238-04), g/10 min.	2,03	1,98	1,84
Caudal I ₅ (190 °C, 5,0 kg, ASTM D1238-04), g/10 min.	5,81	5,61	5,24
Índice de fluidez FI ₂₁ (190 °C, 21,6 kg, ASTM D1238-04), g/10 min.	54,0	51,0	47,8
Relación de flujo en fundido (MI ₂₁ /M ₂)	26,6	25,8	25,9
Relación de caudal (MI ₂₁ /M ₅)	9,29	9,10	9,11
Peso molecular promedio en número (M _n), g/mol	25,910	25,136	25,746
Peso molecular promedio en peso (M _w), g/mol	104,037	103,004	103,347
Dispersión de masa molecular (M _w /M _n), Đ _M	4,02	4,10	4,01

Como se muestra por los datos de la Tabla 3 o la Fig. 1, el copolímero de etileno/1-buteno de la invención de IE(A), y mediante la asociación del sistema catalizador de Ziegler-Natta activado de la invención secado por pulverización de IE1, mostró mejoras significativas en la distribución de la composición de comonómeros (CCD).

REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización activado que comprende (A*) un catalizador de Ziegler-Natta activado que comprende un complejo activado de TiCl_3 y MgCl_2 , (B) una sílice de pirólisis hidrófoba pretratada y una cantidad eficaz de (C) una mezcla activadora de trietilaluminio (TEAL) y cloruro de dietilaluminio (DEAC) en una relación de peso/peso TEAL/DEAC de 20:80 a 80:20; o un producto de reacción de activación del mismo.
2. El sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización de la reivindicación 1, en donde la cantidad eficaz de mezcla activadora (C) es una relación en peso/peso de TEAL/DEAC de 25:75 a 75:25.
3. Un método para preparar el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización de la reivindicación 1 o 2, comprendiendo el método poner en contacto un sistema catalizador de Ziegler-Natta secado por pulverización reducido que comprende (A^{red}) un catalizador de Ziegler-Natta reducido que comprende un producto de reducción química de reducir químicamente un complejo de TiCl_3 y MgCl_2 y (B) una sílice de pirólisis hidrófoba pretratada, con la cantidad efectiva de (C) la mezcla activadora, preparando así el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización.
4. Un método para preparar una composición de polietileno, comprendiendo el método poner en contacto etileno (monómero) y opcionalmente cero, uno o más (comonómero(s)) de alfa-olefina ($\text{C}_3\text{-C}_{20}$) con el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización de la reivindicación 1 o 2, o dicho producto del método de la reivindicación 3, para dar una composición de polietileno que comprende un homopolímero de polietileno o un copolímero de etileno/alfa-olefina ($\text{C}_3\text{-C}_{20}$), respectivamente, y el sistema catalizador de Ziegler-Natta activado secado por pulverización, o un subproducto del mismo.
5. El método de la reivindicación 4 que comprende una polimerización en fase gaseosa en presencia de gas hidrógeno molecular (H_2) y, opcionalmente, un agente de condensación inducido (ICA) en uno, dos o más reactores de polimerización en fase gaseosa en condiciones de (co)polimerización, obteniendo así la composición de polietileno; en donde las condiciones de (co)polimerización comprenden una temperatura de reacción de 80° a 110°C ; una relación molar del gas hidrógeno molecular al etileno de 0,001 a 0,050; y una relación molar del comonómero al etileno de 0,005 a 0,10.
6. El método de la reivindicación 4 o 5 que comprende copolimerizar etileno y uno o más (comonómero(s)) de alfa-olefina ($\text{C}_3\text{-C}_{20}$), para obtener la composición de copolímero de etileno/alfa-olefina ($\text{C}_3\text{-C}_{20}$)

Figura 1