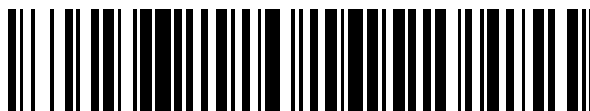


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 140**

51 Int. Cl.:

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2005 E 05849080 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 1761570**

54 Título: **Método para identificar cocatalizadores Ziegler-Natta**

30 Prioridad:

16.06.2004 US 580308 P

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

18.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CAMPBELL, RICHARD E., JR.;
ROMER, DUANE R.;
DESJARDINS, SYLVIE Y. y
HUSTAD, PHILLIP D.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 496 140 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).

DESCRIPCION

Método para identificar cocatalizadores Ziegler-Natta

Antecedentes

5 La presente invención se refiere al campo de investigación de nuevas composiciones cocatalizadoras especialmente para usar en procesos Ziegler-Natta de polimerización por adición. Más concretamente, esta invención se dirige hacia un aparato y método para realizar polimerización de olefinas por catálisis heterogénea Ziegler-Natta y técnicas relacionadas para crear y probar rápidamente librerías de composiciones cocatalizadoras preparadas por técnicas combinatorias.

10 Las técnicas combinatorias (conocidas también como de alto rendimiento o paralelas) de química y ciencia de materiales se han usado para rastrear rápidamente grandes números de compuestos para usar en síntesis e investigación biológica, orgánica, inorgánica y organometálica. La ciencia de materiales combinatoria se refiere generalmente a los métodos para crear una librería de compuestos o materiales químicamente diversos y a métodos para probar o rastrear rápidamente esta librería de compuestos o materiales para características y propiedades de comportamiento deseadas. Las áreas para aplicación de tales métodos combinatorios han incluido el descubrimiento
15 de compuestos para usar como materiales biológicamente activos así como superconductores de alta temperatura, materiales magnetorresistivos, compuestos luminiscentes, y catalizadores. Los ejemplos incluyen las patentes de U.S. 5.712.171, 5.776.359, 5.985.356, 6.004.617, 6.045.671, 6.326.090, 6.346.290, 6.627.571 y WO 00/40331.

20 Además de las anteriores referencias de patentes, numerosos artículos académicos han descrito también técnicas combinatorias, que incluyen: Senkan, Nature, vol. 394, pp. 350-353 (July 23, 1998); Burgess et al., Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1996, 35, No. 2, pp. 220-222; Maier et al., Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1998, 37, No. 19, pp. 2644-2647; Reetz et al., Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1998, 37, No. 19, pp. 2647-2650; Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1998, 37, No. 17, pp. 2333-2336; Morken et al., Science, vol. 280, pp. 267-270 (Abril 10, 1998); y Gilbertson et al., Tetrahedron Letters, vol. 37, no. 36, pp. 6475-6478 (1996).

25 Aunque las anteriores y otras referencias han avanzado la técnica de pruebas de materiales combinatorios, todavía se desean nuevas mejoras y avances en el campo del desarrollo de catalizadores Ziegler-Natta. En particular, se desean técnicas rápidas de rastreo de materiales candidatos que son útiles como composiciones cocatalizadoras.

30 Generalmente, las composiciones catalizadoras Ziegler-Natta comprenden una composición procatalizadora que contiene metal del Grupo 2, especialmente un complejo de metal de transición soportado sobre $MgCl_2$, y un cocatalizador o activador. Activadores adecuados son generalmente compuestos de trihidrocarbiloaluminio, especialmente compuestos de trialkilaluminio tales como trietilaluminio.

En el documento WO 00/40331 se describe un aparato y método combinatorio para evaluar catalizadores de polimerización homogéneos y de coordinación homogéneos soportados que incluyen catalizadores de polimerización de olefinas que utilizan un compuesto metálico formado a partir de un metal de los Grupos 3-15 de la tabla periódica de los elementos y uno o más ligandos.

35 En la patente de U.S. 6.627.571 se describió un método para seleccionar catalizadores heterogéneos que comprende aplicar una suspensión de un soporte de catalizador a múltiples regiones de un sustrato y separar líquido de ello para formar una matriz de soportes de catalizadores porosos, impregnar la matriz con un componente o precursor suyo catalíticamente activo y analizar la actividad.

40 Los catalizadores Ziegler-Natta se pueden producir por numerosas técnicas que incluyen combinación física de mezclas sólidas de haluros de magnesio con haluros de titanio o la formación *in situ* de sólidos halogenados precipitados a partir de mezclas líquidas. Las técnicas de formación de fases sólidas implican el uso de molinos de bolas u otro equipo adecuado de molienda y pulverización y no son adaptables a procedimientos de investigación combinatoria. Las técnicas de precipitación usan halogenaciones repetidas con diversos agentes halogenantes, preferiblemente $TiCl_4$ para preparar composiciones procatalizadoras adecuadas. Otros aspectos de la catálisis Ziegler-Natta presentan retos significativos en el uso de procedimientos combinatorios en la automatización y diseño del reactor, en particular debido al pequeño tamaño de los recipientes de reacción utilizados y la necesidad de manejar una pluralidad de muestras. En consecuencia, la aplicación de métodos combinatorios a la investigación de procesos Ziegler-Natta no se ha explorado adecuadamente.

45 En la publicación Adv. Synth. Catal., 2003, 345, 1299-1304 se describe el uso de alquilos aluminicos estabilizados por dadores como activadores para la polimerización de propeno. En la publicación Organometallics 2003, 22, 1391-1401 se describen compuestos de alquilaluminio modificados para usar como activadores de catalizadores Ziegler-Natta. El documento US-A-5.468.707 describió complejos de alquilaluminio, similarmente modificados, con 1 o más grupos de coordinación. El documento GB-A-799823 describió el uso de cocatalizadores organoaluminicos que incluyen ligandos halógeno, alcóxido, amido, mercaptal, tiofenoxilo, carboxilo, o ácido sulfónico. El documento
50 DE 2.212.088 describió composiciones catalizadoras Ziegler-Natta que comprenden un alquilaluminio; y compuestos de alcóxidoaluminio o ariloxialuminio. El documento US-A-4.377.720 describió el uso de un catalizador Ziegler-Natta que contiene circonio en combinación con un cocatalizador aluminico que incluye alcóxidos o arilóxidos de

dialquilaluminio y amidas disustituidas con dialquilaluminio. El documento EP-A-1.132.409 describió composiciones catalizadoras Ziegler-Natta que utilizan complejos de alquilaluminio específicos. En la publicación Macromolecular: Rapid Communications, 2004, 25, n1, 119-126, se describen aplicaciones de investigación de alto rendimiento en Dow Chemical Company.

- 5 Sería deseable que las técnicas de investigación combinatorias puedan aplicarse a catalizadores heterogéneos, especialmente a composiciones catalizadoras Ziegler-Natta, que comprenden al menos un compuesto de metal de transición opcionalmente soportado sobre un material sólido inerte, un activador o cocatalizador, y opcionalmente uno o más compuestos modificadores de polimerización. En particular, lo que se necesita es un método combinatorio y aparato para el descubrimiento y desarrollo rápido y fiable de composiciones catalizadoras que se adapte particularmente para usar en investigación de polimerización por adición, especialmente investigación relacionada con la polimerización por adición de monómeros olefínicos para formar polímeros de alto peso molecular usando catalizadores Ziegler-Natta.

Compendio de la invención

- 15 Esta invención proporciona métodos para realizar la síntesis combinatoria de librerías y rastreo de esas librerías combinatorias particularmente adaptadas para usar en polimerizaciones por adición utilizando catalizadores Ziegler-Natta y a composiciones cocatalizadoras mejoradas para polimerizaciones Ziegler-Natta de olefinas.

20 El concepto más amplio de la metodología es que una librería de composiciones catalizadoras que contienen al menos un procatalizador, al menos un cocatalizador, y opcionalmente uno o más modificadores de polimerización se crea y se rastrea para la actividad de polimerización olefínica, especialmente mediante medida de variables de proceso en condiciones de polimerización. Las librerías que se crean se forman típicamente a partir de matrices de complejos o compuestos de metales de transición o sus mezclas o matrices multi-nivel, por una o más etapas de conversión para formar composiciones catalizadoras. Los productos resultantes se rastrean después para la actividad de polimerización bajo condiciones de reacción de Ziegler-Natta, normalmente formando una mezcla o disolución de una o más de las anteriores composiciones catalizadoras con uno o más monómeros y probando una propiedad de interés. Esta invención proporciona un número de realizaciones para llevar a cabo tal síntesis y rastreo, y las realizaciones se pueden combinar conjuntamente.

30 En la librería, cada miembro puede tener una propiedad o funcionalidad común, pero variará en diversidad estructural, peso molecular o alguna otra variable a probar (variación racional). Alternativamente, la librería puede contener una mezcla de diversos compuestos con ninguna característica o estructura unificadora (variación aleatoria). Los miembros individuales de la librería son en su mayoría diferentes unos de otros de alguna manera químicamente significativa, sin embargo, con fines de calibración se puede desear alguna repetición de miembros de la librería. Opcionalmente, se crean una o más librerías filiales de la librería matriz tomando una o más alícuotas de uno o más miembros de la librería matriz y combinándolas, opcionalmente con componentes adicionales cualesquiera. Por ejemplo, cada librería filial se puede considerar que es una réplica de la librería original, pero incluye uno o más componentes u operaciones químicas adicionales. Al menos un compuesto precursor o procatalizador y al menos un activador o cocatalizador debe estar presente en al menos una parte de los miembros de la librería precursora o una librería filial para crear una o más librerías de catalizadores, que se someten entonces a condiciones de polimerización por adición. La polimerización se puede usar para crear una librería de productos, que es una librería de polímeros. Alternativamente, la polimerización sirve como un rastreo para la actividad. Las condiciones de proceso también se pueden hacer combinatorias, tal como variando las cantidades de sustancia reaccionante utilizada o eligiendo diferentes condiciones de proceso de polimerización tales como tiempo, temperatura, presión, velocidad de agitación, orden de adición de reactivos. El método puede proporcionar opcionalmente diferentes etapas de rastreo, tal como un filtro primario para eliminar algunos miembros de una librería antes de continuar con un rastreo secundario.

- 45 Según la presente invención, se proporciona un método para identificar una composición catalizadora para usar en una polimerización por adición Ziegler-Natta heterogénea de un monómero olefínico, comprendiendo dicha composición catalizadora un procatalizador que comprende magnesio y titanio y un cocatalizador, comprendiendo dicho método:

A) proporcionar una librería que comprende al menos un compuesto procatalizador,

- 50 B) formar una librería de composiciones catalizadoras poniendo en contacto los miembros de dicha librería de procatalizadores con uno o más cocatalizadores y poniendo en contacto la mezcla resultante con un monómero olefínico en condiciones de polimerización olefínica provocando así que tenga lugar una reacción de polimerización.

C) medir la actividad catalítica durante la polimerización y al menos una propiedad del polímero resultante, y

- 55 D) seleccionar la composición catalizadora de interés con referencia a dicha variable medida, y en donde dicho cocatalizador se forma por reacción de un compuesto de la fórmula: $[M^4A^1_xG_y]_z$, en donde:

M^4 es B o Al;

A¹ es independientemente un ligando aniónico o polianiónico;

x' es un número mayor que cero e inferior o igual a 6;

G es una base de Lewis neutra, opcionalmente unida a A¹;

y' es un número de 0-4;

5 z' es un número de 1 a 10;

con un compuesto de la fórmula: $[(H-J^1)_{z'}A^2]_{z''}$, en donde:

J¹ es NA³, PA³, S, o O,

z'' es 1 ó 2,

10 A² es hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C₁-C₂₀), tri-hidrocarbilo(C₁-C₁₀)-sililo, o un derivado suyo polivalente,

A³ es hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C₁-C₂₀), o un enlace covalente (cuando A² es un grupo ligando divalente y z'' es uno); y

z''' es un número de 1 a 10.

15 Los compuestos procatalizadores diferirán generalmente en composición, estructura, o tanto en composición como en estructura. Los ejemplos incluyen compuestos tales como alcóxidos, haluros o carboxilatos de un metal del Grupo 2, o sus derivados que contienen bases de Lewis, o mezclas de los anteriores compuestos o complejos. Si se desea, la librería puede iniciarse también con precursores de los anteriores procatalizadores e incorporar un nivel adicional de síntesis al preparar una librería filial que comprende las composiciones procatalizadoras deseadas.

20 La librería (librería de precursores o librería de procatalizadores) se somete a uno o más procesos de conversión que pueden implicar una o más etapas o repeticiones de etapas que implican uno o más reactivos o modificadores de catalizadores con el fin de formar una composición catalizadora a rastrear. Los ejemplos de tales procesos de conversión incluyen halogenación, titanación u otra transformación química del procatalizador, adición de uno o más disolventes, mezcla, calentamiento, enfriamiento, filtración, extracción, o simplemente envejecimiento. Además, se pueden añadir aditivos, tales como dadores de electrones internos, dadores de electrones externos, u otros modificadores de catalizadores con fines de impartir propiedades deseadas, tales como selectividad polimérica al catalizador resultante. Se pueden utilizar también librerías separadas de tales aditivos en combinación con la librería de compuestos procatalizadores (o compuestos precursores) con el fin de evaluar y rastrear diversas combinaciones de precursores, procatalizadores, cocatalizadores y aditivos.

30 Además de lo anterior, la presente invención utiliza un cocatalizador para convertir el procatalizador en un catalizador de polimerización activo en condiciones de reacción. En consecuencia, el presente procedimiento permite la síntesis y pruebas de cocatalizadores candidatos en condiciones típicas de polimerización Ziegler/Natta y el descubrimiento rápido de cocatalizadores adecuados. En un único procedimiento, el cocatalizador puede formarse por reacción de dos o más reactivos inmediatamente antes de usar en el proceso de polimerización, si se desea. Alternativamente, el cocatalizador se puede sintetizar previamente y aislar o purificar antes de usar.

35 Las manipulaciones anteriores requieren el uso de una celda u otros recipientes de reacción adecuados capaces de permitir la adición medida de reactivos, mezcla y manipulación adecuadas de las mezclas de reacción resultantes, calentamiento y o enfriamiento de los contenidos del reactor, separaciones de productos, y retirada de subproductos, disolventes, u otros constituyentes. Idealmente, cada celda o recipiente de reacción se sella y somete a una atmósfera inerte o de otro modo se aísla de otras celdas de reacción y de la librería o librerías con el fin de evitar pérdida de componentes volátiles del reactor o contaminación de otros reactivos, reactores, o mezclas de reacción. Muy idealmente, cada reactor o celda está dotado de, o tiene acceso a, un medio de filtración que permite una fácil separación de líquidos de los contenidos del reactor sólidos en la celda.

Descripción detallada

45 Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria deberán referirse a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2001. También, cualquier referencia a un grupo o grupos deberá ser al grupo o grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para numerar los grupos. A no ser que se indique lo contrario, o sea implícito a partir del contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

50 Si aparece en la presente memoria, la expresión " que comprende " y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún otro componente, etapa o procedimiento, tanto si se han descrito en la presente memoria como si no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, compuesto auxiliar o compuesto adicional, a menos que

se especifique lo contrario. En cambio, la expresión "que consiste esencialmente de", si aparece en esta memoria, excluye del alcance de cualquier enumeración subsiguiente cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando los que no son esenciales para la capacidad de funcionamiento. La expresión "que consiste en", si se usa, excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se diseñe o se enumere específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

Una "librería" como se usa en esta invención tiene una diversidad química o diversidad de procesos. La diversidad química se refiere a una librería que tiene miembros que varían con respecto a átomos o su disposición en moléculas o compuestos. La diversidad de procedimientos se refiere a una librería que tiene miembros que pueden haberse iniciado con los mismos compuestos, pero experimentado diferentes condiciones de procesamiento y son diferentes como resultado de esas diferentes condiciones de procesamiento. Las diferentes condiciones de procesamiento incluyen variar las relaciones de compuestos y reactivos, tiempo de reacción, temperatura de reacción, presión de reacción, velocidad de adición de componentes de partida a la reacción, tiempo de residencia (o velocidad de separación de producto), atmósfera de la reacción, velocidad de mezcla, u otras condiciones que los expertos en la técnica reconocerán. A través de la creación de librerías que tienen diversidad y del rastreo de tales librerías para una propiedad o compuesto de interés es como se puede emprender una completa investigación combinatoria y programa de desarrollo para reacciones de polimerización de olefinas.

Como se usa en esta memoria, "estación" es un lugar en el aparato que realiza una o más funciones. Las funciones pueden ser combinar los componentes de partida, crear una librería de productos por medio de una reacción, rastreo, purificación, separación, o realizar cualquiera de las otras funciones discutidas anteriormente. Por tanto la estación puede comprender un robot de manipulación de líquidos o sólidos con bombas y ordenadores (como se conoce en la técnica) para distribuir, disolver, mezclar y/o trasladar líquidos o sólidos de un recipiente a otro. La estación puede comprender cualquiera de los reactores discutidos en esta memoria, y se puede localizar remotamente desde el resto del aparato tal como en una caja de guantes de atmósfera inerte, si se desea. Una estación puede realizar también múltiples funciones, opcionalmente separadas por limpieza, regeneración o reposición si se desea.

Formación de catalizador

Como se ha mencionado anteriormente, los precursores de procatalizadores de polimerización de olefinas utilizados en la invención comprenden derivados de magnesio. Fuentes de tales restos magnésicos incluyen magnesio metal, cloruro magnésico anhidro, alcóxidos o arilóxidos de magnesio. Fuentes preferidas de restos magnésicos son alcóxidos (C₁-C₄) de magnesio, especialmente compuestos o complejos de magnesio que contienen al menos un grupo etoxilo. Además, los precursores comprenden idealmente un compuesto de metal de transición, especialmente compuestos de titanio. Las fuentes adecuadas de restos de titanio incluyen alcóxidos de titanio, arilóxidos de titanio, y/o haluros de titanio. Los precursores preferidos comprenden compuestos que contienen uno o más alcóxidos (C₁-C₄) o haluros de magnesio y opcionalmente uno o más alcóxidos (C₁-C₄) o haluros de titanio.

Se conocen en la técnica diversos métodos para producir compuestos precursores procatalizadores. Estos métodos se describen, entre otros, en los documentos US-A-5.034.361; US-A-5.082.907; US-A-5.151.399; US-A-5.229.342; US-A-5.106.806; US-A-5.146.028; US-A-5.066.737; US-A-5.077.357; US-A-4.442.276; US-A-4.540.679; US-A-4.547.476; US-A-4.460.701; US-A-4.816.433; US-A-4.829.037; US-A-4.927.797; US-A-4.990.479; US-A-5.066.738; US-A-5.028.671; US-A-5.153.158; US-A-5.247.031; US-A-5.247.032; 5.487.938. En un método preferido, la preparación implica cloración de un compuesto o mezcla de compuestos de magnesio, opcionalmente en presencia de un material soporte sólido inerte, especialmente sílice, alúmina, y aluminosilicato, o sustancia similar. Se conocen también otras técnicas tales como trituración en molino de bolas de mezclas de cloruros magnésicos sólidos.

Un precursor preferido de procatalizador para usar en esta invención es un compuesto mixto de magnesio/titanio de la fórmula Mg_dTi(OR^e)_eX_f en donde R^e es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene 1 a 14 átomos de carbono o COR' en donde R' es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR^e es igual o diferente; X es de forma independiente R', cloro, bromo o yodo; d es 0,5 a 5, preferiblemente 2-4, lo más preferiblemente 3; e es 2-12, preferiblemente 6-10, lo más preferiblemente 8; y f es 1-10, preferiblemente 1-3, lo más preferiblemente 2. Los precursores se preparan idealmente por precipitación controlada a través de la separación de un alcohol de la mezcla de reacción usado en su preparación. Un medio de reacción especialmente deseable comprende una mezcla de un líquido aromático, especialmente un compuesto aromático clorado, muy especialmente clorobenceno, un alcohol, especialmente etanol, y un agente clorante inorgánico. Los agentes clorantes inorgánicos adecuados incluyen derivados clorados de silicio, aluminio y titanio, especialmente tetracloruro de titanio o sesquicloruro de aluminio, muy especialmente tetracloruro de titanio. La separación del alcohol de la disolución usada en la cloración da como resultado la precipitación del precursor sólido, que tiene la morfología y superficie específica especialmente deseables. Además, los precursores resultantes son de tamaño de partícula particularmente uniforme y resistentes al desmoronamiento de partículas así como a la degradación del procatalizador resultante.

El precursor se convierte en un procatalizador sólido por halogenación con un agente halogenante, especialmente un compuesto de haluro inorgánico, preferiblemente un compuesto de haluro de titanio. Para catalizadores de polimerización de propileno o alquenos superiores en donde se desea tacticidad controlada, el proceso se realiza en presencia de un dador de electrones interno. Si no está ya incorporado en el precursor en cantidad suficiente, el dador de electrones se puede añadir por separado antes, durante, o después de la halogenación. Cualquier método para producir, recuperar y almacenar el precursor sólido es adecuado para usar en la presente invención.

Un método adecuado para convertir el precursor de procatalizador sólido en un procatalizador de polimerización es haciendo reaccionar el precursor con un haluro de titanio tetravalente, un hidrocarburo o halohidrocarburo opcional, y un dador de electrones (si no está ya presente). El haluro de titanio tetravalente preferido es tetracloruro de titanio.

El hidrocarburo o halohidrocarburo opcional utilizado en la producción de procatalizador para polimerización de olefinas contiene preferiblemente hasta 12 átomos de carbono inclusive, más preferiblemente hasta 9 átomos de carbono inclusive. Los hidrocarburos ejemplares incluyen pentano, octano, benceno, tolueno, xileno, y alquilbencenos. Los halohidrocarburos alifáticos ejemplares incluyen cloruro de metileno, bromuro de metileno, cloroforno, tetracloruro de carbono, 1,2-dibromoetano, 1,1,2-tricloroetano, triclorociclohexano, diclorofluorometano y tetraclorooctano. Los halohidrocarburos aromáticos ejemplares incluyen clorobenceno, bromobenceno, diclorobencenos y clorotoluenos. De los halohidrocarburos alifáticos se prefieren los compuestos que contienen al menos dos sustituyentes cloruro, siendo los más preferidos tetracloruro de carbono y 1,1,2-tricloroetano. De los halohidrocarburos aromáticos se prefiere en particular clorobenceno.

Dadores de electrones adecuados son aquellos dadores de electrones exentos de hidrógenos activos, que se utilizan convencionalmente en la formación de procatalizadores basados en magnesio. Los dadores de electrones particularmente preferidos incluyen poliéteres, poliésteres, aminas, iminas, nitrilos, fosfinas, estibinas, arsinas, y compuestos que se pueden convertir en ésteres in-situ durante la síntesis de los procatalizadores, tales como anhídridos ftálicos, anhídridos succínicos, anhídridos glutáricos, y cloruros de ftaloilo. Los dadores de electrones más preferidos son, sin embargo, ésteres de ácidos carboxílicos o sus eter-derivados, en particular ésteres alquílicos(C₁-C₄) de ácidos aromáticos monocarboxílicos o dicarboxílicos y sus alquil(C₁-C₄)-éter derivados. Ejemplos de tales dadores de electrones son benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de isopropilo, benzoato de isobutilo, p-etoxibenzoato de etilo, p-metoxibenzoato de etilo, p-etoxibenzoato de isopropilo, p-etoxibenzoato de isobutilo, ftalato de dietilo, naftalendicarboxilato de dimetilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de di-n-butilo, 1,2-dietoxibenceno, 1-etoxi-2-n-propoxibenceno, 1-etoxi-2-n-butoxibenceno, y 1-etoxi-2-n-pentoxibenceno. El dador de electrones puede ser un solo compuesto o una mezcla de compuestos. Dadores de electrones internos particularmente preferidos son: benzoato de etilo, p-etoxibenzoato de etilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, y 1-etoxi-2-n-pentoxibenceno.

En una realización de la invención, el dador de electrones se puede formar in situ poniendo en contacto el precursor de procatalizador con un agente halogenante orgánico, especialmente cloruro de benzoilo o dicloruro de ftalilo, simultáneamente con la anterior etapa de formación de precursor o etapa de halogenación usando un compuesto haluro inorgánico. Normalmente se proporciona suficiente dador de electrones o se prepara in situ de manera que la relación molar de dador de electrones al magnesio presente en el procatalizador sólido en esta etapa de preparación es de 0,01:1 a 3:1, preferiblemente de 0,05:1 a 2:1.

Se puede variar dentro de amplios límites la manera en que el precursor de procatalizador, el hidrocarburo o halohidrocarburo opcional, el dador de electrones, y el agente halogenante se ponen en contacto. En una realización, el haluro de titanio tetravalente se añade a una mezcla del dador de electrones y precursor de procatalizador. Sin embargo, más preferiblemente el precursor de procatalizador se mezcla primero con el haluro de titanio tetravalente y halohidrocarburo opcional, y el dador de electrones se añade en último lugar, tras un periodo que dura de 1 a 30 minutos de precontacto entre el precursor y agente halogenante. Idealmente, el tiempo de contacto y temperatura se controlan con el fin de obtener un producto sólido que tiene la deseada morfología de las partículas. Los tiempos de contacto preferidos del precursor con los ingredientes restantes del proceso de formación de la composición procatalizadora son al menos 10, preferiblemente al menos 15 y más preferiblemente al menos 20 minutos, hasta 10 horas, preferiblemente hasta 2 horas, lo más preferiblemente hasta 1 hora, a una temperatura de al menos -70, preferiblemente al menos 25, lo más preferiblemente al menos 60°C, a una temperatura de hasta 160, preferiblemente hasta 140, lo más preferiblemente hasta 130°C. En combinaciones de temperaturas superiores o tiempos de contacto más largos, la morfología de las partículas, especialmente tamaño de partícula, distribución de tamaños y porosidad del sólido resultante, composición procatalizadora y los catalizadores formados a partir de ella se ven adversamente afectados.

Miembros preferidos de la librería de procatalizadores para usar en esta invención son compuestos mixtos de magnesio/titanio de la fórmula: Mg_dTi(OR^e)_eX_f(ED)_g, en donde R^e es un radical de hidrocarburo alifático o aromático, que tiene de 1 a 14 átomos de carbono, o COR' en donde R' es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR^e es igual o diferente; X es de forma independiente R', cloro, bromo o yodo; ED independientemente de cada caso es un dador de electrones, especialmente un éster de ácido aromático monocarboxílico o un diéster de ácido aromático dicarboxílico; d' es 1 a 36, preferiblemente 6-18, lo más preferiblemente 10-14; e' es 0-3, preferiblemente 0,01-2, lo más preferiblemente 0,01-1; f es 20-40, preferiblemente 25-35, lo más preferiblemente 27-29; y g' es 0,1-3, preferiblemente 0,5-2,5, lo más preferiblemente 1-2.

Precusores de catalizadores para usar en la polimerización de etileno solo o mezclas de etileno y α -olefina, especialmente 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octeno comprenden idealmente uno o más compuestos de metales del Grupo 2, especialmente alcóxidos de hidrocarbilmagnesio, tales como etóxido de butiloxilomagnesio (BOMAG-O disponible de Schering A.G.) o butóxido de butiletilmagnesio (BEMB disponible de Texas Alkyls Inc.) o compuesto similar. Un soporte sólido, especialmente sílice deshidroxilada de gran superficie específica, tratada opcionalmente con ácido de Lewis, especialmente metilalumoxano, trimetilaluminio o trietilaluminio, se puede combinar con el compuesto de metal del Grupo 2, generalmente en forma de una suspensión en un hidrocarburo líquido, si se desea. Alternativamente un soporte sólido, si se desea, se puede combinar con el procatalizador o el catalizador en cualquier etapa de la reacción. Normalmente un dador de electrones interno no está presente en las composiciones procatalizadoras usadas para polimerizar etileno y una α -olefina (C_4 - C_8).

Si es necesario el procatalizador se puede formar por una metátesis o reacción de intercambio de la composición precursora que contiene metal del Grupo 2 con un agente halogenante, preferiblemente un agente clorante con el fin de convertir restos de alcóxido residual del precursor en restos cloruro. El tetracloruro de titanio opcionalmente mezclado o alternado con otro compuesto haluro tal como $V(O)Cl_3$, $Si(O)Cl_2$ o dicloruro de etilaluminio, es el reactivo clorante preferido. El medio de reacción es preferiblemente un hidrocarburo, clorocarbono o clorohidrocarburo, especialmente uno o más alcanos, o clorobenceno. La metátesis se puede repetir una vez más, como se desee hasta que se alcanza una composición procatalizadora adecuada.

Tras el procedimiento de intercambio anterior, la composición procatalizadora resultante se separa del medio de reacción utilizado en su preparación, preferiblemente por filtración para producir una torta de filtro húmeda. La torta de filtro húmeda idealmente se enjuaga después o se lava con un diluyente líquido, preferiblemente un hidrocarburo alifático para separar $TiCl_4$ sin reaccionar y se puede secar para separar líquido residual, si se desea. Típicamente la composición procatalizadora sólida se lava una o más veces con un hidrocarburo alifático tal como pentano, isopentano, hexano, octano, isooctano, o una mezcla de tales hidrocarburos. La composición procatalizadora final se puede separar y secar o suspender en un hidrocarburo, especialmente un alcano o mezcla de alcanos para su posterior almacenamiento o uso.

Se pueden utilizar, si se desea, otras técnicas para producir procatalizadores. Por ejemplo, se pueden preparar también procatalizadores adecuados por reacción entre una dispersión hidrocarbonada de dicloruro magnésico y un dihaluro de alquilaluminio, especialmente dicloruro de etilaluminio, seguida por reacción con un alcóxido de titanio, especialmente un tetraalcóxido de titanio, tal como tetraisopropóxido de titanio. El dicloruro de magnesio se puede preparar triturando en molino de bolas dicloruro magnésico sólido o por reacción de un compuesto organomagnesiano, especialmente un compuesto de dialquilmagnesio tal como dietilmagnesio con HCl en un líquido hidrocarbonado.

La composición procatalizadora sólida resultante está idealmente en forma de partículas porosas, opcionalmente soportadas sobre un óxido metálico inerte u óxido de metaloide, que corresponde a la fórmula: $Mg_d Ti(OR^e)_e X_f (ED)_g (Eter)_h$ en donde R^e es un radical de hidrocarburo alifático o aromático, que tiene de 1 a 14 átomos de carbono, o COR' en donde R' es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR^e es igual o diferente; X es de forma independiente R' , cloro, bromo o yodo; ED es un dador de electrones, especialmente benzoato de etilo, ftalato de diisobutilo, o 1-etoxi-2-n-pentoxibenceno; $Eter$ es un éter alifático, poliéter alifático o éter poliglicólico alifático; d es 1 a 50, preferiblemente 6 a 30, lo más preferiblemente 10 a 25; e es 0 a 3, preferiblemente 0 a 1,5, lo más preferiblemente 0 a 0,5; f es 2 a 100, preferiblemente 5 a 80, lo más preferiblemente 6 a 60; g es 0 a 3, preferiblemente 0 a 2,5, lo más preferiblemente 0 a 2; y h es 0 a 5, preferiblemente 0,001 a 2, lo más preferiblemente 0,01 a 1.

Idealmente la composición procatalizadora resultante tiene las siguientes propiedades físicas de las partículas medidas por BET, porosimetría de nitrógeno, y analizador de partículas por láser: una superficie específica media de al menos $100 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente al menos $250 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro medio de al menos $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$, preferiblemente al menos $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$, tamaño medio de partícula de 20 a $40 \mu\text{m}$, preferiblemente de 24 a $30 \mu\text{m}$, y distribución de tamaños de partículas que tienen D_{10} de 3 a $15 \mu\text{m}$, D_{50} de 18 a $30 \mu\text{m}$ y D_{90} de 35 a $75 \mu\text{m}$. Más idealmente, el contenido residual de alcóxido de la resultante composición procatalizadora sólida es 5 por ciento en peso o menos, más preferiblemente 3 por ciento en peso o menos, lo más preferiblemente 1 por ciento en peso o menos.

La composición procatalizadora se puede tratar además según uno o más de los procedimientos siguientes, si se desea. La composición procatalizadora sólida se puede halogenar con un agente o complejo halogenante diferente al utilizado previamente; se puede poner en contacto (extraer) con un disolvente, especialmente un hidrocarburo halogenado; se puede enjuagar o lavar, tratar térmicamente, o envejecer. Las técnicas anteriores se conocen previamente en la técnica con respecto a diferentes composiciones procatalizadoras. Los procedimientos adicionales anteriores se pueden combinar en cualquier orden o utilizar por separado, o de ningún modo.

La composición procatalizadora sólida se puede extraer, si se desea, para separar las especies de haluro de titanio lábil mediante exposición a un diluyente líquido adecuado, opcionalmente a una temperatura elevada, y filtrando el sólido resultante. Como ejemplo, el procatalizador sólido, se puede poner en contacto con un hidrocarburo halogenado a una temperatura elevada, por ejemplo una temperatura de hasta 150°C , durante un periodo de tiempo.

Se prefiere particularmente realizar la extracción a una temperatura mayor que 45°C, preferiblemente mayor que 85°C, más preferiblemente mayor que 115°C, y lo más preferiblemente mayor que 120°C, a una temperatura de hasta 300°C, más preferiblemente hasta 200°C, y lo más preferiblemente hasta 150°C.

5 Los mejores resultados se obtienen si el sólido y agente de extracción se ponen en contacto inicialmente a o cerca de 25°C y después se calientan a una temperatura elevada. Se puede proporcionar suficiente haluro de titanio tetravalente para convertir además restos alcóxido residuales cualesquiera del procatalizador en grupos haluro al mismo tiempo que la extracción. El proceso de extracción se realiza en una o más operaciones de puesta en contacto, cada una de las cuales se realiza a lo largo de un periodo de tiempo que varía de unos pocos minutos a varias horas.

10 Los agentes de extracción adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, o aromáticos, sus derivados halogenados, y sus mezclas. Los hidrocarburos alifáticos ejemplares incluyen pentano, y octano. Los hidrocarburos cicloalifáticos ejemplares incluyen ciclopentano, ciclohexano, y ciclooctano. Los hidrocarburos aromáticos ejemplares incluyen benceno, alquilbencenos, y dialquilbencenos. Los derivados halogenados ejemplares de los anteriores cloruro de metileno, bromuro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dibromoetano, 1,1,2-
15 tricloraetano, triclorociclohexano, diclorofluorometano, tetracloroetano, bencenos clorados, bencenos bromados, y toluenos clorados. Los hidrocarburos alifáticos particularmente preferidos incluyen pentano, isopentano, octano, e isoocetano. Los hidrocarburos aromáticos particularmente preferidos incluyen benceno, tolueno, y xileno. Los hidrocarburos halogenados particularmente preferidos incluyen tetracloruro de carbono, 1,1,2-tricloroetano, bencenos clorados y toluenos clorados. La mayoría de los agentes de extracción muy preferidos son hidrocarburos e
20 hidrocarburos halogenados aromáticos, especialmente tolueno, xileno, etilbenceno, clorobenceno y o-diclorobenceno. Idealmente el agente de extracción seleccionado tiene un punto de ebullición por encima de la temperatura usada en la extracción para evitar el uso de equipo de alta presión.

25 El precursor resultante se puede suministrar también en forma sólida separando diluyentes volátiles cualesquiera usados en su preparación, idealmente secando por pulverización una composición líquida. De esta manera se pueden preparar fácilmente partículas del precursor de forma y tamaño uniformes.

Modificadores de polimerización

30 Se conocen numerosos modificadores de polimerización para usar en composiciones catalizadoras Ziegler-Natta para modificar una o más propiedades poliméricas o de proceso. Un ejemplo es un agente de control de selectividad (SCA), o dador de electrones externo, utilizado cuando el catalizador se usa para polimerizar α -olefinas C_3 y superiores. SCAs típicos son los utilizados convencionalmente junto con catalizadores Ziegler-Natta basados en titanio. Ejemplos ilustrativos de agentes adecuados de control de selectividad son aquellas clases de dadores de electrones utilizadas en composiciones procatalizadoras como se ha descrito anteriormente, así como compuestos organosilanos o poliorganosilanos que contienen al menos un enlace silicio-oxígeno-carbono. Los compuestos de silicio adecuados incluyen los de la fórmula, $R^1_mSiY_nX_p$, o sus derivados oligoméricos o poliméricos, en donde: R^1 es un radical de hidrocarburo que contiene 1 a 20 átomos de carbono o un grupo dihidrocarbilsililo que contiene 1 a 20 átomos de carbono que puede estar sustituido con grupos sustituyentes que contienen halógeno, silicio, oxígeno, nitrógeno, fósforo, o boro, Y es $-OR^2$ o $-OCOR^2$ en donde R^2 es un radical de hidrocarburo que contiene 1 a 20 átomos de carbono, que puede estar sustituido con grupos sustituyentes que contienen halógeno, silicio, oxígeno, nitrógeno, fósforo, o boro, X es hidrógeno o halógeno, m es un número entero que tiene un valor de 0 a 3, n es un número entero que tiene un valor de 1 a 4, p es un número entero que tiene un valor de 0 a 1, y preferiblemente 0, y $m+n+p=4$. Muy preferiblemente, R^1 en al menos un caso no es un grupo alquilo primario, y su carbono no primario está unido directamente al átomo de silicio. Ejemplos de R^1 incluyen ciclopentilo, t-butilo, isopropilo o ciclohexilo. Los ejemplos de R^2 incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, fenilo, bencilo y t-butilo. Los ejemplos de X son Cl y H. Cada R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes. Se pueden utilizar también compuestos de silicio en que dos o más átomos de silicio se enlazan uno al otro mediante un átomo de carbono, nitrógeno u oxígeno, tales como siloxanos o polisiloxanos, con la condición de que esté presente también el enlace silicio-oxígeno-carbono requerido.

50 Los agentes de control de selectividad preferidos son ésteres alquílicos de ácidos aromáticos carboxílicos y dicarboxílicos, sus derivados alcoxisustituidos en el anillo, especialmente p-metoxibenzoato de etilo o p-etoxibenzoato de etilo (PEEB), o compuestos siloxanos, tales como n-propiltrimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, o dicitlopentildimetoxisilano, y sus mezclas. En una realización de la invención el anterior agente de control de selectividad puede formar al menos una parte del dador de electrones interno añadido durante la producción de procatalizador también. En una modificación alternativa, el agente de control de selectividad se añade solamente tras la formación del procatalizador y se puede añadir a una mezcla formadora de catalizador o a una mezcla de polimerización de olefinas simultáneamente o no simultáneamente a la adición del cocatalizador. Cuando se utilizan mezclas de SCAs, se pueden añadir secuencialmente a la polimerización, especialmente si un SCA interacciona o compite desfavorablemente con otro SCA.

60 El agente de control de selectividad se proporciona preferiblemente en una cantidad de 0,01 moles a 100 moles por mol de titanio en el procatalizador. Cantidades preferidas de agente de control de selectividad son de 0,5 moles a 50 moles por mol de titanio en el procatalizador.

Los modificadores de polimerización adicionales incluyen compuestos, denominados limpiadores, que son capaces de eliminar venenos de catalizadores en los monómeros, disolventes y otros reactivos en la polimerización. Los ejemplos de tales compuestos para usar en la presente invención incluyen alumoxanos y compuestos de trihidrocarbilaraluminio tales como trietilaluminio. Los agentes limitantes de la actividad son otra clase de modificadores de polimerización y se utilizan adecuadamente para limitar la velocidad de polimerización particularmente a temperaturas elevadas, reduciendo así los problemas de control del reactor. Los agentes antiestáticos pueden proporcionar beneficios similares a través de la reducción de la aglomeración polimérica.

Cocatalizador

La composición procatalizadora sirve como un componente de una composición catalizadora de Ziegler-Natta en combinación con un cocatalizador, y opcionalmente uno o más modificadores de polimerización. El cocatalizador se utiliza preferiblemente en una relación molar, basada en titanio del procatalizador, de 1:1 a 1000:1, pero más preferiblemente en una relación molar de 10:1 a 300:1.

El catalizador de polimerización de olefinas se produce por cualquier procedimiento adecuado de poner en contacto el procatalizador, cocatalizador y modificador(es) de polimerización opcional(es). El método de contacto no es crítico. Sus componentes o combinaciones catalíticas previamente se pueden poner en contacto antes de la polimerización para formar un catalizador preactivado, y opcionalmente almacenarse como una librería adicional en esta invención, o los componentes se pueden poner en contacto simultáneamente al contacto con un monómero olefínico en un reactor adecuado. En una modificación, los componentes catalíticos se mezclan simplemente en un recipiente adecuado y el catalizador preformado así producido se introduce en el reactor de polimerización cuando se desee la iniciación de la polimerización para fines de rastreo de catalizadores. En una modificación alternativa, los componentes catalizadores se introducen por separado en el reactor de polimerización y el catalizador se forma in situ. En una realización final, los componentes catalizadores se pueden introducir en un reactor de polimerización y polimerizarse previamente con uno o más monómeros olefínicos y posteriormente ponerse en contacto con monómeros olefínicos adicionales, que pueden ser iguales o distintos a los monómeros olefínicos usados en la polimerización previa. La polimerización posterior puede tener lugar en el mismo o diferente reactor de polimerización y puede incluir adición por separado de uno o más componentes catalizadores durante dicha polimerización posterior.

Las composiciones cocatalizadoras para usar en la presente invención comprenden el producto de reacción de uno o más ácidos de Lewis que contienen metal con uno o más reactivos protonantes orgánicos. Se debe entender por un experto en la técnica que el producto resultante puede contener una mezcla de especies, incluyendo equilibrios entre diversas especies y compuestos dinámicos que se interconvierten. En una realización de la invención, la mezcla de reacción formada al combinar los anteriores reactivos en un diluyente adecuado, preferiblemente un hidrocarburo tal como hexano o heptano se prefiere para usar, más que el producto mismo de reacción purificado y/o aislado.

Los ácidos de Lewis son compuestos de la fórmula: $[M^4 A^1_x G_{y'}]_{z'}$, en donde:

M^4 es B o Al;

A^1 es independientemente un ligando aniónico o polianiónico;

x' es un número mayor que cero e inferior o igual a 6;

G es una base de Lewis neutra, opcionalmente unida a A^1 ;

y' es un número de 0-4;

z' es un número de 1 a 10.

Preferiblemente, los ácidos de Lewis son compuestos metálicos de la fórmula general: $M^4 A^1_x G_{y'}$, en donde M^4 es un metal de los Grupos B o Al; A^1 es independientemente un ligando aniónico; x' es un número entero y es igual a la valencia de M^4 ; G es una base de Lewis neutra; e y' es un número de 0-4. Más preferiblemente, M^4 es B o Al; A^1 es hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C_1 - C_{20}), especialmente alquilo(C_1 - C_{12}) o arilo. Los sustituyentes inertes preferidos incluyen haluro, trimetilsililo, haloarilo, y haloalquilo. Lo más preferiblemente, M^4 es aluminio.

Los reactivos protonantes usados en la presente invención para formar cocatalizadores son compuestos de la fórmula: $[(H-J^1)_{z''} A^2]_{z''}$, en donde:

J^1 es NA^3 , PA^3 , S, o O,

z'' es 1 ó 2,

A^2 es hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C_1 - C_{20}), tri-hidrocarbilo(C_1 - C_{10})-sililo, o un derivado suyo polivalente,

A^3 es hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C_1 - C_{20}), o un enlace covalente (cuando A_2 es un grupo ligando divalente y z'' es uno); y

z''' es un número de 1 a 10.

5 Los reactivos protonantes preferidos incluyen compuestos de la fórmula: $(H-J^1)_z A^2$, en donde J^1 es NA^3 , PA^3 , S, u O, y z'' es 1 ó 2; y A^2 es hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C_1 - C_{20}), tri-hidrocarbilo(C_1 - C_4)-sililo, o un derivado suyo divalente, especialmente alquilo(C_1 - C_{12}), 1,4-butileno, tri-alquil(C_1 - C_4)-sililo, o arilo, y A^3 es hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C_1 - C_{20}), o un enlace covalente. Los sustituyentes inertes preferidos son haluro, trimetilsililo, haloarilo, o haloalquilo.

10 Cocatalizadores especialmente deseados para usar según la presente invención son los productos de reacción de tri-alquil(C_1 - C_{20})-hidroxisilanos, alcoholes aromáticos fluorados, o sus derivados inertemente sustituidos, especialmente fenoles fluorados, con compuestos de trihidrocarbiloaluminio, especialmente compuestos de tri-alquil(C_2 - C_{20})-aluminio, muy especialmente compuestos de tri-n-alquil(C_4 - C_8)-aluminio. Muy idealmente, los cocatalizadores son los correspondientes derivados siloxidialquilaluminicos, derivados ariloxidialquilaluminicos o sus mezclas. Los expertos en la técnica entenderán que la mezcla real de reacción comprende un equilibrio de posibles
15 productos, de los que los anteriores comprenden un componente.

Mediante el uso de un cocatalizador según la presente invención, una o más propiedades de proceso o producto se ven afectadas beneficiosamente. Los ejemplos incluyen la capacidad para preparar copolímeros de etileno y uno o más comonómeros, especialmente 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o estireno, que tienen mayor incorporación de comonómero en condiciones de polimerización equivalentes, o alternativamente preparar copolímeros equivalentes a temperaturas de polimerización superiores o concentraciones de comonómero inferiores en la mezcla de reacción. Otra característica beneficiosa del uso de los presentes cocatalizadores puede ser mayor selectividad en la formación de producto como se determina por el aumento de peso molecular (Mw), distribución más estrecha de pesos moleculares (Mw/Mn) de productos de homopolímeros y copolímeros, o una falta relativa de formación o reducción en la formación de una especie particular, tal como una fracción polimérica que tiene cristalinidad, solubilidad, tacticidad, punto de fusión, índice de fluidez, y otras propiedades físicas diferenciadas. Otro resultado deseable del uso de los presentes cocatalizadores puede ser mejores propiedades de proceso tales como mayor actividad o mejor eficiencia de conversión de monómero. En otra realización, los materiales cocatalizadores adecuados se pueden evaluar en función del rendimiento bajo condiciones de reacción no estándar. Por ejemplo, debido a sustancias reaccionantes específicas o impurezas en un reactivo o fuente de monómero, la eficiencia de la polimerización puede verse afectada negativamente por el uso de cocatalizadores conocidos previamente. Los ejemplos incluyen el uso de comonómero, especialmente 1-octeno, preparado por gasificación (reacción de una mezcla de H_2/H_2O) con carbón, turba, celulosa, u otra fuente de carbón, y fraccionamiento de la mezcla resultante.
20
25
30

En otra realización de la invención, se puede utilizar una mezcla de cocatalizadores para obtener una mezcla de propiedades poliméricas o para maximizar los beneficios de composiciones catalizadoras individuales. Por ejemplo, se pueden utilizar cantidades de cocatalizadores estándar, especialmente compuestos de trialquilaluminio como un catalizador secundario en combinación con los cocatalizadores de la presente invención para obtener un polímero con distribución más ancha de pesos moleculares, incluyendo un producto de distribución bimodal de pesos moleculares, o para obtener una pequeña cantidad de un polímero con alto contenido de comonómero íntimamente mezclado con una matriz de un polímero con bajo contenido de comonómero, formando así mezclas deseables de polímeros simplemente a través de alterar el cocatalizador o mezcla de cocatalizadores utilizados en la reacción o en reactores separados usados en la polimerización. Un cocatalizador secundario utilizado preferido para este fin es trietilaluminio, utilizado en cantidades de 1:1 a 1000:1, preferiblemente de 10:1 a 100:1, basadas en titanio del procatalizador.
35
40

Método de alto rendimiento

45 En una realización de la invención, mezclas de componentes de partida (tales como compuestos procatalizadores, cantidades cocatalizadores, modificadores de polimerización, monómeros, disolventes) se combinan en diferentes proporciones, órdenes o métodos. Las polimerizaciones se realizan en condiciones variables para crear una librería o matriz de productos. En esta realización las condiciones del proceso de polimerización son variables que se pueden combinatorializar. Las condiciones de proceso adecuadas que se pueden combinatorializar incluyen
50 cantidades y proporciones de componentes de partida, repeticiones de etapas de proceso, purificación (lavado) y recuperación de composiciones catalizadoras, tiempo permitido para la formación de catalizador, temperatura y presión de la reacción de formación de catalizador, velocidad de adición de componentes de partida a la reacción, tiempo de residencia (o velocidad de separación de producto), temperatura de polimerización, presión y atmósfera de reacción, velocidad de mezcla, y otras condiciones que los expertos en la técnica reconocerán.

55 Además, las realizaciones anteriores se pueden combinar conjuntamente. Por ejemplo, esta invención se puede practicar teniendo diversidad en los componentes de partida usados; teniendo diversidad en las condiciones de reacción usadas para formar la librería de catalizadores (tales como tiempo, temperatura, velocidad de mezcla, u otras condiciones usadas en la formación de catalizador); por diversidad en las condiciones de polimerización usadas; o por una combinación de todas las variables anteriores. La librería de catalizadores se rastrea por la

medida de la productividad catalítica tal como el calor liberado o masa de polímero generado, o más preferiblemente, consumo de uno o más monómeros. La librería de polímeros se rastrea para determinar si un polímero de interés se ha creado usando técnicas de análisis convencionales o una de muchas técnicas diferentes de caracterización rápida de polímeros.

- 5 Por ejemplo, el porcentaje de solubles de poli(propileno) en xileno se puede medir mediante el uso del método ASTM D 5492-98 o técnica equivalente. Este método determina la fracción de una muestra de poli(propileno) que es soluble en o-xileno a 25 °C. La fracción soluble tiene una buena correlación con la cantidad del polímero que es amorfo. Sin embargo, el método ASTM usa análisis gravimétrico y requiere aproximadamente 2 g de muestra y casi 4 horas para terminar. Una técnica alternativa usa triclorobenceno (TCB) a temperaturas elevadas (hasta 150°C)
- 10 para tratar la muestra, tamaño de muestra más pequeño (menos de 50 mg), y es susceptible de rápido análisis por absorción IR o índice de refracción para cuantificar el contenido de solubles. La técnica es un indicador de contenido de polímero amorfo igualmente fiable que el método de xileno. Además, la prueba del porcentaje de solubles en TCB se puede automatizar a través del uso de manipulación robótica, filtración paralela, y análisis rápido en serie para lograr un rastreo rápido de polímeros, y se puede unir a otras pruebas rápidas que también usan TCB como disolvente, tal como la cromatografía de permeación en gel.
- 15

Las realizaciones de esta metodología se pueden combinar en un sistema flexible que incluye un número de estaciones diferentes que incluye una o más estaciones para combinar materiales de partida, filiación de librerías, realización de las reacciones de interés, y rastreo de los resultados del proceso. El sistema incluye un sistema de control que controla, monitoriza y dirige las actividades del sistema de modo que un usuario puede diseñar toda una serie de experimentos introduciendo el diseño de librerías, rastreo, o criterios de manipulación de datos.

20

Los expertos en la técnica entenderán la variedad de métodos para crear diversidad en las librerías de esta invención. Los rastreos se utilizan para determinar si la diversidad ha producido un producto o proceso de interés midiendo directamente parámetros de proceso, proporcionando así un medio cuantificador para evaluar los miembros individuales de la librería.

- 25 En particular, esta invención proporciona el método para la síntesis de librerías de compuestos metálicos, complejos o mezclas mediante una variedad de rutas para la evaluación como componentes catalizadores. Componentes adicionales para la composición catalizadora se pueden ordenar como librerías o incluir como una constante o reactivo estandarizado. La activación opcional de esos compuestos, complejos o mezclas en librerías de catalizadores activados se puede incluir también, en particular cuando el activador es una de las variables a incluir o rastrear. Después de ser preparadas las librerías de precursores, procatalizadores, catalizadores, cocatalizadores, y/o modificadores de catalizadores, la invención proporciona rastreo de una o más de ellas. El rastreo puede ser en, por ejemplo, una serie de reactores de polimerización individuales que proporciona información detallada sobre actividad catalítica y cinética bajo una variedad de opciones y condiciones de reacción, incluyendo elección de monómeros y comonómeros, disolvente, presión, temperatura, velocidad de agitación, volumen, relaciones estequiométricas, y orden de adición de las sustancias químicas. Por tanto, se puede optar por "combinatorializar" cualquiera de las condiciones de reacción de polimerización para una sola o para múltiples librerías. Por esto se entiende que miembros individuales de las diversas librerías se combinan y opcionalmente se someten a una o más etapas de proceso para formar finalmente una composición catalizadora que se prueba para propiedades de polimerización de olefinas, propiedades poliméricas u otras propiedades de rendimiento catalítico. Se puede usar "combinatorialización" de las condiciones de polimerización para rastrear las condiciones de proceso óptimas. Las etapas opcionales en este proceso combinatorio de polimerización por adición incluyen un rastreo primario previo al rastreo en los reactores de polimerización individuales. Un rastreo primario puede comprender por ejemplo un rastreo óptico bajo condiciones de polimerización que determina simplemente qué miembros de la librería de catalizadores tienen cualquier actividad. Otra etapa opcional es caracterizar además los polímeros resultantes formados en el reactor de polimerización. Tal rastreo adicional puede utilizar una cromatografía líquida rápida y/o sistema de dispersión de luz, o determinar las propiedades químicas, físicas o mecánicas de los polímeros resultantes.
- 30
- 35
- 40
- 45

En todos los ejemplos anteriores es deseable aplicar herramientas de evaluación estadística para refinar datos generados por las polimerizaciones individuales u otras reacciones. De esta manera, los resultados no fiables o defectuosos se pueden eliminar e identificar más fácilmente las tendencias reales en los datos. Idealmente, los datos que satisfacen requisitos estadísticamente significativos, especialmente los datos que satisfacen un intervalo de confianza de 95 por ciento o mayor, se usan en la presente invención. Frecuentemente, con el fin de evaluar múltiples candidatos bajo condiciones de polimerización ligeramente diferentes es necesario además calcular valores de conversión bajo condiciones de reacción estándar basados en un modelo teórico de polimerización. Por tanto, la selección del deseado parámetro de proceso o producto se puede basar en resultados calculados más que en los reales.

50

55

Los miembros de una librería de precursores, librería de procatalizadores, librería de modificadores de polimerización, librería de cocatalizadores, o librería de productos se almacenan o proporcionan normalmente en un formato direccionable espacialmente, lo que significa que cada compuesto o mezcla se separa de los(as) otros(as), en forma líquida o sólida, preferiblemente en forma líquida tal como una disolución o suspensión, y retenida en un vial sellado. Debido a la reactividad o afinidad de muchos de los componentes, reactivos o disolventes utilizados en

60

la formación de diversas librerías con el aire o humedad, los viales individuales, todos los recipientes de reacción, e incluso el aparato combinatorio íntegro se mantienen preferiblemente bajo condiciones atmosféricas inertes.

Una opción para la creación de la librería de procatalizadores puede incluir la generación de disoluciones madre de la librería de precursores, procatalizadores o catalizadores, de modo que cada miembro de la librería está hecho de los mismos miembros de la librería matriz por medio de diferentes reacciones o bajo diferentes condiciones de reacción o por combinación con diferentes activadores o modificadores de catalizadores. En una realización preferida, la librería de procatalizadores, librería de modificadores de polimerización, librería de catalizadores, librería de activadores de catalizadores, o sus precursores se proporcionan en forma líquida, por ejemplo con cada compuesto almacenado en un recipiente separado, preferiblemente en forma diluida o como una suspensión en un líquido tal como un hidrocarburo, halocarbono o hidrocarburo halogenado. Preferiblemente, los compuestos o mezclas que constituyen la librería matriz se almacenan en viales que tienen un septo u otro mecanismo de sellado que puede ser penetrado por una aguja que puede estar sobre un brazo robótico de robots de manipulación de líquidos conocidos.

Una librería de catalizadores se puede formar a partir de diversas combinaciones de las otras librerías o patrones para formar así una matriz. En una realización preferida, al menos un miembro de la librería de precursores o librería de procatalizadores se combina con al menos un cocatalizador. Muy idealmente las librerías se combinan y las condiciones de reacción se hacen variar para formar al menos 10, preferiblemente al menos 25, más preferiblemente al menos 30, y lo más preferiblemente al menos 50 miembros de librería de catalizadores o miembros de procesos de polimerización de la matriz resultante.

En algunas realizaciones, los diversos compuestos se pueden combinar sin determinación del producto de tal combinación, o si, de hecho, se forma un producto en absoluto. El compuesto precursor, procatalizador, catalizador, cocatalizador, o modificador de polimerización se puede añadir al recipiente de reacción al mismo tiempo o secuencialmente. Se pueden añadir antes o junto con sustancias reaccionantes adicionales cualesquiera usadas en la reacción de interés. Alternativamente, algunos o todos los compuestos se pueden hacer reaccionar o combinar previamente y recuperar o purificar antes de usar en un proceso posterior. Como tal, el resultado de la combinación no necesita determinarse.

La librería de productos (procatalizador, cocatalizador, catalizador, modificador de polimerización, o polímero) tiene diferentes miembros resultantes de combinatorializar las variables de proceso en la reacción de interés. Las variables de proceso que se pueden combinatorializar incluyen los tipos, cantidades, y relaciones de componentes de partida, tiempo de reacción, temperatura de reacción, presión de reacción, velocidad y/o método de adición de componentes de partida a la reacción (o reactor), tiempo de residencia (es decir, la velocidad y/o método de separación de producto de la reacción o reactor), velocidad y/o método de agitación de la reacción, velocidad y/o método de extinción de la reacción, ambiente de la reacción, y otras condiciones que los expertos en la técnica reconocerán.

Por tanto, los expertos en la técnica recocerán el gran número de diferentes combinaciones posibles de precursores, modificadores, activadores, u otros componentes de partida que se pueden combinar conjuntamente para formar las librerías de catalizadores. Además, esta metodología de combinación se puede combinar con combinaciones de diversas condiciones de reacción, incluyendo diferentes proporciones de componentes de partida, diferentes temperaturas, disolventes, monómeros, presiones, velocidades de mezcla, tiempos, orden de adición de sustancias químicas o ambientes para formar librerías de productos enormemente diferentes.

En la metodología de esta invención, una librería se rastrea para una propiedad o compuesto de interés. El rastreo tiene lugar mientras se realiza la reacción de interés, es decir, en tiempo real. Como se usa en esta memoria, "rastreo" se refiere a probar una librería para una propiedad deseada por la medida de una o más variables de producto o proceso, preferiblemente una o más variables de proceso bajo condiciones de polimerización por adición. Un rastreo de una o más variables de proceso se puede combinar con la evaluación de propiedades de producto de interés, si se desea. Por ejemplo, las reacciones de polimerización realizadas en un reactor de polimerización, especialmente un reactor de polimerización en disolución, se pueden evaluar por el consumo de monómero, evolución de temperatura, y/o cambio de presión, viscosidad, tamaño de partícula, o color, y correlacionar individual o colectivamente estos resultados con el rendimiento catalítico o una o más propiedades poliméricas. Los ejemplos de propiedades poliméricas adecuadas que se pueden correlacionar así con los datos del proceso en línea incluyen el peso molecular, distribución de pesos moleculares, contenido de comonómero, cristalinidad, punto de fusión, índice de fluidez, tacticidad, solubilidad, densidad. Sin embargo, debido al hecho de que tales propiedades de producto son solo comprobables tras la finalización de la polimerización y están sujetas a posible variabilidad debido a cualquier retraso de tiempo subsiguiente y cambio en el medio, el uso de variables de proceso como rastreo primario da como resultado un método preferido y muy fiable para el análisis en investigación combinatoria de polimerización por adición.

Cada uno de estos tres tipos de librerías se puede almacenar en un estado líquido o sólido y recuperar del almacenamiento para combinación, filiación, funcionamiento en la reacción de interés, rastreo, o sus combinaciones. Las librerías se almacenan preferiblemente en un bastidor de almacenamiento que mantiene las librerías por separado una de otra. Las librerías se pueden recuperar del almacenamiento bien manualmente o automáticamente,

5 usando robots automatizados conocidos. Los robots específicos útiles para recuperar tales librerías almacenadas incluyen sistemas tales como los comercializados por Aurora Biosciences u otros vendedores robóticos conocidos. Si las librerías se almacenan en fase sólida los miembros requieren normalmente disolución o suspensión, que se puede realizar en una estación de disolución o suspensión, o si se proporciona volumen suficiente para almacenamiento de librerías en el recipiente o cámara que contiene la muestra. Una estación de dilución es un lugar en donde los miembros de librerías se disuelven en un disolvente adecuado y después se transportan además para usar en la reacción de interés o en un rastreo. Alternativamente, se pueden manipular materiales sólidos usando una unidad robótica de dosificación de sólidos.

10 Cada librería de precursores, procatalizadores, modificadores de polimerización, cocatalizadores, o catalizadores se puede convertir en una o más librerías filiales a través de la formación de matrices. Una librería filial se crea a partir de la librería matriz tomando una o más alícuotas de uno o más miembros de la librería matriz, y opcionalmente se tratan en condiciones diferentes a las de la librería matriz o se convierten de otro modo, para formar una segunda librería. Un número limitado de miembros de la librería matriz se puede hacer filial de esta manera, o todos los miembros se pueden hacer filiales al menos una vez para crear una librería filial. Por tanto, una librería filial puede ser más pequeña o mayor que la librería matriz en términos del número de miembros y del tamaño de muestra. La filiación se realiza con el fin de proporcionar múltiples librerías para múltiples reacciones de interés o múltiples rastreos sin tener que volver a crear la librería matriz.

20 En una realización, se monta exteriormente un dispositivo de filtración y se inserta en cada celda con objetivos de realizar una separación deseada y se separa o desacopla de la celda tras la finalización de la separación. Alternativamente se puede proporcionar una estación de filtrado en la que cada celda o sus contenidos se transfieren para tratamiento adicional. La estación de filtrado es útil para separar por filtración agentes o productos en fases sólidas de productos o precursores líquidos. Idealmente, la estación de filtrado se puede usar múltiples veces restableciendo las condiciones originales de proceso tras cada filtración.

25 La filtración proporciona facilidad en la síntesis de las librerías de procatalizadores, cocatalizadores y catalizadores. Los precursores, procatalizadores, cocatalizadores y/o sus componentes se pueden proporcionar en fase sólida en un solo reactor, mientras que diversos reactivos, disolventes y modificadores de catalizadores se combinan y los reactivos o subproductos en exceso se separan. Esta técnica permite generalmente el uso de un exceso de cualquier reactivo o disolvente, facilidad de purificación o elaboración, y automatización del proceso.

30 Las técnicas adecuadas para rastrear composiciones útiles en esta invención incluyen termografía infrarroja (IR) o espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) o luz visible u otra visión óptica como se describe en los documentos WO 98/15815 o WO 98/15805. Usar una técnica óptica conlleva típicamente insertar los materiales de partida (por ejemplo, miembro de librería con sustancias reaccionantes o monómero) en un formato de matriz en una cámara (por ejemplo una cámara de vacío o una cámara presurizada con un gas inerte). La reacción de interés se realiza en paralelo en la cámara usando una placa que tiene múltiples pocillos para los miembros catalizadores o materiales de partida para los miembros de productos (tales como una placa de microtitulación, por ejemplo). La cámara tiene una ventana que permite el acceso a la cámara óptica (por ejemplo, fluoruro cálcico o cristal de zafiro para una cámara IR). Mientras se realiza la reacción de interés, la reacción se monitoriza. Por ejemplo, una cámara de IR o termopar puede registrar calor liberado por la reacción. Un método preferido para monitorizar unas condiciones de proceso es la medida de consumo de monómero, típicamente midiendo el flujo de uno o más monómeros en un diferente reactor sellado o la disminución de presión con el tiempo dentro de un reactor sellado que opera bajo condiciones de polimerización.

45 Reactores adecuados adicionales son los que incluyen la capacidad para combinatorializar ciertas variables de proceso tales como la temperatura, tiempo, velocidad de alimentación, velocidad de mezcla. Por supuesto, además o en lugar de ello las sustancias reaccionantes, catalizadores, iniciadores, o modificadores de polimerización se pueden modificar o combinar también en diferentes cantidades, como se ha descrito previamente. Otras técnicas para rastrear las diversas librerías en esta invención se pueden conocer o desarrollar por los expertos en la técnica para reacciones específicas de interés. Se puede usar cualquiera de los rastreos anteriores como un rastreo primario, que sirve para eliminar rápidamente algunos de los miembros de librerías o librería filial de catalizadores, eliminando así la necesidad de pruebas adicionales más detalladas.

50 Debido a la amplia aplicabilidad de esta invención a una amplia variedad de condiciones de polimerización, se puede usar un enfoque combinatorio para identificar óptimos precursores, procatalizadores, cocatalizadores, y composiciones catalizadoras para usar en reacciones de polimerización por adición. Una ventaja del presente enfoque combinatorio es que la elección de precursor, procatalizador, cocatalizador, modificador de polimerización, y composición catalizadora se puede adaptar a condiciones específicas de polimerización.

55 La escala de las polimerizaciones utilizadas en las presentes operaciones de rastreo utiliza preferiblemente precursores, procatalizadores o composiciones catalizadoras en una cantidad de 0,01 μg a 1,0 g, más preferiblemente entre 0,1 μg y 0,1 g, aunque se puede modificar la escala como se desee dependiendo del equipo usado. Los expertos en la técnica pueden determinar fácilmente conjuntos apropiados de reacciones y condiciones de reacción para generar y/o evaluar las librerías de interés.

- Los miembros de las diversas librerías se pueden colocar de una manera lógica o aleatoria en matrices de múltiples tubos o placas de pocillos múltiples, preferiblemente en forma de una matriz. Preferiblemente, los líquidos son disoluciones diluidas o suspensiones de los compuestos o mezcla de interés. En una realización preferida, se prepara una matriz A×B con diversas combinaciones de precursor, procatalizador, cocatalizador o catalizador de interés. Sin embargo, también es posible evaluar un solo procatalizador con una pluralidad de cocatalizadores, opcionalmente con diferentes temperaturas de polimerización, concentraciones, presiones, monómeros, u otras condiciones de reacción, y después, opcionalmente repetir el proceso como se desee con una pluralidad de diferentes compuestos de estudio.
- El comportamiento de la combinación particular de miembro de librería, reactivo, o condición de proceso bajo las condiciones de reacción de interés se mide y correlaciona con la combinación específica probada. Se pueden aplicar ajustes a los datos para compensar las condiciones no estándar, variación sistemática, u otra variable. Además, se pueden realizar análisis estadísticos para manipular los datos en bruto y determinar la presencia de variación inexplicable de datos. La matriz se puede ordenar de una manera tal como para acelerar la síntesis y/o evaluación, para maximizar el contenido de información obtenida de las pruebas, para facilitar la evaluación rápida de tales datos, o minimizar la variación de datos, si se desea. Los métodos para organizar librerías de compuestos son muy conocidos por los expertos en la técnica, y se describen por ejemplo en la patente de US 5.712.171. Tales métodos se pueden adaptar fácilmente para usar con los compuestos y parámetros de proceso descritos en la presente memoria.
- Rastreando múltiples variaciones sintéticas de un procatalizador, modificador de polimerización, cocatalizador, o composición cocatalizadora, se puede determinar rápidamente la selección del candidato óptimo. Las propiedades físicas y químicas deseadas para los diversos miembros de librerías o librerías filiales se pueden optimizar fácilmente, y correlacionar directamente con los cambios químicos y físicos dentro de una matriz o sub-matriz particular.
- La polimerización que usa los diversos miembros de las librerías implica generalmente poner en contacto sus mezclas apropiadas bajo condiciones de polimerización en los tubos o pocillos en un bastidor de tubos múltiples o placa de pocillos múltiples, y permitiendo que la reacción de polimerización por adición tenga lugar mientras se monitoriza una o más variables de proceso, especialmente el desprendimiento de calor o consumo de monómero. Debido a la facilidad y exactitud de la monitorización de flujo gaseoso, el consumo de etileno en la polimerización de interés, opcionalmente correlacionada con el desprendimiento de calor, es la variable de proceso más deseada para rastrear en esta invención. El rastreo secundario de propiedades poliméricas, especialmente la tacticidad, contenido de comonómero, peso molecular, o distribución de pesos moleculares se correlacionan además opcionalmente con los datos de proceso según la presente invención.
- Normalmente se usan brazos robóticos y dispositivos de pipetas múltiples para añadir reactivos apropiados a los reactores de polimerización apropiados, tales como los tubos de bastidores de tubos múltiples, o pocillos de las placas de pocillos múltiples. Alternativamente, pero menos idealmente, se puede utilizar un reactor de polimerización común secuencialmente para realizar las polimerizaciones de estudio. Los tubos se cubren idealmente con un septo de caucho o cubierta similar para evitar contaminación, y los reactivos se añaden por medio de inyección mediante una aguja insertada a través de la cubierta. Equipo adecuado de proceso para las operaciones anteriores se ha descrito previamente en los documentos USP 6.030.917, USP 6.248.540 y EP-A-978.499.
- En una realización, las polimerizaciones se realizan a través de control por ordenador. La identidad de cada uno de los compuestos de la librería se puede almacenar en un ordenador en un "mapa de memoria" u otros medios para correlacionar los datos con respecto a las polimerizaciones. Alternativamente, la química se puede realizar manualmente, preferiblemente en bastidores de tubos múltiples o placas de pocillos múltiples, y la información se almacena por ejemplo en un ordenador.
- La invención incluye preferiblemente un sistema de ordenador capaz de almacenar información relativa a la identidad de los compuestos y mezclas en las librerías y las corrientes de producto obtenidas de las polimerizaciones. En el ordenador se almacena software para manejo de datos. Se puede usar software de base de datos relacional para correlacionar la identidad de los compuestos usados en cada polimerización y los resultados. Numerosos programas de software de base de datos relacional disponibles comercialmente se conocen y están disponibles para el experto en la técnica. Aunque el software de base de datos relacional es un tipo preferido de software para el manejo de datos obtenidos durante los procesos descritos en la presente memoria, se puede usar cualquier software que es capaz de crear un "mapa de memoria" de los compuestos de prueba y correlacionar esa información con la información obtenida de las polimerizaciones.
- Se puede usar cualquier tipo de placa de múltiples pocillos o matriz de múltiples tubos normalmente usados en química combinatoria. Preferiblemente, el número de pocillos o tubos es superior a 30, y hay un tubo en al menos 60 por ciento de las posiciones en cada matriz de múltiples tubos. La forma del bastidor no es importante, pero preferiblemente el bastidor es cuadrado o rectangular. Los tubos pueden estar hechos, por ejemplo, de plástico, vidrio, o un metal inerte tal como acero inoxidable. Debido a las temperaturas relativamente altas utilizadas en las síntesis de composiciones catalizadoras de Ziegler-Natta, idealmente superiores a 80°C, más preferiblemente superiores a 90°C, se utilizan preferiblemente reactores de vidrio o metal, preferiblemente de acero inoxidable.

Se puede usar cualquier tipo de manipulador de líquidos que pueda añadir reactivos a, o separar reactivos de, los pocillos y/o tubos. Muchos conllevan el uso de brazos robóticos y dispositivos robóticos. Se conocen bien dispositivos adecuados por los expertos en la técnica de la química combinatoria. Las celdas individuales también están idealmente dotadas de, o son accesibles por, un medio de filtro a través del cual los reactivos líquidos, productos o subproductos se pueden separar, dejando los productos o reactivos sólidos en la celda. El aislamiento de productos poliméricos se puede lograr usando desvolatilizadores o evaporadores centrífugos disponibles comercialmente, y no necesita ser parte de los procedimientos automatizados del proceso.

Cualquier dispositivo que pueda tomar muestras del (de los) reactor(es) de polimerización y analizar los contenidos se puede usar para el rastreo de productos. Los ejemplos incluyen dispositivos cromatográficos, tales como una cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) analítica o a escala preparativa, GC o cromatografía en columna. Para el análisis de propiedades poliméricas la simple viscosidad en disolución, viscosidad en estado fundido, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR, estudios de solubilidad en xilenos (XS), u otras técnicas analíticas comunes se pueden utilizar para la determinación de propiedades poliméricas.

PREFERIBLEMENTE, en aquellas realizaciones en que se usa una columna cromatográfica (HPLC, GC o cromatografía en columna) el dispositivo tiene la capacidad de identificar cuándo el compuesto de interés se eluye de la columna. Se han usado normalmente diversos medios para identificar cuándo los compuestos de interés se eluyen de una columna, que incluyen detección por ultravioleta (UV), infrarrojo (IR), cromatografía de capa fina (TLC), cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), detector de ionización de llama (FID), resonancia magnética nuclear (RMN), detector evaporativo de dispersión de luz (ELSD), y detección de nitrógeno. Cualquiera de estos medios, y otros conocidos por los expertos en la técnica, se pueden usar, solos o en combinación.

Ejemplos

Se entiende que la presente invención se puede hacer en ausencia de cualquier componente que no se haya descrito específicamente. Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar más la invención. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en una base ponderal. La expresión "durante una noche", si se usa, se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, "temperatura ambiente", si se usa, se refiere a una temperatura de aproximadamente 20-25 °C, y "alcanos mixtos" se refiere a una mezcla de oligómeros de propileno hidrogenados, en su mayoría isoalcanos ($\text{C}_6\text{-C}_{12}$), disponibles comercialmente bajo el nombre comercial Isopar E™ de ExxonMobil Chemicals, Inc. En el caso de que ocurriera una discrepancia entre un nombre de compuesto y su estructura, la estructura será la predominante.

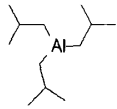
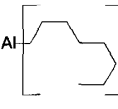
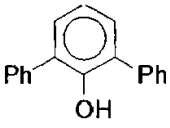
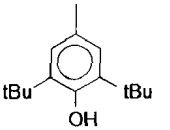

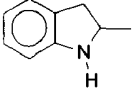

Ejemplo 1

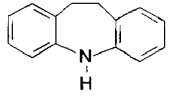
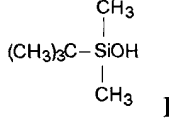
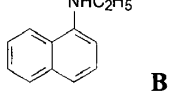
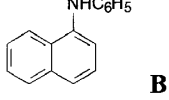
Toda la cristalería se seca a 110°C durante un mínimo de dos horas antes del traslado a una caja seca. Utilizando técnicas publicadas, todos los reactivos y disolventes se purifican y secan antes de usar. Todas las preparaciones se realizaron en una caja seca de la marca Nexus™ (disponible de Vacuum Atmospheres Corporation). Todo el trabajo se realiza bajo atmósfera inerte usando una Chemspeed™ Automated Synthesis Workstation, modelo ASW1000 (disponible de Chemspeed, Inc.).

Se usa una matriz de 16 recipientes (celdas) reactores individuales que tienen cada uno 8 ml de volumen de trabajo para preparar y evaluar una librería de cocatalizadores. Cada celda está dotada de un condensador de reflujo que tiene integrado en el mismo una varilla de filtro de vidrio sinterizado. El procatalizador utilizado es una composición de titanio soportada sobre MgCl_2 preparada esencialmente según las enseñanzas del documento USP 5.844.045, ejemplo 1, por reacción de una dispersión de dicloruro magnésico en alcanos mixtos, primero con una disolución en hexano de dicloruro de etilaluminio en una relación molar de aproximadamente 1:4 y después con una disolución de tetraisopropóxido de titanio en alcanos mixtos para dar una composición que tiene una relación molar Mg/Al/Ti de aproximadamente 40/13/3.

Los cocatalizadores se sintetizan *in situ* por combinación, en una relación molar 1:1, de un ácido de Lewis (A) y un reactivo protonante orgánico (B), algunos de los cuales se identifican además en la Tabla 1. Todas las síntesis se realizan en disolvente de alcanos mixtos con agitación durante una hora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se usa sin aislamiento o purificación. Un total de 94 cocatalizadores candidatos se ponen a prueba. Las identidades de algunos de los reactivos usados y sus productos de reacción (cocatalizadores) se identifican además en la Tabla 1.

Tabla 1

	A1	$\text{Al}(\text{Et})_3$ A2		A3
	B1A1	B1A2	B1A3	
	2,6-difenilfenoxidi-(i-butil)aluminio	2,6-difenilfenoxi-di(etil)aluminio	2,6-difenilfenoxi-di(octil)aluminio	
	B2A1	B2A2	B2A3	
	2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi-di(i-butil)aluminio	2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi-di(etil)aluminio	2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi-di(octil)aluminio	
Ph_2NH , B3	B3A1	B3A2	B3A3	
	difenilamido-di(i-butil)aluminio	difenilamido-di(etil)aluminio	difenilamido-di(octil)aluminio	
	B4A1	B4A2	B4A3	
	piridin-1-il-di(i-butil)aluminio	piridin-1-il-di(etil)aluminio	piridin-1-il-di(etil)aluminio	
	B5A1	B5A2	B5A3	
	2-metil-4,5-benzo-pirrolidin-1-il-di(i-butil) aluminio	2-metil-4,5-benzo-pirrolidin-1-il-di(etil) aluminio	2-metil-4,5-benzo-pirrolidin-1-il-di(octil)aluminio	
$(\text{bencil})_2\text{NH}$ B6	B6A1	B6A2	B6A3	
	dibencilamido-di(i-butil)aluminio	dibencilamido-di(etil)aluminio	dibencilamido-di(etil)aluminio	
$(i\text{-Pr})_2\text{NH}$ B7	B7A1	B7A2	B7A3	
	di(i-propil)amido-di(i-butil)aluminio	di(etil)amido-di(i-butil)aluminio	di(octil)amido-di(i-butil)aluminio	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ B8	B8A1	B8A2	B8A3	
	bis(trimetilsilil)amido-di(i-butil)aluminio	bis(trimetilsilil)amido-di(etil)aluminio	bis(trimetilsilil)amido-di(octil)aluminio	
Ph-OH B9	B9A1	B9A2	B9A3	
	fenoxidi(i-butil)-aluminio	fenoxidi(etil)-aluminio	fenoxidi(i-butil)-aluminio	
$\text{F}_5\text{C}_6\text{OH}$ B10	B10A1	B10A2	B10A3	
	pentafluorofenoxi-di(i-butil)aluminio	pentafluorofenoxi-di(etil)aluminio	pentafluorofenoxi-di(octil)aluminio	
	B11A1	B11A2	B11A3	
	3,5-dimetil-2,4-pirazol il(di(i-butil)aluminio -1-	3,5-dimetil-2,4-pirazol il(di(etil)aluminio -1-	3,5-dimetil-2,4-pirazol il(di(octil)aluminio -1-	

 B12	B12A1	B12A2	B12A3
	1H-dibenzopin-4,5-dihidro-1-il-di(i-butil)aluminio	1H-dibenzopin-4,5-dihidro-1-il-di(etil)aluminio	1H-dibenzopin-4,5-dihidro-1-il-di(octil)aluminio
 B13	B13A1	B13A2	B13A3
	(t-butil)dimetilsiloxi-di(i-butil)aluminio	(t-butil)dimetilsiloxi-di(etil)aluminio	(t-butil)dimetilsiloxi-di(octil)aluminio
 B14	B14A1	B14A2	B14A3
	(etil)(naftil)amido-di(i-butil)aluminio	(etil)(naftil)amido-di(etil)aluminio	(etil)(naftil)amido-di(octil)aluminio
$C_6H_5NHCH_2C_6H_5$ B15	B15A1	B15A2	B15A3
	fenilbencilamido-di(i-butil)aluminio	fenilbencilamido-di(etil)aluminio	fenilbencilamido-di(octil)aluminio
 B16	B16A1	B16A2	B16A3
	(etil)(naftil)amido-di(i-butil)aluminio	(fenil)(naftil)amido-di(etil)aluminio	(fenil)(naftil)amido-di(octil)aluminio
dodecanol B17	B17A1	B17A2	B17A3
	dodeciloxi-di(i-butil)aluminio	dodeciloxi-di(etil)aluminio	dodeciloxi-di(octil)aluminio

Copolimerización de etileno/1-octeno

5 En una caja seca bajo atmósfera de nitrógeno con contenido de oxígeno y agua por debajo de 1 ppm, se transfieren 50 nanomoles de procatalizador (suspendido en disolvente de alcanos mixtos) a una celda de mezcla junto con 5 ml de alcanos mixtos; y la composición cocatalizadora a probar, en una relación molar basada en titanio de 70:1. La suspensión catalítica resultante se agita a temperatura ambiente durante una hora antes de usar. Los reactores de un reactor presurizado paralelo (PPR) de celdas múltiples se cargan con 250 µl de 1-octeno, presurizados con H₂ a 10 psig (200 kPa) seguido por gas etileno a 150 psig (1,1 MPa) y se llevan a la temperatura (165 °C). Las suspensiones catalizadoras se inyectan después en cada celda. La reacción de polimerización se deja continuar durante 15 minutos, momento en el que la reacción finaliza inundando la celda con CO₂ gaseoso. Varias operaciones de control usando cocatalizador de trietilaluminio en una relación molar basada en titanio de 50:1 se realizan también periódicamente (dando un rendimiento medio de 0,1098 g de polímero). Después de la terminación de toda la matriz, las celdas se separan de los reactores, el disolvente se separa y el polímero se recupera. El rendimiento de polímero se determina por el aumento en peso de la celda. Los resultados de productividad determinados como kg de polímero/g de procatalizador hora relativos al control medio, Mw del polímero, y contenido de comonómero para composiciones catalizadoras seleccionadas se muestran en la Tabla 2. Solamente se incluyen cocatalizadores que producen actividades, pesos moleculares o incorporaciones de comonómero mayores que las del control. El Mw medio para las polimerizaciones de control es 0,65x10⁶. La incorporación media de comonómero para las polimerizaciones de control es 2,03 por ciento.

Tabla 2. Resultados de polimerización seleccionados

	Actividad			Mw x 10 ⁶			Porcentaje de octeno		
	A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3
B1				0,71		0,76	4,42		
B2									
B3						0,71	2,19		2,13
B4						0,79			4,03
B5									
B6						1,33			7,60
B7					1,04	1,35		2,62	2,61
B8						1,12			5,00
B9									
B10	1,21		1,16	0,75	0,78	0,77			2,40
B11				0,91	1,02	0,81	24,91		
B12				0,82	0,71	0,86	2,57	2,98	
B13			1,28			0,71			
B14				0,82	0,73	0,92			2,23
B15				0,89			5,32		
B16				0,85		0,90			
B17									

20 Como se puede ver por referencia a la Tabla 2, varios cocatalizadores dan mejor actividad, mayor Mw o mayor porcentaje de incorporación de octeno que el control, TEA. Los cocatalizadores que dan como resultado mejor actividad fueron (t-butil)dimetilsiloxidi(octil)aluminio, pentafluorofenoxidi(i-butil)aluminio y pentafluorofenoxidi(octil)aluminio. Además, dos cocatalizadores, pentafluorofenoxidi(i-butil)aluminio y pentafluorofenoxidi(octil)aluminio, dieron mejor actividad y mayor Mw en comparación con el control, mientras que

pentafluorofenoxi-di(octil)aluminio dio mejor actividad, mayor Mw, y mayor incorporación de octeno en comparación con el control.

Ejemplo 2

5 Basándose en los resultados de los experimentos combinatorios del reactor paralelo, se seleccionaron 30 cocatalizadores candidatos para evaluación bajo condiciones de polimerización continua en disolución, a mayor escala. La síntesis de los compuestos que contienen aluminio se realiza en disolución de hidrocarburo diluido en gran escala durante varias horas de tiempo de reacción. Tres preparaciones ilustrativas siguen.

Preparación de 1-1-3,5-dimetil-2,4-pirazol-1-il-di(i-butil)aluminio (B11A2)

10 En la caja seca, se pesan 290,6 g (3,02 moles, 1,0 equiv) de 3,5-dimetilpirazol (DMP) en un matraz de vidrio seco y se retira de la caja seca. Se prepara una disolución de 353,8 g de trietilaluminio (3,10 moles, 1,025 equiv) en 4,5 L de alcanos mixtos y se divide en cinco matraces de vidrio secos de 1 L. Los matraces se tapan con septos y se retiran también de la caja. Se añaden aproximadamente 5 L de alcanos mixtos a un recipiente de reacción de 30 L burbujeado con N₂ seco y el DMP se añade a través de un embudo bajo un barrido de N₂. Tras agitar la suspensión durante 10 minutos a 22°C se inicia la adición de TEA a través de la cánula. La disolución de TEA se añade lentamente durante un periodo de 1 hora, dando como resultado una exotermia moderada. Tras la adición, la mezcla de reacción se agita durante 2 horas más. La disolución resultante se transfiere a un cilindro de vidrio seco limpio, dando 7,7 kg de disolución.

Preparación de 2-3,5-dimetil-2,4-pirazol-1-il-di(octil)aluminio (B11A3)

20 Las condiciones de reacción de la preparación 1 se repiten sustancialmente excepto que trietilaluminio es sustituido por trioctilaluminio.

Preparación de 3- (t-butil)dimetilsiloxi-di(octil)aluminio (B13A3).

25 En la caja seca, se preparan 1136 g de una disolución al 50 por ciento de tri-*n*-octilaluminio (TNOAL) (3,10 moles, 1,025 equiv) en 1,6 L de alcanos mixtos y se divide en cuatro matraces de vidrio secos de 1 L. Se preparan 400 g de una disolución de t-butildimetilsilanol (TBDMS) (3,02 moles, 1,0 equiv) en alcanos mixtos (volumen total 4 L) y se divide en cuatro matraces de vidrio diferentes de 1 L. Se añaden aproximadamente 4 L de alcanos mixtos a un recipiente de reacción de 30 L burbujeado con N₂ seco y la disolución de TNOAL se añade mediante una cánula. Tras agitar durante 10 minutos a 23°C la disolución de TBDMS se añade a lo largo de 2 horas mediante una cánula, dando como resultado una exotermia moderada. Tras la adición, la mezcla de reacción se agita durante 2 horas más. La disolución resultante se transfiere a un cilindro de vidrio seco limpio, dando 6,7 kg de disolución.

30 Polimerización continua en disolución

35 Se suministra disolvente de alcanos mixtos purificado, etileno, hidrógeno, y 1-octeno a un reactor de 1 galón (3,8 L) dotado de una camisa para el control de temperatura y un termopar interno. El 1-octeno se mezcla con la corriente de disolvente antes de la adición al reactor. Las disoluciones de componentes catalíticos se miden usando bombas y medidores de flujo másico, y se combinan con el disolvente de lavado de catalizador. Esta corriente entra en la parte inferior del reactor a través de un puerto separado de la corriente de monómero. El reactor se pone en marcha lleno de líquido a 450 psig (3,2 MPa) con agitación fuerte. Una corriente de producto se retira continuamente de la parte superior del reactor mientras que los reactivos de nueva aportación y disolvente se cargan en la parte inferior. Se suministra hidrógeno para proporcionar un polímero que tiene una densidad objetivo de aproximadamente 0,920. Las condiciones de estado estacionario se alcanzan después de aproximadamente 4-8 horas de polimerización con una velocidad media de producción bajo condiciones de conversión constante de aproximadamente 4 lbs./hr (1,8 kg/hr). Una corriente de producto se retira continuamente del reactor y el polímero se recupera por adición de una pequeña cantidad de agua, estabilizador y otros aditivos para parar la polimerización, y desvolatilización para separar diluyentes. Todos los cocatalizadores (CC) se prueban con una relación molar basada en titanio de 8:1. Los resultados y propiedades de producto seleccionados se proporcionan en la Tabla 3.

45

Tabla 3

Ensayo	CC	T (°C)	H ₂ ¹	Ef. (g/μg Ti)	I ₂ ²	I ₁₀ /I ₂ ²	Densidad (g/cm ³)
A*	TEA	192,2	11,8	0,54	1,16	9,20	-
1	B9A3	195,6	24,9	0,87	1,31	7,76	0,921
2	B10A1	195,2	24,9	1,31	0,81	7,63	0,922
3	B11A2	195,5	29,9	1,19	1,28	7,64	0,921
4	B11A3	195,2	30,2	0,60	1,22	7,56	0,918
5	B13A1	194,7	15,6	0,89	1,15	8,66	0,921
6	B13A3	194,9	19,9	0,69	1,24	8,03	0,919
7	B17A3	195,0	14,9	0,74	0,93	8,37	0,919
B*	TEA	194,4	10,4	0,43	1,28	8,37	0,920

*comparativo, no un ejemplo de la invención (TEA = trietilaluminio)

¹. cm³/min estándar

². ASTM D-1238, condición 190/2,16 (dg/min)

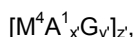
³. ASTM D -1238

5 Como se puede ver por referencia a la Tabla 3, se puede obtener mejor eficiencia en comparación con el uso de cocatalizador de TEA con todos los compuestos enumerados, específicamente pentafluorofenoxidi(i-butil)aluminio, fenoxidi(i-butil)aluminio, (3,5-dimetil-2,4-pirazol-1-il)di-(etil)aluminio, (3,5-dimetil-2,4-pirazol-1-il)di-(n-octil)aluminio, (t-butildimetilsiloxi)di(i-butil)aluminio, (t-butildimetilsiloxi)di(octil)aluminio, y dodeciloxidi(octil)aluminio.

REIVINDICACIONES

1. Un método para identificar una composición catalizadora para usar en la polimerización por adición de Ziegler-Natta heterogénea de un monómero olefínico, comprendiendo dicha composición catalizadora un procatalizador que comprende magnesio y titanio y un cocatalizador, comprendiendo dicho método:

- 5 A) proporcionar una librería que comprende al menos un compuesto procatalizador,
- B) formar una librería de composiciones catalizadoras poniendo en contacto los miembros de dicha librería de procatalizadores con uno o más cocatalizadores y poniendo en contacto la mezcla resultante con un monómero olefínico en condiciones de polimerización olefínica provocando así que tenga lugar una reacción de polimerización,
- C) medir la actividad catalítica durante la polimerización y al menos una propiedad del polímero resultante, y
- 10 D) seleccionar la composición catalizadora de interés con referencia a dicha propiedad polimérica medida, y en donde dicho cocatalizador se forma por reacción de un compuesto de la fórmula:



en donde:

M^4 es B o Al;

- 15 A^1 es independientemente un ligando aniónico o polianiónico;

x' es un número mayor que cero e inferior o igual a 6;

G es una base de Lewis neutra, opcionalmente unida a A^1 ;

y' es un número de 0-4;

z' es un número de 1 a 10;

- 20 con un compuesto de la fórmula: $[(H-J^1)_zA^2]z''$, en donde:

J^1 es NA^3 , PA^3 , S, o O,

z'' es 1 ó 2,

A^2 es hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C_1 - C_{20}), tri-hidrocarbilo(C_1 - C_{10})-sililo, o un derivado suyo polivalente,

- 25 A^3 es hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo inertemente sustituido (C_1 - C_{20}), o un enlace covalente (cuando A^2 es un grupo ligando divalente y z'' es uno); y

z''' es un número de 1 a 10.

2. Un método de la reivindicación 1, en donde todas las etapas de proceso se realizan en el mismo recipiente reactor por medio de procesamiento robótico, controlado por ordenador, y los resultados de rastreo se almacenan en al menos un dispositivo de memoria.
- 30

3. Un método de la reivindicación 1, en donde la librería se usa para formar el eje A de una matriz AxB, y una segunda selección de composiciones o condiciones de proceso se usa para formar el eje B de dicha matriz AxB, y se usa software de base de datos relacional para seleccionar la propiedad de interés de entre el conjunto de pares binarios de dicha matriz AxB.

- 35 4. Un método de la reivindicación 1 en donde el cocatalizador comprende un compuesto seleccionado de (t-butildimetilsiloxi)di(i-butil)aluminio, (t-butildimetilsiloxi)di(n-octil)aluminio, pentafluorofenoxidi(isobutil)aluminio, pentafluorofenoxidi(n-octil)aluminio, fenoxidi(i-butil)aluminio, (3,5-dimetil-2,4-pirazol-1-il)di(etil)aluminio, (3,5-dimetil-2,4-pirazol-1-il)di(n-octil)aluminio, y dodeciloxidi(n-octil)aluminio o la mezcla formada por reacción de cantidades molares aproximadamente iguales de t-butildi(metil)hidroxisilano con tri(isobutil)aluminio o tri(n-octil)aluminio, pentafluorofenol con tri(isobutil)aluminio o tri(n-octil)aluminio, fenol con tri(isobutil)aluminio, 3,5-dimetil-1,4-pirazol con trietilaluminio o tri(n-octil)aluminio, o dodecanol con tri(n-octil)aluminio.
- 40

5. Un método según la reivindicación 4 en donde el procatalizador comprende el producto de reacción de dicloruro magnésico, un dihaluro de alquilaluminio, y un alcóxido de titanio.

6. Un método según la reivindicación 4 para usar en la copolimerización de etileno y 1-octeno.

45