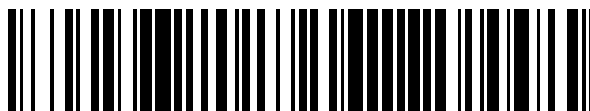


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 317**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2009 E 09709398 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015 EP 2242580**

54 Título: **Catalizador Ziegler-Natta**

30 Prioridad:

07.02.2008 US 69190

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

17.07.2015

73 Titular/es:

**FINA TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
P.O. Box 674412
Houston, TX 77267-4412, US**

72 Inventor/es:

**VIZZINI, KAYO y
KNOEPPPEL, DAVID**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 541 317 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador Ziegler-Natta

Campo

5 La presente invención se refiere en general a catalizadores, a procedimientos de fabricación de catalizadores y a procedimientos de uso de catalizadores en polimerización. Más particularmente, la presente invención se refiere a catalizadores Ziegler-Natta y a procedimientos mejorados de elaborar tales catalizadores.

Antecedentes

10 Un componente catalizador de polimerización de tipo Ziegler-Natta puede ser un complejo derivado de un haluro de un metal de transición, por ejemplo, titanio, cromo o vanadio, con un hidruro metálico y/o un alquilo metálico que es típicamente un compuesto de organoaluminio. El componente catalizador se compone usualmente de un haluro de titanio soportado en un compuesto de magnesio que forma un complejo con un alquilaluminio. Los procedimientos usuales para sintetizar sistemas de catalizador Ziegler-Natta requieren seis o más etapas y el uso de productos químicos de especialidad caros tales como mezclas. Ejemplos de sistemas de catalizadores, sus procedimientos de preparación y uso se proporcionan en las Solicitudes de Patente de los EE.UU. N.ºs: 4.107.413; 4.294.721; 15 4.439.540; 4.114.319; 4.220.554; 4.460.701; 4.562.173; 5.066.738; 6.693.058; 6.174.971; 6.734.134; 6.846.887; 6.864.207; 6.916.895; 6.930.071; y 6.486.274; así como en las Solicitudes de Patente de los EE.UU. N.ºs: 2005/0209094; 2003/0018143; 2004/0058803; y 2004/0058802. Cualquier mejora en la producción de estos catalizadores que disminuya su coste manteniendo o mejorando mientras la actuación sería extremadamente valiosa.

20 **Sumario**

En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para formar un catalizador que comprende: poner en contacto un compuesto de alquilmagnesio con alcohol para formar un compuesto de dialcóxido de magnesio; poner en contacto el compuesto de dialcóxido de magnesio con una pluralidad de primeros agentes para de este modo formar un producto de reacción sólido "A", en la que la pluralidad de los primeros agentes comprende un primer compuesto, un segundo compuesto y un tercer compuesto; en la que los compuestos primero y segundo están representados independientemente por la fórmula: $A(O_xR^1X_q^1)_y(O_xR^2X_p^2)_z$ en la que A es titanio; X^1 y X^2 son opcionales y cuando uno y/o el otro están presentes, son el mismo heteroátomo o diferentes heteroátomos; R' y R" están seleccionados independientemente de alquilos C_1 - C_{10} que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos; x es 0 o 1; e y+z es la valencia de A; en la que los compuestos primero y segundo se ponen en contacto con el dialcóxido de magnesio en ausencia sustancial de haluro metálico; y en la que el tercer compuesto se pone en contacto el último y es $TiCl_4$ no mezclado. El producto de reacción "A" puede ponerse en contacto después con un segundo agente para formar producto de reacción "B", en el que el segundo agente comprende un haluro metálico; y después el producto de reacción "B" se pone en contacto con un tercer agente que comprende un compuesto de organoaluminio.

35 Otra realización implica un procedimiento para formar polietileno que comprende: proporcionar un compuesto de dialcóxido de magnesio; poner en contacto el compuesto de dialcóxido de magnesio con una pluralidad de primeros agentes no mezclados para de este modo formar un producto de reacción sólido, en el que la pluralidad de los primeros agentes comprende un primer compuesto, un segundo compuesto y un tercer compuesto; en el que los compuestos primero y segundo están representados independientemente por la fórmula: $A(O_xR^1X_q^1)_y(O_xR^2X_p^2)_z$ en la que A es titanio; X^1 y X^2 son opcionales y cuando uno y/o el otro están presentes, son el mismo heteroátomo o diferentes heteroátomos; R' y R" están seleccionados independientemente de alquilo C_1 - C_{10} que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos; x es 0 o 1; e y+z es la valencia de A; en la que los compuestos primero y segundo se ponen en contacto con el dialcóxido de magnesio en ausencia sustancial de haluro metálico; y en la que el tercer compuesto se pone en contacto el último y comprende $TiCl_4$ para formar de este modo un producto de reacción sólido. El producto de reacción sólido puede ponerse en contacto después con agentes seleccionados a partir de 45 agentes halogenantes/agentes de titanación, agentes de activación y combinaciones de los mismos para formar un catalizador; y después el catalizador se pone en contacto con monómero(s) de olefina para formar poliolefina.

En una tercera realización un precursor de catalizadores se forma por un procedimiento que consiste esencialmente en: poner en contacto, en un reactivo individual o en una mezcla de reactivos, un compuesto de dialcóxido de magnesio con una pluralidad de primeros agentes para de este modo precipitar un precursor de catalizador sólido, en el que la pluralidad de primeros agentes comprende un primer compuesto, un segundo compuesto y un tercer compuesto, en la que los compuestos primero y segundo están independientemente representados por la fórmula: $A(O_xR^1X_q^1)_y(O_xR^2X_p^2)_z$, en la que A es titanio; X^1 y X^2 son opcionales y cuando uno y/o el otro están presentes, son el mismo heteroátomo o diferentes heteroátomos; R' y R" están seleccionados independientemente de alquilos C_1 - C_{10} que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos; x es 0 o 1; e y+z es la valencia de A; en la que los compuestos primero y segundo se ponen en contacto con el dialcóxido de magnesio en ausencia sustancial de haluro metálico tal como $TiCl_4$ (puro o disuelto); y en la que el tercer compuesto se pone en contacto el último y es $TiCl_4$.

En cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, el compuesto de alquilmagnesio puede estar representado por la fórmula MgR^1R^2 , en la que R^1 y R^2 están seleccionados independientemente a partir de alquilos

C a C₁₀. Están incluidas realizaciones en las que el compuesto de alquilmagnesio está seleccionado de butileilmagnesio, dietilmagnesio, dipropilmagnesio, dibutilmagnesio y combinaciones de los mismos.

5 En cualquiera de las reivindicaciones descritas en el presente documento, el alcohol puede entrar en contacto con el compuesto de alquilmagnesio en un equivalente desde 0,5 hasta 6 y el alcohol puede estar representado por la fórmula R³OH, en la que R³ está seleccionado de alquilos C₂ a C₂₀.

En cualquiera de estos procedimientos, el producto de reacción B puede ponerse en contacto adicionalmente con haluro metálico o, en una realización adicional puede ponerse en contacto con con compuesto de organoaluminio sin contacto de haluro metálico adicional. Esto puede resultar en reducción de coste sustancial.

10 En cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, R' y R" pueden estar seleccionados independientemente de C₂-C₈, o específicamente un alquilo C₃ o C₄, para ambos compuestos primero y segundo. Y los compuestos primero y segundo se pueden mezclar antes de ponerse en contacto con el dióxido de magnesio, pero se pueden poner en contacto ventajosamente por separado. El primer compuesto puede comprender tetra-n-butil-titanato y el segundo compuesto pueden comprender isopropóxido de titanio o viceversa.

15 En cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, la pluralidad de primeros agentes puede consistir esencialmente en los compuestos primero, segundo y tercero. Ellos se pueden añadir generalmente al compuesto de dióxido de magnesio en equivalentes individuales desde 5 hasta 4.

Descripción

20 Las realizaciones de las invenciones se describirán ahora en mayor detalle más adelante, incluyendo realizaciones específicas, versiones específicas y ejemplos específicos. Un intervalo asociado con grupos de sustituyente químico tal como, por ejemplo, hidrocarburos "C₁ a C₅", se desea para incluir y divulgar específicamente hidrocarburos C₁ y C₅ así como hidrocarburos C₂, C₃ y C₄.

Los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se comunican de forma tan precisa como sea posible. No obstante, cualquier valor numérico contiene de forma inherente determinados errores que resultan inevitablemente de la desviación estándar hallada en las medidas de sus pruebas correspondientes.

25 Adicionalmente como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas del singular "un", "uno" y "el" incluyen sus referentes plurales a menos que el contexto claramente dicte lo contrario. Por ejemplo, se desea que referencias a un "compuesto", un "agente" o un "reactivo" incluyan uno o más compuestos, o agentes y reactivos. Las referencias a una composición o procedimiento que incluyen "un" ingrediente o "una" etapa se desean para incluir otros ingredientes u otras etapas, respetuosamente, en adición al/a la nombrado/a, a menos que se especifique otra cosa.

30 El término "**actividad**" hace referencia al peso de producto producido por peso del catalizador usado en un procedimiento por hora de reacción a un grupo estándar de condiciones (por ejemplo., gramos de producto/gramos de catalizador/hora).

35 El término "**sustituido**" hace referencia a un átomo, radical o grupo que reemplaza a un hidrógeno en un compuesto químico.

El término "**mezcla**" se refiere a una mezcla de compuestos que están combinados y/o mezclados antes de ponerse en contacto con otro compuesto.

Como se usa en el presente documento, "**densidad polimérica**" se mide por medio de ASTM-D-1238.

40 Como se usa en el presente documento, "**índice de flujo de fusión**" se mide por medio de la norma ASTM-D-1238-E.

Como se usa en el presente documento, "**proporción de flujo de fusión**" se mide por medio de la norma ASTM-D-1238-F.

45 El término "**equivalente**" hace referencia a una proporción molar de un componente con respecto a un material de partida. Por ejemplo, el material de partida puede ser un compuesto de alquilmagnesio, o metal magnesio, en algunas realizaciones.

Como se usa en el presente documento, "**distribución de peso molecular**" es la proporción del peso molecular promedio en peso frente al peso molecular promedio en número (Mp/Mn) de un polímero.

50 Como se usa en el presente documento, "**temperatura ambiente**" incluye una temperatura desde aproximadamente 20 °C hasta aproximadamente 28 °C (68 °F hasta 82 °F.) Sin embargo, las medidas de temperatura ambiente generalmente no incluyen monitorización estrecha de la temperatura del ambiente y por lo tanto una relación tal no se desea para unir las realizaciones descritas en el presente documento a cualquier intervalo de temperatura predeterminado. Además, una diferencia de temperatura de unos pocos grados no importa para el fenómeno en

investigación, tal como un procedimiento de preparación.

Como se usa en el presente documento, "sustancialmente libre" o "en la ausencia sustancial de" quiere decir que en lo referido a componentes están presentes no como resultado de adición intencional, sino solamente, suponiendo que existan, como impurezas indeseadas bien puras o bien disueltas.

5 Sistemas catalizadores

Los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta están formados generalmente a partir de la combinación de un componente metálico (por ejemplo, un precursor de catalizador) con uno o más componentes adicionales, un co-catalizador y/o uno o más donantes de electrones, por ejemplo.

10 Un ejemplo específico de un componente catalizador de Ziegler-Natta incluye un componente metálico representado generalmente por la fórmula:



en la que M es un metal de transición, R^A es un grupo halógeno, un grupo alcoxi o un grupo hidrocarboxilo y x es la valencia del metal de transición. Por ejemplo, x puede ser desde 1 hasta 4.

15 El metal de transición puede seleccionarse de los grupos IV a VIB (por ejemplo, titanio, vanadio o cromo). R^A puede seleccionarse a partir de grupos de cloro, bromo, carbonatos, ésteres, o alcoxi en una realización. Ejemplos de componentes catalizadores incluyen $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_{13})_2O_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ y $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$.

20 Los expertos en la técnica reconocerán que un "catalizador" puede "activarse" de algún modo antes de ser útil para promover polimerización. Como se discute anteriormente adicionalmente, en una realización, la activación puede lograrse poniendo en contacto el catalizador con un activador de Ziegler-Natta (activador Z-N), que se refiere también en algunos casos como un "cocatalizador". Las realizaciones de tales activadores Z-N incluyen compuestos de organoaluminio, tales como trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEAL) y triisobutilaluminio (TIBAL), por ejemplo.

25 El catalizador de Ziegler-Natta puede incluir adicionalmente uno o más donantes de electrones, tales como donantes de electrones internos y/o donantes de electrones externos. Los donantes de electrones internos se pueden usar para reducir la forma atáctica del polímero resultante, disminuyendo así la cantidad de productos de xileno solubles en el polímero por ejemplo. Los donantes de electrones internos pueden incluir aminas, amidas, ésteres, cetonas, nitrilos, éteres, fosfinas, diéteres, succinatos, ftalatos, o dialcoxibencenos, por ejemplo. (Véanse, N.º de Patente de los EE.UU. 5.945.366 y N.º de Patente de los EE.UU. 6.399.837.)

30 En una realización, los donantes de electrones externos se pueden usar para controlar adicionalmente la cantidad de polímero atáctico producido. Sea cual sea el uso, los donantes de electrones externos pueden incluir ácidos carboxílicos monofuncionales y polifuncionales, anhídridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, alcoholes, lactonas, compuestos organofosforados y/o compuestos organosilíceos, por ejemplo. En una realización, el donante externo puede incluir difenildimetiletoxisilano (DPMS), cicloheximetildimetoxisilano (CDMS), diisopropildimetoxisilano y/o dicitlopentildimetoxisilano (CPDS), por ejemplo. El donante externo puede ser el mismo o diferente del donante de electrones interno usado.

Los componentes del catalizador Ziegler-Natta pueden estar o no estar asociados con un soporte, bien en combinación entre sí o bien separados unos de otros. Los materiales de soporte de Z-N pueden incluir un dihaluro de magnesio, tal como dicloruro de magnesio o dibromuro de magnesio, sílice, o perlas poliméricas por ejemplo.

40 Los esfuerzos anteriores para formar el catalizador Ziegler-Natta incluyeron generalmente los procedimientos que implican múltiples etapas tal como las que se describen en la Patente de los EE.UU. N.º: 6.734.134 y en la Patente de los EE.UU. N.º: 6.174.971.

Una ilustración representativa, no limitante, de un esquema de reacción de la técnica anterior se puede ilustrar como sigue:

- 1) $MgR^1R^2 + 2 R^3OH \rightarrow Mg(OR^3)_2$
- 45 2) $Mg(OR^3)_2 + ClA(O_xR^4)$, -> "solución A"
- 3) "A" + $TiCl_4/Ti(OR^5)_4$ -> "precipitado B"
- 4) "B" + $TiCl_4$ -> "C"
- 5) "C" + $TiCl_4$ -> "D"
- 6) "D" + AlR^6_3 -> catalizador activo

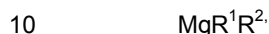
50 Las realizaciones de la presente invención incluyen eliminar al menos una de estas etapas, reduciendo la necesidad

de uno o más reactivos, evitando compuestos mezclados caros y/o reduciendo sustancialmente el requerimiento de disolvente.

5 Las realizaciones típicamente empiezan preparando un compuesto de dialcóxido de magnesio. Los procedimientos incluyen generalmente poner en contacto un compuesto de alquilo de magnesio con un alcohol. En algunas realizaciones, está reacción se lleva a cabo a una temperatura de reacción que varía desde temperatura ambiente hasta 90 °C durante un tiempo de hasta 10 horas, por ejemplo.

El alcohol puede estar con el compuesto de alquilmagnesio en un equivalente desde 0,5 hasta 6 o desde 1 hasta 3, en algunas realizaciones.

El compuesto de alquilmagnesio puede estar representado por la siguiente fórmula:



en la que R¹ y R² están seleccionados independientemente de grupos alquilo C₁ a C₁₀. Ejemplos no limitantes de compuestos de alquilmagnesio incluyen butileilmagnesio (BEM), dietilmagnesio, dipropilmagnesio y dibutilmagnesio.

El alcohol puede estar representado por la fórmula:



15 en la que R³ está seleccionado de grupos alquilo C₂ a C₂₀. Ejemplos no limitantes de alcoholes incluyen generalmente butanol, isobutanol y 2-etilhexanol.

20 Adicionalmente, muchos de los compuestos de alquilmagnesio utilizados para formar catalizadores de Ziegler-Natta y en particular, butileilmagnesio, son materiales de coste alto. Por lo tanto, se pueden incluir una o más realizaciones que modifican y/o reemplazan el compuesto de alquilmagnesio. Por ejemplo, una realización específica incluye utilizar un metal magnesio para la preparación de catalizador en lugar del compuesto de alquilmagnesio.

25 En una realización tal, el magnesio metal puede entrar en contacto con el alcohol (por ejemplo, para formar el dialcóxido de magnesio) a una temperatura desde aproximadamente temperatura ambiente hasta 200 °C, por ejemplo. En una realización, el magnesio metal se pone en contacto con el alcohol a una pluralidad de temperaturas, tales como una primera temperatura desde aproximadamente temperatura ambiente hasta 120 °C y una segunda temperatura desde 100 °C hasta 200 °C, por ejemplo.

30 El magnesio metal puede añadirse al alcohol en un equivalente desde 0,05 hasta 10, o desde 0,05 hasta 2, o desde 0,10 hasta 0,90, o desde 2 hasta 10, o desde 2 hasta 5, por ejemplo. En una realización, una cantidad en exceso del alcohol se pone en contacto con el metal magnesio. En una realización, la mezcla resultante (por ejemplo, dialcóxido de magnesio) se lava después en presencia de un modificador. El modificador puede incluir un compuesto de organoaluminio, tal como trietilaluminio o mezclas de butileilmagnesio y trietilaluminio, por ejemplo.

35 El compuesto dialcóxido de magnesio se pone en contacto después con una pluralidad de primeros agentes para formar producto de reacción, "A", que precipita (es decir como un sólido). En una realización, la pluralidad de los primeros agentes incluye al menos tres compuestos. En una realización, los primeros agentes consisten esencialmente en tres compuestos que reaccionan con el dialcóxido de magnesio.

Una ventaja de algunas realizaciones es la capacidad para usar significativamente menos disolvente (tal como hexano) del que se requeriría de otro modo si una mezcla de alcóxidos se usase y/o si múltiples alcóxidos o mezclas de TiCl₄ se usasen.

40 El dialcóxido de magnesio y los primeros agentes pueden ponerse en contacto en presencia de un reactivo inerte. En algunas realizaciones se usa un reactivo hidrocarburo. Reactivos hidrocarburos adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos sustituidos y no sustituidos e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos. Por ejemplo, el reactivo puede incluir hexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, 1-clorobutano o combinaciones de los mismos.

45 En algunas realizaciones, los primeros agentes y dialcóxido de magnesio se ponen en contacto a una temperatura desde 0 °C hasta 100 °C o desde 20 °C hasta 90 °C durante un tiempo desde 0,2 horas hasta 24 horas o desde 1 hora hasta 5 horas, a temperatura ambiente por ejemplo.

50 En una realización los primeros agentes incluyen al menos un primero, segundo y tercer compuesto activo ("activo" queriendo decir reactivo con el dióxido de magnesio). En otra realización, los primeros agentes se limitan esencialmente a un primero, segundo y tercer compuesto activo. Las realizaciones del compuesto primero y segundo puede representarse generalmente por la fórmula: A(O_xRX_q¹)_y(O_xR²X_p)_z, en la que A es titanio; X¹ y X² son opcionales y cuando uno y/o el otro están presentes, son el mismo heteroátomo o diferentes heteroátomos; R¹ y R² se seleccionan independientemente de alquilos C₁-C₁₀ que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos;

x es 0 o 1; e y+z es la valencia de A. Ejemplos no limitantes de compuestos primeros y segundos incluyen titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetra-iso-propilo, titanato de tetraetilo y titanato de tetra-t-butilo, bis(acetoacetato de etilo)di-isopropóxido de titanio, [titanato de tetrafenilo] pentametilciclopentadieniltitanio trimetóxido, di-i-propoxidebtitanio (IV) es [BREW], 2-etilhexóxido de titanio (IV), tris(2,2,6,6-tetrametil-3-5-heptanodionato de titanio (III), metóxido de titanio, O-aliloxi(polietileno)xi)-triiisopropoxititanato, alilacetoacetatotriisopropóxido de titanio, bis(trietanolamina)-diisopropóxido de titanio, di-n-butóxido(bis-2,4-pentanodionato) de titanio, diisopropóxido(bis-2,4-pentanodionato de titanio, diisopropóxidobis(tetrametilheptanodionato de titanio), titanato de tetra-i-butilo, lactato de titanio, metacrilatotriisopropóxido de titanio, metacriloxietilacetoacetatotriisopropóxido de titanio, 2-metacriloxietoxi)triiisopropóxido de titanio, metoxipropoxititanato, metilfenóxido de titanio, n-nonilóxido de titanio, bis(pentanodionato) de óxido de titanio, titanato de tetra-n-propilo, estearilóxido de titanio, tetraquis(bis 2,2-(aliloximetil)butóxido) de titanio, triisopropóxido tri-n-butilestañóxido de titanio, triisoestearoilisopropóxido de titanio, metoxietoxietóxido trimetacrilato de titanio, trimetilsilóxido de titanio y difenóxido de titanoceno.

En una realización, el tercer compuesto es haluro metálico no mezclado, por ejemplo $TiCl_4$.

La cantidad equivalente de primeros agentes puede variar ampliamente. En una realización, el primer compuesto se pone en contacto con el dióxido de magnesio en un equivalente desde 5 hasta 2 o desde 5 hasta 1. El segundo compuesto se pone en contacto con el dióxido de magnesio en un equivalente desde 5 hasta 3, o desde 1 hasta 2, o desde 0,75 hasta 1,5. El tercer compuesto se pone en contacto con dióxido de magnesio en un equivalente desde 0,5 hasta 4, o desde 1 hasta 4, o desde 2,25 hasta 3.

Los compuestos primero, segundo y tercero se pueden poner en contacto con el dióxido de magnesio con el fin de que el tercer compuesto se ponga en contacto más tarde. Opcionalmente, los compuestos primero y segundo pueden mezclarse o pueden ponerse en contacto simultáneamente, sin embargo, el haluro metálico se pone en contacto el último en al menos una cantidad suficiente para causar precipitación del producto "A".

Poner en contacto los primeros agentes, específicamente el haluro metálico (por ejemplo, $TiCl_4$) con el compuesto dióxido de magnesio causa precipitación del producto de reacción "A." En una realización, los sólidos del producto de reacción "A" se lavan en uno o más reactivos inertes, tales como hidrocarburos aromáticos o alifáticos (hexano, heptano, tolueno, etc.).

El producto de reacción "A" se pone en contacto después con un segundo agente para formar producto de reacción "B." En una realización, el segundo agente incluye un haluro metálico. En una realización el haluro metálico incluye $TiCl_4$. En otra realización, el haluro metálico es $TiCl_4$ que no está mezclado con otro compuesto alguno antes de ponerse en contacto con el producto de reacción "A".

La cantidad de segundo agente puede variar ampliamente. En una realización, el segundo agente se añade en una forma equivalente desde 0,1 hasta 5, o desde 0,5 hasta 3, o desde 1 hasta 2. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y desde en 30 minutos hasta en 3, 2, o 1 horas, por ejemplo.

En una realización el producto de reacción "B" se lava como se describe para producto de reacción.

En una realización, el producto de reacción "B" se pone en contacto con un haluro metálico tal como tetracloruro de titanio. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, por ejemplo y desde en 30 minutos hasta en 3, 2, o 1 horas. La cantidad de tetracloruro de titanio puede variar ampliamente. En una realización, el tetracloruro de titanio se añade en una forma equivalente desde 0,1 hasta 5, o desde 0,5 hasta 3, o desde 1 hasta 2. En una realización el producto se lava después como se describe anteriormente.

En una realización, el producto de reacción "B" se pone en contacto con haluro metálico una vez antes de formación de catalizadores, es decir, antes de entrar en contacto con el tercer agente como se describe más adelante. En otra realización, el producto de reacción "B" se pone en contacto con haluro metálico al menos dos veces antes de ponerse en contacto con el tercer agente.

El producto de reacción "B" se pone en contacto después con un tercer agente para formar un componente catalizador. En una realización el tercer agente comprende un compuesto de organoaluminio.

En una realización el tercer agente se añade al producto de reacción "B" en un equivalente desde 0,1 hasta 2 o desde 0,5 hasta 1,2.

Los compuestos de organoaluminio pueden incluir alquilos de aluminio que tienen la fórmula siguiente:



en la que R^6 es un compuesto C_1 a C_{10} . Ejemplos no limitantes de los compuestos de alquil aluminio incluyen en general trimetil aluminio (TMA), triisobutil aluminio (TIBA), trietil aluminio (TEA), tri-n-octil aluminio y tri-n-hexil aluminio.

Nótese que mientras los componentes de la reacción primaria están ilustrados anteriormente, los componentes adicionales pueden ser productos de reacción o pueden usarse en reacciones y no estar ilustrados anteriormente.

Adicionalmente, aunque se describe anteriormente en el presente documento en términos de etapas de reacción primaria, se conoce por los expertos en la técnica que se pueden incluir etapas adicionales en los esquemas y procedimientos de reacción descritos en el presente documento (por ejemplo, etapas de lavado, filtración, secado, calentamiento y/o decantación), mientras que se contempla adicionalmente que se pueden eliminar o combinar otras etapas en ciertas realizaciones.

En una realización, el catalizador se somete a tratamiento térmico. Tal tratamiento térmico incluye en general calentar el catalizador a una temperatura en el intervalo desde 40 °C hasta 150 °C, o desde 90 °C hasta 125 °C o desde 40 °C hasta 60 °C, por ejemplo. Tal tratamiento térmico puede tener lugar durante un tiempo desde 0,5 horas hasta 24 horas o desde 1 hora hasta 4 horas, por ejemplo.

En otra realización, la catálisis está pre-polimerizada. En general, un procedimiento de prepolimerización incluye poner en contacto una pequeña cantidad de monómero con el catalizador después de que el catalizador se ha puesto en contacto con el co-catalizador. Los procedimientos de pre-polimerización ejemplar se describen en las Patentes de los EE.UU. N.ºs: 5.106.804, 5.153.158 y 5.594.071.

Una cualquiera o más de las realizaciones anteriormente descritas pueden combinarse independientemente con una o más de las otras, en cualquier orden a menos que se especifique otra cosa.

Procedimientos de polimerización

Como se indica en otra parte del presente documento, los sistemas catalizadores se usan para formar composiciones poliolefínicas. Una vez está preparado el catalizador, como se describe anteriormente y/o como se conoce por alguien experto en la técnica, se puede llevar a cabo una diversidad de procedimientos que usan esa composición. El equipo, las condiciones de procesamiento, los reactivos, aditivos y otros materiales usados en procedimientos de polimerización variarán en un procedimiento dado, dependiendo de la composición y de las propiedades deseadas del polímero que se está formando. Tales procedimientos pueden incluir fase de solución, fase gaseosa, fase de suspensión espesa, fase masiva, procedimientos a altas presiones y combinaciones de los mismos, por ejemplo. (Véanse, Patente de los EE.UU. N.º: 5.525.678; Patente de los EE.UU. N.º: 6.420.580; Patente de los EE.UU. N.º: 6.380.328; Patente de los EE.UU. N.º: 6.359.072; Patente de los EE.UU. N.º: 6.346.586; Patente de los EE.UU. N.º: 6.340.730; Patente de los EE.UU. N.º: 6.339.134; Patente de los EE.UU. N.º: 6.300.436; Patente de los EE.UU. N.º: 6.274.684; Patente de los EE.UU. N.º: 6.271.323; Patente de los EE.UU. N.º: 6.248.845; Patente de los EE.UU. N.º: 6.245.868; Patente de los EE.UU. N.º: 6.245.705; Patente de los EE.UU. N.º: 6.242.545; Patente de los EE.UU. N.º: 6.211.105; Patente de los EE.UU. N.º: 6.207.606; Patente de los EE.UU. N.º: 6.180.735 y Patente de los EE.UU. N.º: 6.147.173.)

En ciertas realizaciones, los procedimientos descritos anteriormente en general incluyen polimerizar uno o más monómeros olefínicos para formar polímeros. Los monómeros olefínicos pueden incluir monómeros olefínicos de C₂ a C₃₀, o monómeros olefínicos de C₂ a C₁₂ (por ejemplo, etileno, propileno, buteno, penteno, metilpenteno, hexeno, octeno y deceno), por ejemplo. Otros monómeros incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas C₄ a C₁₈, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas, por ejemplo. Ejemplos no limitantes de otros monómeros incluyen norborneno, nobornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estireno, estireno alquilsustituido, etilideno norborneno, dicitropentadieno y ciclopenteno, por ejemplo. El polímero formado puede incluir homopolímeros, copolímeros o terpolímeros, por ejemplo.

Ejemplos de procedimientos de solución se describen en la Patente de los EE.UU. N.º: 4.271.060, la Patente de los EE.UU. N.º: 5.001.205, la Patente de los EE.UU. N.º: 5.236.998 y la Patente de los EE.UU. N.º: 5.589.555.

Un ejemplo de un procedimiento de polimerización en fase gaseosa incluye un sistema cíclico continuo, en el que una corriente de gas de ciclación (conocida de otro modo como una corriente de reciclaje o un medio de fluidificación) se calienta en un reactor por calor de polimerización. El calor se retira a partir de la corriente de gas de ciclación en otra parte del ciclo por un sistema de refrigeración externo al reactor.

La corriente de gas de ciclación que contiene uno o más monómeros se ha ciclado de forma continua a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente de gas de ciclación se retira generalmente a partir del lecho fluidizado y se recicla de vuelta al interior del reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede retirarse del reactor y el monómero recién preparado puede añadirse para reemplazar el monómero polimerizado. La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar desde aproximadamente 689475,91 pascales manométricos (100 psig) hasta aproximadamente 3447379,54 pascales manométricos (500 psig), o desde aproximadamente 1378951,82 pascales manométricos (200 psig) hasta aproximadamente 2757903,63 pascales manométricos (400 psig) o desde aproximadamente 1723689,77 pascales manométricos (250 psig) hasta aproximadamente 2413165,68 pascales manométricos (350 psig), por ejemplo. La temperatura del reactor en un procedimiento de fase gaseosa puede variar desde aproximadamente 30 °C hasta aproximadamente 120 °C, o desde aproximadamente 60 °C hasta aproximadamente 115 °C, o desde aproximadamente 70 °C hasta aproximadamente 110 °C o desde aproximadamente 70 °C hasta aproximadamente 95 °C, por ejemplo. (Véanse, por ejemplo, Patente de los EE.UU. N.º: 4.543.399; Patente de los EE.UU. N.º: 4.588.790; Patente de los EE.UU. N.º: 5.028.670; Patente de los EE.UU. N.º: 5.317.036; Patente de los EE.UU. N.º:

5.352.749; Patente de los EE.UU. N.º: 5.405.922; Patente de los EE.UU. N.º: 5.436.304; Patente de los EE.UU. N.º: 5.456.471; Patente de los EE.UU. N.º: 5.462.999; Patente de los EE.UU. N.º: 5.616.661; Patente de los EE.UU. N.º: 5.627.242; Patente de los EE.UU. N.º: 5.665.818; Patente de los EE.UU. N.º: 5.677.375 y Patente de los EE.UU. N.º: 5.668.228).

5 Los procedimientos en fase de suspensión espesa generalmente incluyen formar una suspensión de polímero sólido, particulado en un medio de polimerización líquido, al que se añaden monómeros y opcionalmente hidrógeno, junto con catalizador. La suspensión (que puede incluir diluyentes) puede retirarse de forma intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se pueden separar del polímero y se pueden reciclar opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente licuado empleado en el medio de polimerización puede incluir un alcano C₃ a C₇ (por ejemplo, hexano o isobutano), por ejemplo. El medio empleado es generalmente líquido sometido a condiciones de polimerización y relativamente inerte. Un procedimiento de fase masiva es similar a aquel de un procedimiento de suspensión espesa. Sin embargo, un procedimiento puede ser un procedimiento masivo, un procedimiento de suspensión espesa o un procedimiento de suspensión espesa masivo, por ejemplo.

10 En una realización específica, un procedimiento de suspensión espesa o un procedimiento masivo puede llevarse a cabo de forma continua (en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos) en uno o más reactores de bucle. El catalizador, en forma de suspensión espesa o como un polvo seco, que fluye libremente, se puede inyectar regularmente al bucle de reactor, que puede cargarse por sí mismo con suspensión espesa circulante de partículas poliméricas crecientes en un diluyente, por ejemplo. Opcionalmente, se puede añadir hidrógeno al procedimiento, tal como para control de peso molecular del polímero resultante. El reactor de bucle se puede mantener a una presión desde 2,7 MPa (27 bar) a 4,5 MPa (45 bar) y a una temperatura desde 38 °C hasta 121 °C, por ejemplo. El calor de reacción puede retirarse a través de la pared de bucle por medio de cualquier procedimiento conocido para un experto en la técnica, tal como por medio de un tubo provisto de camisa doble.

15 Alternativamente, los reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos se pueden usar, por ejemplo. Tras retirar del reactor, el polímero puede hacerse pasar a un sistema de recuperación de polímeros para procesamiento adicional, tal como adición de aditivos y/o extrusión, por ejemplo.

Los polímeros (y mezclas de los mismos) formados por medio de los procedimientos descritos en el presente documento pueden incluir, pero no están limitados a, polietileno de densidad baja lineal, elastómeros, plastómeros, polietilenos de densidad alta, polietilenos de densidad baja, polietilenos de densidad media, polipropileno (por ejemplo, sindiotáctico, atáctico e isotáctico) y copolímeros de polipropileno, por ejemplo.

20 En una realización, los polímeros basados en etileno pueden tener una densidad desde 0,86 g/cm³ hasta 0,978 g/cm³, o desde 0,88 g/cm³ hasta 0,965 g/cm³; o desde 0,90 g/cm³ hasta 0,96 g/cm³ o desde 0,91 g/cm³ hasta 0,94 g/cm³, por ejemplo.

Tales polímeros basados en etileno pueden tener una distribución de pesos moleculares de al menos 4 o al menos 5, por ejemplo.

25 Los polímeros basados en etileno pueden tener una resistencia a fusión desde 6,5 cN hasta 11 cN, o desde 7 cN hasta 11 cN o desde 7 cN hasta 10 cN, por ejemplo.

Los polímeros de etileno pueden tener un índice de flujo de fusión (MFI) desde 0,01 dg/minuto hasta 1000 dg/minuto., o desde 0,01 dg/minuto hasta 100 dg/minuto, o desde 0,02 dg/minuto hasta 50 dg/minuto o desde 0,03 dg/minuto hasta 0,1 dg/minuto, por ejemplo.

30 Los polímeros basados en etileno pueden tener una proporción de índices de fusión de I₂₁ de al menos aproximadamente 20, o al menos 30, al menos 40, al menos 50 o al menos 55, por ejemplo.

35 Los polímeros y mezclas de los mismos son útiles en aplicaciones conocidas para un experto en la técnica, tales como operaciones de conformación (por ejemplo, extrusión o co-extrusión de películas, láminas, tubos y fibras así como moldeado por soplado, moldeado por inyección y moldeado rotatorio). Las películas incluyen películas sometidas a soplado o películas moldeadas formadas por co-extrusión o por laminación de forma útil como película retráctil, película transparente, película extensible, películas de precinto, películas orientadas, envasados de comida rápida, bolsas resistentes, bolsas para la compra, bolsas de comida horneada y congelada, envasado médico, camisas interiores industriales y membranas, por ejemplo, en aplicación que tiene contacto con alimentos y en aplicación que no tiene contacto con alimentos. Las fibras incluyen operaciones de fibras de hilatura por fusión, de hilatura por solución y sometidas a soplado por fusión para usar en forma tejida o en forma no tejida para fabricar filtros, telas de pañales, prendas médicas y geotextiles, por ejemplo. Los artículos extrudidos incluyen tubos médicos, revestimientos de alambres y revestimientos de cables, geomembranas y revestimientos de estanques, por ejemplo. Los artículos moldeados incluyen construcciones de capa individual y multicapa en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes de comida rígidos y juguetes, por ejemplo.

40 Habiéndose descrito en general la invención, se proporcionan los siguientes ejemplos simplemente para ilustrar ciertas realizaciones de la invención y para demostrar la práctica y las ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no se desean para limitar el alcance de la memoria descriptiva o de las

reivindicaciones en modo alguno.

Ejemplos

Como se usa en el presente documento, "BEM" hace referencia a solución al 20,2 % de butiletilmagnesio (Al al 0,12 % en peso).

5 Como se usa en el presente documento, "EHOH" hace referencia a 2-etilhexanol.

Como se usa en el presente documento, "TNBT" hace referencia a titanato de tetra n-butilo.

Como se usa en el presente documento, "Ti(OiPr)₄" hace referencia a titanato de tetraisopropilo.

Como se usa en el presente documento, "Ti(OEt)₄" hace referencia a titanato de tetraetilo.

Como se usa en el presente documento, "TTBT" hace referencia a titanato de tetra-t-butilo.

10 Como se usa en el presente documento, "Ti(OiPr)₂(EtAcac)₂" hace referencia a titanato de bis(acetoacetato de etilo)diisopropóxido.

Como se usa en el presente documento, "TEAl" hace referencia a trietilaluminio.

Como se usa en el presente documento "TIBAl" hace referencia a triisobutilaluminio.

15 **Catalizador comparativo 1:** La preparación de Catalizador Comparativo 1 se logró suspendiendo 100 mmol (54,7 g) de BEM en hexano (volumen total 100 ml) y agitando (250 rpm) la mezcla a temperatura ambiente. Además, 216 mmol (28,18 g) de EHOH se diluyeron en 50 ml de hexano y la solución resultante se añadió gota a gota a la solución BEM a temperatura ambiente durante 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó después a temperatura ambiente otra hora.

20 La preparación incluyó después añadir 100 mmol (77,5 g) de CITi(O'Pr) (1 M en hexano) a la mezcla a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se obtuvo una solución transparente, libre de sólidos. Se agitó el producto de reacción después a temperatura ambiente durante otra hora.

25 Además, se añadieron 100 mmol (34,4 g) de TNBT y 150 ml de hexano a un cilindro graduado de 500 ml. Se añadieron después 200 mmol (37,04 g) de TiCl₄ gota a gota a la mezcla TNBT a temperatura ambiente durante 10 minutos para formar 2TiCl₄/Ti(OBu)₄. Se añadió después hexano a la mezcla para proporcionar un volumen de mezcla de 300 ml. La mezcla resultante se dejó fijarse después durante 2 horas.

La preparación incluyó después añadir el 2TiCl₄/Ti(OBu)₄ gota a gota para obtener el producto de reacción sólido "A" a temperatura ambiente durante 3 horas. Este producto de reacción se decantó después y los sólidos resultantes se lavaron tres veces con 200 ml de hexano y los sólidos se suspendieron después en 200 ml de hexano.

30 La preparación incluyó después añadir 100 mmol (19,0 g) de TiCl₄ (diluido a 50 ml en hexano) gota a gota al producto de reacción "A" a temperatura ambiente durante 20 minutos para formar producto de reacción "B". El producto de reacción "B" se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. El producto de reacción "C" se decantó después y los sólidos se lavaron con 200 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 200 ml de hexano.

35 La preparación incluyó después añadir 100 mmol (19,0g) de TiCl₄ (diluido a 50 ml en hexano) gota a gota al producto de reacción "C" a temperatura ambiente durante 20 minutos para formar mezcla de reacción "D". La mezcla de reacción "D" se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. La mezcla de reacción "D" se decantó después y los sólidos se lavaron tres veces con 200 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 150 ml de hexano.

40 La preparación incluyó después añadir 16 mmol (7,39 g) de TEAl (al 25 % en peso) a la mezcla de reacción "D" a temperatura ambiente durante 25 minutos para formar el Catalizador Comparativo 1. El Catalizador Comparativo 1 activo se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. El Catalizador Comparativo 1 activo se decantó y secó después, dando como resultado un rendimiento de aproximadamente 14 g.

45 **Catalizador 2:** La preparación del Catalizador 2 se logró suspendiendo 100 mmol (54,7 g) de BEM en hexano (volumen total 100 ml) y agitando a temperatura ambiente a 250 rpm. Además, 216 mmol (28,18 g) de EHOH se suspendió en 50 ml de hexano y la solución resultante se añadió gota a gota a la solución BEM a temperatura ambiente durante 30 minutos. La mezcla de reacción transparente se agitó después a temperatura ambiente durante una hora.

50 La preparación incluyó después añadir 50 mmol (17,02 g) de TNBT (diluido a 100 ml en hexano) a la mezcla a temperatura ambiente durante 1 minuto. Se obtuvo una solución transparente, libre de sólidos. La preparación incluyó después añadir 75 mmol (20,68 g) de Ti(OiPr)₄ (diluido a 50 ml en hexano) a temperatura ambiente durante 1

minuto. La velocidad de agitación se incrementó a 350 rpm.

5 El producto de reacción se agitó después durante 1 hora. 225 mmol (42,7 g) de TiCl_4 (diluidos a 250 ml con hexano) se añadieron a la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 2 horas 50 minutos para formar producto de reacción "A" y mezclar a 350 rpm. El producto de reacción "A" se agitó después a temperatura ambiente a 350 rpm durante otra hora. La mezcla de reacción "A" se decantó después y los sólidos blancos resultantes se lavaron tres veces con 200 ml de hexano. El catalizador sólido se suspendió después en 200 ml de hexano.

10 La preparación incluyó después añadir 100 mmol (19,0 g) de TiCl_4 (diluido a 50 ml en hexano) gota a gota al producto de reacción "A" a temperatura ambiente durante 20 minutos para formar producto de reacción "B". El producto de reacción "B" se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. El producto de reacción "B" se decantó después y el producto sólido "B" se lavó con 200 ml de hexano tres veces. El catalizador 2 se suspendió después en 200 ml de hexano.

15 **Catalizador 3:** La preparación de Catalizador 3 se logró añadiendo 50 mmol (9,5 g) de TiCl_4 (diluido a 25 ml en hexano) gota a gota a la mitad de suspensión de catalizador 2 a temperatura ambiente durante 20 minutos para formar producto de reacción "C". La mezcla de reacción "C" se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. La mezcla de reacción "C" se decantó después y los sólidos se lavaron tres veces con 100 ml de hexano. El catalizador 3 se suspendió después en 100 ml de hexano.

20 **Catalizador 4:** La preparación de Catalizador 4 se logró añadiendo 16 mmol (3,7 g) de TEAL (al 25 % en peso) (diluido a 25 ml) a la suspensión espesa de catalizador 3 a temperatura ambiente durante 25 minutos para formar Catalizador 4. La composición del Catalizador 4 se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. Los sólidos se suspendieron después en 100 ml de hexano.

25 **Catalizador 9* entre el número y coma:** La preparación del Catalizador 5 se logró suspendiendo 100 mmol (54,7 g) de BEM en hexano (volumen total 100 ml) y agitando a temperatura ambiente a 250 rpm. Además, 216 mmol (28,18 g) de EHOH se diluyeron en 50 ml de hexano y la solución resultante se añadió gota a gota a la solución BEM a temperatura ambiente durante 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó después a temperatura ambiente otra hora. La preparación incluyó después añadir 125 mmol (42,55 g) de TNBT (diluido a 130 ml en hexano) a la mezcla a temperatura ambiente durante 1 minuto. Se obtuvo un producto de reacción transparente, libre de sólidos. La velocidad de agitación se incrementó a 400 rpm.

30 El producto de reacción se agitó después durante 1 hora. 225 mmol (42,7 g) de TiCl_4 puro se añadieron después a la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 3 horas 10 minutos para formar producto de reacción "A". El producto de reacción "A" se agitó después a temperatura ambiente a 400 rpm durante otra hora. El producto de reacción "A" se decantó después y los sólidos blancos resultantes se lavaron tres veces con 200 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 200 ml de hexano.

35 La preparación incluyó después añadir 100 mmol (19,0 g) de TiCl_4 (diluido a 50 ml en hexano) gota a gota para formar el producto de reacción "B" a temperatura ambiente durante 20 minutos. El producto de reacción "B" se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. La mezcla de reacción "B" se decantó después y los sólidos se lavaron con 200 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 200 ml de hexano.

40 La preparación incluyó después añadir 100 mmol (19,0 g) de TiCl_4 (diluido a 50 ml en hexano) gota a gota al producto de reacción "B" a temperatura ambiente durante 20 minutos para formar producto de reacción "C". El producto de reacción "C" se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. El producto de reacción "C" se decantó después y los sólidos se lavaron tres veces con 200 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 200 ml de hexano.

45 La preparación incluyó después añadir 16 mmol (7,39 g) de TEAL (al 25 % en peso) al producto de reacción "C" a temperatura ambiente durante 25 minutos para formar el Catalizador 5. La composición del catalizador se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. El Catalizador 5 se decantó y secó después, dando como resultado un rendimiento de aproximadamente 18,5 g.

50 **Catalizador 6* entre el número y coma:** La preparación del Catalizador 6 se logró suspendiendo 100 mmol (54,7 g) de BEM en hexano (volumen total 100 ml) y agitando a temperatura ambiente a 250 rpm. Además, 216 mmol (28,18 g) de EHOH se suspendió en 50 ml de hexano y la solución resultante se añadió gota a gota a la solución BEM a temperatura ambiente durante 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó después a temperatura ambiente otra hora. La preparación incluyó después añadir 73 mmol (20,68 g) de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (diluidos a 50 ml en hexano) a la mezcla a temperatura ambiente durante minutos. Se obtuvo un producto similar a gel sólido transparente al que se añadieron 150 ml de hexano junto con agitación para disolver el material similar a gel. Un producto de reacción "A" se obtuvo tras la adición de 225 mmol (42,7 g) de TiCl_4 (diluido a 130 ml de hexano). Esta mezcla se agitó durante una hora y se decantó después y los sólidos se lavaron con 200 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 200 ml de hexano.

55 La preparación incluyó después añadir 100 mmol (19,0 g) de TiCl_4 (diluido a 50 ml en hexano) gota a gota al producto de reacción "B" a temperatura ambiente durante 20 minutos. El producto de reacción "B" se agitó después

a temperatura ambiente durante otra hora. El producto de reacción "B" se decantó después y los sólidos se lavaron tres veces con 200 ml de hexano. El sólido se suspendió después en 200 ml de hexano.

5 La preparación incluyó después añadir 16 mmol (7,39 g) de TEAI (al 25 % en peso) al producto de reacción "B" a temperatura ambiente durante 25 minutos para formar el Catalizador 6 activo. La composición del catalizador 6 se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. La composición del Catalizador 6 se decantó después y se resuspendió en 200 ml de hexano.

10 **Catalizador 7* entre el número y coma:** La preparación del Catalizador 7 se logró suspendiendo 50 mmol (27,4 g) de BEM en hexano (volumen total 50 ml) y agitando a temperatura ambiente a 250 rpm. Además, 108,5 mmol (14,2 g) de EHOH se suspendió en 25 ml de hexano y la solución resultante se añadió gota a gota a la solución BEM a temperatura ambiente durante 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó después a temperatura ambiente otra hora.

La preparación incluyó después añadir 37,5 mmol (8,6 g) de $Ti(OEt)_4$ (diluidos a 65 ml en hexano) a la mezcla a temperatura ambiente durante 1 minuto. Se obtuvo una mezcla de reacción transparente, libre de sólidos. La velocidad de agitación se incrementó a 400 rpm.

15 La mezcla de reacción se agitó después durante 1 hora. 112,5 mmol (21,2 g) de $TiCl_4$ (diluidos a 75 ml con hexano) se añadieron después a la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 2 horas 30 minutos para formar el producto de reacción sólido "A". Este producto de reacción "A" se agitó después a temperatura ambiente a 400 rpm durante otra hora. El producto de reacción "A" se decantó después y los sólidos blancos resultantes se lavaron tres veces con 200 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 200 ml de hexano.

20 La preparación incluyó después añadir 50 mmol (9,5 g) de $TiCl_4$ (diluido a 25 ml en hexano) gota a gota para formar el producto de reacción "B" a temperatura ambiente durante 20 minutos. El producto de reacción "B" se decantó después y los sólidos se lavaron con 200 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 200 ml de hexano.

25 La preparación incluyó después añadir 50 mmol (9,5 g) de $TiCl_4$ (diluido a 25 ml en hexano) gota a gota al producto "B" a temperatura ambiente durante 20 minutos para formar producto de reacción "C". El producto de reacción "C" se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. El producto de reacción "C" se decantó después y los sólidos se lavaron tres veces con 200 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 100 ml de hexano.

30 La preparación incluyó después añadir 8 mmol (3,7 g) de TEAI (al 25 % en peso) al producto de reacción "C" a temperatura ambiente durante 25 minutos para formar el Catalizador 7. El Catalizador 7 se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. La composición catalizadora se decantó y secó después, dando como resultado un rendimiento de aproximadamente 8,5 g.

35 **Catalizador 8* entre el número y coma:** La preparación del Catalizador 68 se logró suspendiendo 100 mmol (54,7 g) de BEM en hexano (volumen total 100 ml) y agitando (250 rpm) la mezcla a temperatura ambiente. Además, 216 mmol (28,18 g) de EHOH se suspendió en 50 ml de hexano y la solución resultante se añadió gota a gota a la solución BEM a temperatura ambiente durante 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó después a temperatura ambiente otra hora.

La preparación incluyó después añadir 75 mmol (31,8 g) de $Ti(OiPr)_2(EtAcac)_2$ (diluidos a 200 ml en hexano) a la mezcla a temperatura ambiente durante 1 minuto. Se obtuvo una mezcla de reacción naranja transparente, libre de sólidos. La velocidad de agitación se incrementó a 400 rpm.

40 La mezcla de reacción se agitó después durante 1 hora. 225 mmol (42,7 g) de $TiCl_4$ (diluidos a 130 ml) se añadieron después a la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 3 horas para formar el producto de reacción sólido "A". La mezcla de reacción "A" se agitó después a temperatura ambiente a 400 rpm durante otra hora. La mezcla de reacción "A" se decantó después y los sólidos blancos resultantes se lavaron tres veces con 200 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 200 ml de hexano.

45 La preparación incluyó después añadir 100 mmol (19,0 g) de $TiCl_4$ (diluido a 50 ml en hexano) gota a gota al producto de reacción "B" a temperatura ambiente durante 20 minutos para formar el producto de reacción "B". Esto se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. El producto de reacción "B" se decantó después y los sólidos se lavaron con 200 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 200 ml de hexano.

50 La preparación incluyó después añadir 100 mmol (19,0 g) de $TiCl_4$ (diluido a 50 ml en hexano) gota a gota al producto de reacción "B" a temperatura ambiente durante 20 minutos para formar mezcla de reacción "C". La mezcla de reacción "C" se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. La mezcla de reacción "C" se decantó después y los sólidos se lavaron tres veces con 200 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 200 ml de hexano.

La preparación de Catalizador 8 incluyó después añadir 16 mmol (7,39 g) de TEAI (al 25 % en peso) al producto de reacción "C" a temperatura ambiente durante 25 minutos para formar la composición de Catalizador 8.

Esta composición se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora y después se decantó y resuspendió en 200 ml de hexano.

5 **Catalizador 9*entre el número y coma:** La preparación del Catalizador 9 se logró suspendiendo 10 mmol (5,5 g) de BEM en hexano (volumen total 15 ml) y agitando (250 rpm) la mezcla a temperatura ambiente. Además, 22 mmol (2,9 g) de EHOH se diluyeron en 10 ml de hexano y la solución resultante se añadió gota a gota a la solución BEM a temperatura ambiente durante 5 minutos. La mezcla de reacción se agitó después a temperatura ambiente otra hora.

La preparación incluyó después añadir 7,5 mmol (2,6 g) de TTBT (diluido a 50 ml en hexano) a la mezcla a temperatura ambiente durante 1 minuto. La velocidad de agitación se incrementó a 400 rpm.

10 La mezcla de reacción se agitó después durante 1 hora. 22,8 mmol (4,3 g) de $TiCl_4$ (diluido a 15 ml) se añadieron después a temperatura ambiente durante 1 hora 20 minutos para formar el producto de reacción sólido "A." El producto de reacción "A" se agitó después a temperatura ambiente a 400 rpm durante otra hora. El producto de reacción "A" se decantó después y los sólidos blancos resultantes se lavaron tres veces con 100 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 20 ml de hexano.

15 La preparación incluyó después añadir 10 mmol (1,9 g) de $TiCl_4$ (diluido a 5 ml en hexano) gota a gota durante 1 minuto a temperatura ambiente para formar producto de reacción "B". El producto de reacción "B" se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. El producto de reacción "B" se decantó después y los sólidos se lavaron con 100 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 20 ml de hexano.

20 La preparación incluyó después añadir 10 mmol (1,9 g) de $TiCl_4$ (diluido a 5 ml en hexano) gota a gota al producto de reacción "B" a temperatura ambiente durante 1 minuto para formar producto de reacción "C". El producto de reacción "C" se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. El producto de reacción "C" se decantó después y los sólidos se lavaron tres veces con 100 ml de hexano. Los sólidos se suspendieron después en 20 ml de hexano.

25 La preparación incluyó después añadir 1,6 mmol (0,74 g) de TEAI (al 25 % en peso) al producto de reacción "C" a temperatura ambiente durante 1 minuto para formar la composición de Catalizador 9. La composición del catalizador 9 se agitó después a temperatura ambiente durante otra hora. La composición del catalizador se decantó después y se resuspendió en 20 ml de hexano.

30 Los catalizadores resultantes salvo el Catalizador 3 se expusieron después a polimerización a 80 °C, 862 kPa manométricos (125 psig), 0,25 mmol/l de cocatalizador TIBAI, 1 hora con monómero de etileno para formar polietileno. El Catalizador 3 se expuso después a polimerización a 80 °C, 862 kPa manométricos (125 psig), 0,75 mmol/l de cocatalizador TIBAI, 1 hora con monómero de etileno para formar polietileno. Los resultados de tales polimerizaciones siguen en la Tabla 1.

Tabla 1.

Catalizador	1 *	2	3	4	5 *	6 *	7 *	8 *	9 *
D ₅₀ de catalizador (u)	7,3	-	-	6,4	5,1	6,2	4,5	5,0	6,5
D ₅₀ de polímero (u)	236,1	194	206	216	165,2	90,3	60,9	178,6	97,8
Finos (%)	0,0	0	0	0	0,0	21,3	53,5	6,7	33,96
Actividad M g (g/g/h)	20.000	59.700	63.600	62.500	31.100	36.100	65.200	15.900	38.600
Densidad masiva (g/ml)	0,38	0,26	0,24	0,28	0,37	0,42	0,29	0,29	0,33
M I 2 (dg/minuto)	0,62	0,49	0,64	0,61	0,44	0,33	0,43	0,38	0,36
M I 5 (dg/min)	1,84	1,55	2,18	1,89	1,68	0,95	1,31	1,27	1,16
SR2	31,3	31,4	36,1	33,6	35,5	30	30,7	27,4	38,3

ES 2 541 317 T3

(continuación)

Catalizador	1 *	2	3	4	5 *	6 *	7 *	8 *	9 *
SR5	10,5	9,9	10,6	10,8	9,3	10,4	10,1	8,2	11,9
Densidad de resina (g/ml)	0,9591	0,9583	0,9614	0,9606	0,9578	0,9572	0,9571	0,9564	0,9577
Mn	21068	24581	20948	22002	22994	30056	26669	29582	25182
Mw	163147	167207	138820	145055	163317	181174	161294	165528	179507
Mz	930370	1150907	926145	887138	909730	869601	811358	847120	1118729
Mn/Mz	7,7	6,8	6,6	6,6	7,1	6	6	5,6	7,1

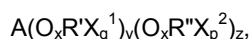
* no de acuerdo con la presente invención.

Lo precedente se refiere a reivindicaciones de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de un catalizador que comprende:

poner en contacto un compuesto de alquilmagnesio con alcohol para formar un compuesto de dialcóxido de magnesio; poner en contacto el compuesto de dialcóxido de magnesio con una pluralidad de primeros agentes para de este modo formar un producto de reacción sólido "A", en el que la pluralidad de los primeros agentes comprende un primer compuesto, un segundo compuesto y un tercer compuesto; en la que los compuestos primero y segundo están representados independientemente por la fórmula:



en la que A es titanio; X^1 y X^2 son opcionales y cuando uno y/o el otro están presentes, son el mismo heteroátomo o diferentes heteroátomos; R^i y R^j están seleccionados independientemente de alquilos C_1 - C_{10} que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos; x es 0 o 1; e y+z es la valencia de A; en la que los compuestos primero y segundo se ponen en contacto con el dialcóxido de magnesio en ausencia sustancial de haluro metálico; y en la que el tercer compuesto se pone en contacto el último y es $TiCl_4$ no mezclado;

poner en contacto el producto de reacción "A" con un segundo agente para formar producto de reacción "B", en el que el segundo agente comprende un haluro metálico; y

poner en contacto el producto de reacción "B" con un tercer agente para formar un catalizador, en el que el tercer agente comprende un compuesto de organoaluminio.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de alquilmagnesio está representado por la fórmula MgR^1R^2 , en la que R^1 y R^2 son seleccionados independientemente de alquilos C_1 a C_{10} , en el que el compuesto alquilmagnesio es seleccionado preferentemente de butileilmagnesio, dietilmagnesio, dipropilmagnesio, dibutilmagnesio y combinaciones de los mismos.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el alcohol entra en contacto con el compuesto alquilmagnesio en un equivalente desde 0,5 hasta 6.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el producto de reacción B no entra más en contacto con haluro metálico antes de ponerse en contacto con compuesto de organoaluminio.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los compuestos primero y segundo son mezclados antes de ponerse en contacto el dialcóxido de magnesio.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la pluralidad de primeros agentes consiste esencialmente en los compuestos primero, segundo y tercero, en el que preferentemente la pluralidad de los primeros agentes se añade al compuesto dialcóxido de magnesio en equivalentes individuales desde 0,5 hasta 4.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer compuesto comprende tetra n-butyl-titanato y el segundo compuesto comprende isopropóxido de titanio O en el que el segundo compuesto comprende tetra n-butiltitanato y el primer compuesto comprende isopropóxido de titanio.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que para el primero y/o el segundo compuesto R^i y R^j son un alquilo C_3 .

9. Un procedimiento de formación de polietileno que comprende:

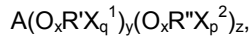
proporcionar un compuesto de dialcóxido de magnesio.

poner en contacto el compuesto dialcóxido de magnesio con una pluralidad de primeros agentes no mezclados para de este modo formar un producto de reacción sólido, en el que la pluralidad de los primeros agentes comprende un primer compuesto, un segundo compuesto y un tercer compuesto; en la que los compuestos primero y segundo están representados independientemente por la fórmula: $A(O_xR^iX_q^1)_y(O_xR^jX_p^2)_z$ en la que A es titanio; X^1 y X^2 son opcionales y cuando uno y/o el otro están presentes, son el mismo heteroátomo o diferentes heteroátomos; R^i y R^j están seleccionados independientemente de alquilos C_1 - C_{10} que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos; x es 0 o 1; e y+z es la valencia de A; en la que los compuestos primero y segundo se ponen en contacto con el dialcóxido de magnesio en ausencia sustancial de haluro metálico; y en la que el tercer compuesto se pone en contacto el último y es $TiCl_4$ no mezclado; para formar de este modo un producto de reacción sólido;

poner en contacto el producto de reacción con agentes seleccionados de agentes halogenantes/agentes de titanización, agentes de activación y combinaciones de los mismos para formar un catalizador; y poner en contacto el catalizador con el monómero de etileno para formar polietileno.

10. Un procedimiento de formación de un precursor de catálisis que consiste esencialmente en:

5 poner en contacto, en un reactivo individual o en una mezcla de reactivos, preferentemente seleccionados de hidrocarburos aromáticos y alifáticos no sustituidos y de combinaciones de los mismos, un compuesto de dialcóxido de magnesio con una pluralidad de primeros agentes para de este modo precipitar un precursor de catalizador sólido, en el que la pluralidad de primeros agentes comprende un primer compuesto, un segundo compuesto y un tercer compuesto; en la que los compuestos primero y segundo están independientemente representados por la fórmula:



10 en la que A es titanio para ambos compuestos primero y segundo; X^1 y X^2 son opcionales y cuando uno y/o el otro están presentes, son el mismo heteroátomo o diferentes heteroátomos; R' y R'' están seleccionados independientemente de alquilo C_1 - C_{10} que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos; x es 0 o 1; e y+z es la valencia de A; en la que los compuestos primero y segundo se ponen en contacto con el dialcóxido de magnesio en ausencia sustancial de haluro metálico; y en la que el tercer compuesto se pone en contacto el último y es $TiCl_4$.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que tanto R' como R'' son un alquilo C_3 .