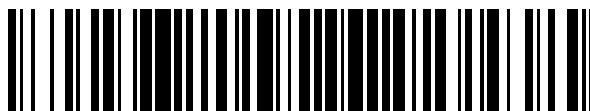


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 235**

51 Int. Cl.:

B01J 21/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2011** **E 11732300 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016** **EP 2523754**

54 Título: **Sistemas catalizadores de Ziegler-Natta, procedimientos de preparación de los mismos y procedimiento de polimerización que usa los mismos**

30 Prioridad:

11.01.2010 US 685198

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

VIZZINI, KAYO;
KNOEPPPEL, DAVID y
ZHANG, LEI

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 586 235 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

Sistemas catalizadores de Ziegler-Natta, procedimientos de preparación de los mismos y procedimiento de polimerización que usa los mismos

Campo

- 5 Las realizaciones de la presente invención se refieren en general a procedimientos para la formación de composiciones catalíticas de tipo Ziegler-Natta.

Antecedentes

- 10 Muchos procedimientos para la formación de sistemas catalizadores de Ziegler-Natta utilizan mezclas de componentes. Desafortunadamente, tales mezclas son por lo general productos químicos de especialidad que tienen un alto coste de producción.

Por tanto, es deseable desarrollar procedimientos para la formación de catalizadores de Ziegler-Natta capaces de producir polímeros que tengan propiedades similares a las de los polímeros producidos con catalizadores formados a partir de mezclas, aunque reduciendo el coste de producción.

Sumario

- 15 Las realizaciones de la presente invención incluyen procedimientos para formar sistemas catalizadores. Los procedimientos incluyen de modo general proporcionar un primer compuesto que incluye un dialcóxido de magnesio, poner en contacto el primer compuesto con un segundo y un tercer compuesto para formar una solución del producto de reacción "A", en el que el segundo compuesto es tetra 2-etilhexil alcóxido de titanio, tetra n-butóxido de titanio y combinaciones de los mismos, poner en contacto la solución del producto de reacción "A" con un primer
- 20 haluro metálico para formar un producto de reacción sólido "B", poner en contacto el producto de reacción sólido "B" con un segundo haluro metálico para formar un producto de reacción "C" y poner en contacto el producto de reacción "C" con un agente reductor para formar un componente catalizador.

En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el primer compuesto se representa de modo general mediante la fórmula $Mg(OEt)_2$.

- 25 En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el primer compuesto se pone en contacto con el segundo compuesto en un equivalente de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 1,75.

En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el procedimiento incluye además poner en contacto el primer compuesto con un tercer compuesto en presencia del segundo compuesto, en el que el tercer compuesto comprende 2-etilhexil alcóxido de aluminio.

- 30 En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el tercer compuesto se pone en contacto con el primer compuesto en un equivalente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3.

En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el segundo compuesto y el tercer compuesto se ponen en contacto entre sí antes de ponerlos en contacto con el primer compuesto.

- 35 En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el agente reductor se selecciona entre un compuesto de organolitio, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organoaluminio y combinaciones de los mismos.

En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el agente reductor comprende metil aluminio.

En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el haluro metálico comprende $TiCl_4$.

- 40 En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el procedimiento se usa para formar un catalizador de Ziegler-Natta.

En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el catalizador exhibe un tamaño de partícula promedio en volumen de al menos aproximadamente 5 micrómetros.

- 45 En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el catalizador exhibe un tamaño de partícula promedio en volumen que es mayor que el tamaño de partícula promedio en volumen del catalizador sin contacto con el tercer compuesto.

En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), incluye un procedimiento de polimerización que incluye introducir monómeros de olefina en una zona de reacción, poner en contacto el monómero de olefina con el catalizador de Ziegler-Natta para formar una poliolefina y retirar la poliolefina de la zona de reacción.

50

En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el polímero es polietileno.

En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el sistema catalizador exhibe una distribución bimodal de los tamaños de partícula.

- 5 En una o más realizaciones (en combinación con cualquier otra realización), el producto de reacción "A" se forma a partir del segundo compuesto y un primer compuesto en una sola etapa del procedimiento.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1 y 2 (de acuerdo con la invención) ilustran la distribución de los tamaños de partícula promedio en volumen de los catalizadores formados.

Descripción detallada

10 Introducción y Definiciones

Se proporciona a continuación una descripción detallada. Cada una de las reivindicaciones adjuntas define una invención por separado, la cual, para los fines de infracción, se reconoce que incluye equivalentes de los diversos elementos o limitaciones especificadas en las reivindicaciones. Dependiendo del contexto, todas las referencias que siguen relativas a la "invención" pueden referirse en algunos casos a determinadas realizaciones específicas solamente. En otros casos, se ha de reconocer que las referencias a la "invención" se referirán a la materia objeto enumerada en una o más de las reivindicaciones, pero no necesariamente en todas. Cada una de las invenciones se describirá ahora con mayor detalle a continuación, incluyendo realizaciones específicas, versiones y ejemplos, si bien las invenciones no se limitan a estas realizaciones, versiones o ejemplos, que se incluyen para permitir a una persona con la experiencia habitual de la técnica preparar y usar las invenciones cuando la información de esta patente se combina con la información y tecnología disponibles.

Se muestran a continuación varios términos que se usan en el presente documento. En la medida en que un término usado en una reivindicación no se define a continuación, se dará la definición más amplia que las personas de la técnica pertinente han dado a ese término tal y como se refleja en la publicaciones impresas y en las patentes publicadas en el momento de la presentación de la solicitud. Asimismo, a no ser que se especifique de otro modo, todos los compuestos descritos en el presente documento pueden estar sustituidos o no sustituidos y el listado de compuestos incluye derivados de los mismos.

A continuación se enumeran adicionalmente diversos intervalos. Se ha de reconocer que, a menos que se indique lo contrario, se pretende que los extremos sean intercambiables. Además, se contempla que cualquier punto dentro del intervalo esté divulgado en el presente documento.

30 Sistemas catalizadores

Los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta se forman por lo general a partir de una combinación de un componente metálico (por ejemplo, un precursor de catalizador) con uno o más componentes adicionales, tales como el soporte de catalizador, un co-catalizador y/o uno o más dadores de electrones, por ejemplo.

Un ejemplo específico de un catalizador de Ziegler-Natta incluye un componente metálico representado de modo general mediante la fórmula:



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

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

Los expertos en la materia reconocerán que un catalizador se puede "activar" de algún modo antes de ser útil para promover la polimerización. Tal y como se discute más adelante, la activación se puede conseguir poniendo en contacto el catalizador con un activador de Ziegler-Natta (activador Z-N), al que se denomina en algunos casos "co-catalizador". Realizaciones de tales activadores Z-N incluyen compuestos de organoaluminio, tales como trimetil aluminio (TMA), trietil aluminio (TEAL) y triisobutil aluminio (TIBAL), por ejemplo.

El sistema catalizador de Ziegler-Natta puede incluir adicionalmente uno o más dadores de electrones, tales como dadores de electrones internos y/o dadores de electrones externos. Los dadores de electrones internos se pueden usar para reducir la forma atáctica del polímero resultante, disminuyendo de este modo la cantidad de solubles en xileno en el polímero. Los dadores de electrones internos pueden incluir aminas, amidas, ésteres, cetonas, nitrilos, éteres, fosfinas, diéteres, succinatos, ftalatos, o dialcoxibencenos, por ejemplo. (Véanse la patente de Estados

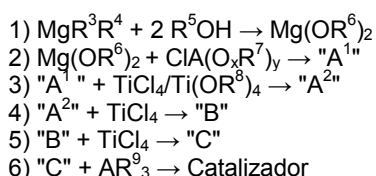
Unidos n.º US 5.945.366 y la patente de Estados Unidos n.º US 6.399.837, que se incorporan por referencia en el presente documento).

Los dadores de electrones externos se pueden usar para controlar adicionalmente la cantidad de polímero atáctico producido. Los dadores de electrones externos pueden incluir ácidos carboxílicos monofuncionales o polifuncionales, anhídridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, alcoholes, lactonas, compuestos de organofósforo y/o compuestos de organosilicio. En una realización, el dador de electrones externo puede incluir difenildimetoxisilano (DPMS), ciclohexilmetildimetoxisilano (CDMS), diisopropildimetoxisilano y/o dicitlopentildimetoxisilano (CPDS), por ejemplo. El dador externo puede ser igual o diferente al dador de electrones interno usado.

Los componentes del sistema catalizador de Ziegler-Natta (por ejemplo, el catalizador, el activador y/o los dadores de electrones) pueden estar asociados o no a un soporte, bien en combinación entre sí o bien separados entre sí. El material de soporte Z-N puede incluir un dihaluro de magnesio, tal como dicloruro de magnesio o dibromuro de magnesio, o sílice, por ejemplo.

Intentos anteriores para formar un catalizador de Ziegler-Natta incluían en general los métodos descritos a continuación. (Véanse la patente de Estados Unidos n.º US 6.734.134 y la patente de Estados Unidos n.º US 6.174.971, que se incorporan por referencia en el presente documento).

Una ilustración representativa no limitante de un posible esquema de reacción se puede ilustrar tal como sigue:



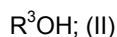
Nótese que aunque los componentes de la reacción primaria se ilustran anteriormente, componentes adicionales pueden ser productos de reacción o se pueden usar en tales reacciones y no están ilustrados anteriormente. Asimismo, aunque en el presente documento se describen en términos de etapas de la reacción primaria, es conocido para los expertos en la materia que se pueden incluir etapas adicionales en los esquemas de reacción y los procedimientos descritos en el presente documento (por ejemplo, etapas de lavado, filtración, secado o decantado), aunque se contempla adicionalmente que se puedan eliminar otras etapas en determinadas realizaciones. Además, se contempla que cualquiera de los compuestos descritos en el presente documento se pueda añadir en combinación entre sí siempre y cuando el orden de la adición cumpla con el espíritu de la invención.

Los métodos anteriores por lo general incluían poner en contacto un compuesto de alquil magnesio con un alcohol para formar compuestos de dialcóxido de magnesio. El compuesto de alquil magnesio se representaba de modo general mediante la siguiente fórmula (I):



en la que R^3 y R^4 se seleccionaban independientemente entre grupos alquilo C_1 a C_{10} . Ilustraciones no limitantes de los compuestos de alquil magnesio incluyen butil etil magnesio (BEM), dietil magnesio, dipropil magnesio, y dibutil magnesio, por ejemplo.

El alcohol se representaba de modo general mediante la fórmula (II):



en la que R^5 se seleccionaba entre grupos alquilo C_2 a C_{20} , lineales o ramificados. Ilustraciones no limitantes de alcoholes incluyen por lo general butanol, isobutanol y 2-etilhexanol, por ejemplo.

Los procedimientos anteriores incluían después poner en contacto el compuesto de dialcóxido de magnesio con un primer agente para formar el producto de reacción "A"^1 .

El primer agente se representaba de modo general mediante la siguiente fórmula (III):



en la que A se seleccionaba entre titanio, silicio, aluminio, carbono, estaño y germanio, R^7 se seleccionaba entre alquilo C_1 a C_{10} , lineales o ramificados, tales como metilo, etilo, propilo e isopropilo, x era 0 o 1 y y era la valencia de A menos 1. Ilustraciones no limitantes de primeros agentes incluyen clorotitanioisopropóxido $\text{CTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ y $\text{ClSi}(\text{Me})_3$, por ejemplo.

Los procedimientos anteriores incluían además poner en contacto el producto de reacción "A"^1 con un segundo agente para formar un producto de reacción "A"^2 . El segundo agente se representaba de modo general mediante la siguiente fórmula (IV):



en la que R^8 se seleccionaba entre grupos alquilo C_2 a C_{20} . Ilustraciones no limitantes de segundos agentes incluyen mezclas de cloruro de titanio y alcóxidos de titanio, tales como $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OBU})_4$.

- 5 Tal y como se ilustra anteriormente, el primer agente y el segundo agente incluyen por lo general mezclas de compuestos. Desafortunadamente, tales mezclas son productos químicos de especialidad que tiene un alto coste de producción.

Por tanto, una o más realizaciones de la invención (bien solas o bien en combinación) incluyen de modo general modificar/eliminar los agentes mezclados para reducir el coste de producción, pero manteniendo una o más de las propiedades benéficas obtenidas mediante las mezclas.

- 10 Asimismo, muchos de los compuestos de alquil magnesio usados para formar catalizadores de Ziegler-Natta, y en particular, butil magnesio, son materiales de alto coste. Por tanto, una o más realizaciones pueden incluir la modificación y/o la sustitución del compuesto de alquil magnesio.

- 15 En particular, las realizaciones de la invención incluyen de modo general proporcionar un primer compuesto que comprende un dialcóxido de magnesio. En una o más realizaciones específicas, el dialcóxido de magnesio es etóxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OEt})_2$).

El dialcóxido de magnesio se pone en contacto después con un segundo y un tercer compuesto para formar una solución del producto de reacción "A".

A diferencia de los procedimientos anteriores discutidos en el presente documento, el segundo compuesto es 2-etilhexil alcóxido de titanio, n-butóxido de titanio y mezclas de los mismos.

- 20 El primer compuesto se puede poner en contacto con el segundo y el tercer compuesto a una temperatura desde aproximadamente temperatura ambiente hasta aproximadamente 200°C , por ejemplo. Además, el primer compuesto se puede poner en contacto con el segundo compuesto en un equivalente de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 1,75, por ejemplo.

El tercer compuesto es 2-etilhexil alcóxido de aluminio.

- 25 Además, el primer compuesto se puede poner en contacto con el tercer compuesto en un equivalente de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,5, por ejemplo.

El segundo compuesto y el tercer compuesto se ponen en contacto entre sí antes de ponerlos en contacto con el primer compuesto. Además, el segundo compuesto se puede poner en contacto con el tercer compuesto en un equivalente de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,5, por ejemplo.

- 30 Realizaciones de la presente invención incluyen adicionalmente poner en contacto el producto de reacción "A" con un primer haluro metálico para formar un producto de reacción sólido "B".

- 35 Tal reacción se puede producir en presencia de un disolvente inerte. Se puede usar una variedad de hidrocarburos como disolvente inerte, si bien cualquier hidrocarburo seleccionado debe permanecer en forma líquida a todas las temperaturas de reacción relevantes y los ingredientes usados para formar la composición de catalizador soportado deben ser al menos parcialmente solubles en el hidrocarburo. De acuerdo con esto, el hidrocarburo se considera un disolvente en el presente documento, si bien en determinadas realizaciones los ingredientes son solo parcialmente solubles en el hidrocarburo.

- 40 Disolventes hidrocarburo adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos sustituidos y no sustituidos e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos. Por ejemplo, el disolvente inerte puede incluir hexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, 1-clorobutano o combinaciones de los mismos, por ejemplo.

La reacción se puede producir adicionalmente a temperatura ambiente, por ejemplo.

- 45 Ilustraciones no limitantes de primeros haluros metálicos pueden incluir cualquier haluro metálico conocido para el experto en la materia, tal como el tetracloruro de titanio (TiCl_4), por ejemplo. El tercer agente se puede añadir en un equivalente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, o de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 2,5, por ejemplo.

El procedimiento puede incluir adicionalmente poner en contacto el producto de reacción "B" con un segundo haluro metálico para formar el producto de reacción "C".

Tal reacción se puede producir en presencia de un disolvente inerte. Los disolventes inertes pueden incluir cualquiera de los disolventes discutidos previamente en el presente documento, por ejemplo.

- 50 La reacción se puede producir adicionalmente a temperatura ambiente, por ejemplo.

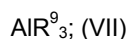
El segundo haluro metálico se puede añadir al producto de reacción "B" en un equivalente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, o de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 2,0, por ejemplo. Igualmente, el segundo haluro metálico se puede añadir en etapas, que es añadir en primer lugar la mitad y después, tras el lavado, introducir la segunda mitad a fin de influir en el rendimiento del catalizador.

Ilustraciones no limitantes de segundos haluros metálicos pueden incluir cualquier haluro metálico previamente descrito en el presente documento.

El procedimiento puede incluir entonces poner en contacto el producto de reacción "C" con un agente reductor para formar el componente de catalizador. El agente reductor se puede seleccionar entre compuestos de organolitio, compuestos de organomagnesio, compuestos de organoaluminio y combinaciones de los mismos, por ejemplo.

El agente reductor se puede añadir al producto de reacción "C" en un equivalente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5, por ejemplo.

Ilustraciones no limitantes de agentes reductores incluyen compuestos de organoaluminio. Los compuestos de organoaluminio pueden incluir alquilos de aluminio que tienen la siguiente fórmula (VII):



en la que R^9 es un compuesto alquilo C_1 a C_{10} . Ilustraciones no limitantes de los compuestos alquil aluminio incluyen en general trimetil aluminio (TMA), triisobutil aluminio (TIBAl), trietil aluminio (TEAl), n-octil aluminio y n-hexil aluminio, por ejemplo.

Tras su formación, el catalizador se puede someter opcionalmente a un tratamiento térmico. Tal tratamiento térmico incluye en general calentar el catalizador hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 150 °C, o de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 125 °C, o de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 60 °C, por ejemplo. Tal tratamiento térmico puede producirse durante un tiempo de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 24 horas o de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas, por ejemplo.

En una o más realizaciones, el catalizador tiene un tamaño de partícula promedio en volumen de al menos aproximadamente 5 micrómetros. Adicionalmente, el catalizador de las realizaciones inventivas exhibe inesperadamente un tamaño de partícula promedio en volumen que es mayor que el tamaño de partícula promedio en volumen del catalizador sin contacto con el tercer compuesto.

En una o más realizaciones, el catalizador puede exhibir una distribución bimodal de los tamaños de partícula. Por ejemplo, un único catalizador que incluye una pluralidad de picos de tamaños de partícula se considera que es "bimodal".

Procedimientos de polimerización

Tal y como se ha indicado en otra parte del presente documento, se usan sistemas catalizadores para formar composiciones de olefinas. Una vez que se ha preparado el sistema catalizador, tal y como se ha descrito anteriormente y/o es conocido por el experto en la materia, se puede llevar a cabo una variedad de procedimientos usando esa composición. El equipo, las condiciones del procedimiento, los reactantes, los aditivos y otros materiales usados en los procedimientos de polimerización variarán en un procedimiento dado, dependiendo de la composición y propiedades deseadas del polímero que se va a formar. Tales procedimientos pueden incluir procedimientos en fase de gas, en fase de solución, en fase de suspensión, en masa, o a alta presión, o combinaciones de los mismos, por ejemplo. (Véanse la patente de Estados Unidos n.º US 5.525.678, la patente de Estados Unidos n.º US 6.420.580; la patente de Estados Unidos n.º US 6.380.328; la patente de Estados Unidos n.º US 6.359.072; la patente de Estados Unidos n.º US 6.346.586; la patente de Estados Unidos n.º US 6.340.730; la patente de Estados Unidos n.º US 6.339.134; la patente de Estados Unidos n.º US 6.300.436; la patente de Estados Unidos n.º US 6.274.684; la patente de Estados Unidos n.º US 6.271.323; la patente de Estados Unidos n.º US 6.248.845; la patente de Estados Unidos n.º US 6.245.868; la patente de Estados Unidos n.º US 6.245.705; la patente de Estados Unidos n.º US 0.242.545; la patente de Estados Unidos n.º US 6.211.105; la patente de Estados Unidos n.º US 6.207.606; la patente de Estados Unidos n.º US 6.180.735 y la patente de Estados Unidos n.º US 6.147.173, que se incorporan por referencia en el presente documento).

En determinadas realizaciones, los procedimientos descritos anteriormente incluyen por lo general la polimerización de uno o más monómeros de olefina para formar polímeros. Los monómeros de olefina pueden incluir monómeros de olefina C_2 a C_{30} , o monómeros de olefina C_2 a C_{12} (por ejemplo, etileno, propileno, buteno, penteno, 4-metil-1-penteno, hexeno, octeno y deceno), por ejemplo. Los monómeros pueden incluir monómeros olefinicos insaturados, diolefinas C_4 a C_{18} , dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros vinílicos y olefinas cíclicas, por ejemplo. Ejemplos no limitantes de otros monómeros pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopropeno, vinilbencilciclobutano, estireno, estireno sustituido con alquilo, etiliden norborneno, dicitropentadieno y ciclopenteno, por ejemplo. El polímero formado puede incluir homopolímeros, copolímeros o termopolímeros, por

ejemplo.

Ejemplos de los procedimientos en solución se describen en la patente de Estados Unidos n.º US 4.271.060, la patente de Estados Unidos n.º US 5.001.205, la patente de Estados Unidos n.º US 5.236.998 y la patente de Estados Unidos n.º US 3.589.355, que se incorporan por referencia en el presente documento.

- 5 Un ejemplo de un procedimiento de polimerización en fase de gas incluye un sistema de ciclo continuo, en el que una corriente de gas cíclica (conocida también como corriente de reciclado o medio fluidizante) se calienta en un reactor mediante el calor de polimerización. El calor se retira de la corriente de gas cíclica en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. La corriente de gas cíclica que contiene uno o más monómeros se puede reciclar continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente de gas cíclica se retira generalmente del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, se puede retirar del reactor el producto polimérico y se pueden añadir nuevos monómeros para sustituir a los monómeros polimerizados. La presión del reactor en un procedimiento en fase de gas puede variar de aproximadamente 0,69 MPa a aproximadamente 3,45 MPa, o de aproximadamente 1,38 MPa a aproximadamente 2,76 MPa, o de aproximadamente 1,72 MPa a aproximadamente 2,41 MPa, por ejemplo. La temperatura del reactor en el procedimiento en fase de gas puede variar de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 120 °C, o de aproximadamente 60 °C, a aproximadamente 115 °C, o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C, o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 95 °C, por ejemplo. (Veánse, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 4.543.399; la patente de Estados Unidos n.º US 4.588.790; la patente de Estados Unidos n.º US 5.028.670; la patente de Estados Unidos n.º US 5.317.036; la patente de Estados Unidos n.º US 5.352.749; la patente de Estados Unidos n.º US 5.405.922; la patente de Estados Unidos n.º US 5.436.304; la patente de Estados Unidos n.º US 5.456.471; la patente de Estados Unidos n.º US 5.462.999; la patente de Estados Unidos n.º US 5.616.661; la patente de Estados Unidos n.º US 5.627.242; la patente de Estados Unidos n.º US 5.665.818; la patente de Estados Unidos n.º US 5.677.375 y la patente de Estados Unidos n.º US 5.668.228, que se incorporan por referencia en el presente documento).
- 10 20 25 Los procedimientos en fase de suspensión incluyen generalmente la formación de una suspensión de un polímero particulado sólido en un medio de polimerización líquido, al que se añaden los monómeros y, opcionalmente, hidrógeno, junto con el catalizador. La suspensión (que puede incluir diluyentes) se puede retirar del reactor de modo intermitente o continuo, en el que los componentes volátiles se pueden separar del polímero y reciclar, opcionalmente tras 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 generalmente es líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Un procedimiento en masa es similar al procedimiento en fase de suspensión con la excepción de que el medio líquido es también el reactante (por ejemplo, un monómero) en un procedimiento en masa. Sin embargo, un procedimiento puede ser un procedimiento en masa, un procedimiento en suspensión o un procedimiento en suspensión en masa, por ejemplo.
- 30 35 En una realización específica, un procedimiento en suspensión o un procedimiento en masa se pueden llevar a cabo de modo continuo en uno o más reactores de bucle. El catalizador, en forma de suspensión o polvo fluido seco, se puede inyectar regularmente en el bucle del reactor, el cual se puede llenar a su vez con la suspensión circulante de partículas crecientes de polímero en un diluyente, por ejemplo. Opcionalmente, se puede añadir hidrógeno (u otros agentes de terminación de la cadena, por ejemplo) al procedimiento, tal como para el control del peso molecular del polímero resultante. El reactor de bucle se puede mantener a una presión de aproximadamente 2,7 MPa a aproximadamente 5,0 MPa, o de aproximadamente 3,5 MPa a aproximadamente 4,5 MPa, y a una temperatura de aproximadamente 38 °C a aproximadamente 121 °C, por ejemplo. El calor de reacción se puede eliminar a través de las paredes del bucle mediante cualquier procedimiento adecuado, tal como un tubo de doble camisa o un intercambiador de calor, por ejemplo.
- 40 45 Como alternativa, se pueden usar otros tipos de procedimientos de polimerización, tal como reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos, por ejemplo. Tras retirarlo del reactor, el polímero se puede pasar a un sistema de recuperación de polímeros para un procesamiento posterior, tal como la adición de aditivos y/o extrusión, por ejemplo.

50 Tras retirarlo del reactor, el polímero se puede pasar a un sistema de recuperación de polímeros para un procesamiento posterior, tal como la adición de aditivos y/o extrusión, por ejemplo.

Producto polimérico

- Los polímeros (y mezclas de los mismos) formados mediante los procedimientos descritos anteriormente pueden incluir, si bien no se limitan a los mismos, polietileno lineal de baja densidad, elastómeros, plastómeros, polietilenos de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietilenos de media densidad, polipropileno y copolímeros de polipropileno, por ejemplo.
- 55

A menos que se designe de otro modo en el presente documento, todos los procedimientos de ensayo son procedimientos actuales en el momento de la presentación de la solicitud.

En una o más realizaciones, los polímeros incluyen polímeros basados en etileno. Tal y como se usa en el presente documento, el término "basado en etileno" se usa de modo intercambiable con los términos "polímero de etileno" o "polietileno" y se refiere a un polímero que tiene al menos aproximadamente un 50% p/p, o al menos aproximadamente un 70% p/p, o al menos aproximadamente un 75% p/p, o al menos aproximadamente un 80% p/p, o al menos aproximadamente un 85% p/p, o al menos aproximadamente un 90% p/p de polietileno con relación al peso total del polímero, por ejemplo.

Los polímeros basados en etileno pueden tener una densidad (medida según la norma ASTM D-792) de aproximadamente 0,86 g/cm³ a aproximadamente 0,98 g/cm³, o de aproximadamente 0,88 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³, o de aproximadamente 0,90 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³, o de aproximadamente 0,925 g/cm³ a aproximadamente 0,97 g/cm³, por ejemplo.

Los polímeros basados en etileno pueden tener un índice de fluidez (MI₂) (medido según la norma ASTM D-1238) de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 100 dg/min, o de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 25 dg/min, o de aproximadamente 0,03 dg/min a aproximadamente 15 dg/min, o de aproximadamente 0,05 dg/min a aproximadamente 10 dg/min, por ejemplo.

En una o más realizaciones, los polímeros incluyen polietileno de baja densidad,

En una o más realizaciones, los polímeros incluyen polietileno lineal de baja densidad.

En una o más realizaciones, los polímeros incluyen polietileno de media densidad. Tal y como se usa en el presente documento, el término "polietileno de media densidad" se refiere a polímeros basados en etileno que tienen una densidad de aproximadamente 0,92 g/cm³ a aproximadamente 0,94 g/cm³, o de aproximadamente 0,926 g/cm³ a aproximadamente 0,94 g/cm³, por ejemplo.

En una o más realizaciones, los polímeros incluyen polietileno de alta densidad. Tal y como se usa en el presente documento, el término "polietileno de alta densidad" se refiere a polímeros basados en etileno que tienen una densidad de aproximadamente 0,94 g/cm³ a aproximadamente 0,97 g/cm³, por ejemplo.

Aplicación del producto

Los polímeros y mezclas de los mismos son útiles en aplicaciones conocidas para el experto en la materia, tal como operaciones de conformado (por ejemplo, extrusión y co-extrusión de películas, láminas, tubos y fibras, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo por rotación). Las películas incluyen películas de soplado, orientadas o por colada formadas por extrusión o co-extrusión o por laminación útiles como películas retráctiles, películas adherentes, películas estirables, películas de sellado, películas orientadas, envases para tentempiés, bolsas de gran resistencia, bolsas de la compra, envases para comida congelada y horneada, envases médicos, forros industriales, y membranas, por ejemplo, en aplicaciones de contacto con alimentos y no contacto con alimentos. Las fibras incluyen películas cortadas en tiras, monofilamentos, operaciones de fibras de hilado por fusión, hilado en solución e hilado por soplado en estado fundido, para su uso en forma tejida o no tejida, a fin de fabricar sacos, bolsas, cuerdas, cordeles, bases para alfombras, hilos para alfombras, filtros, telas para pañales, prendas médicas y geotextiles, por ejemplo. Los artículos extrudidos incluyen tubos médicos, recubrimientos para cables e hilos, láminas tales como láminas termoformadas (que incluyen perfiles y cartón corrugado plástico), geomembranas y revestimientos para estanques, por ejemplo. Los artículos moldeados incluyen construcciones monocapa o multicapa, en forma de botellas, tanques, grandes artículos huecos, envases rígidos para alimentos y juguetes, por ejemplo.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, se preparó *in situ* Al(O-2-etilhexilo)₃ mediante la reacción de trietil aluminio (TEAL) y 2-etilhexanol. Los catalizadores se prepararon en un reactor de 500 ml equipado con cuatro indentaciones de Morten y un embudo de decantación, un agitador de tres aspas y septo.

La Tabla 1 siguiente ilustra las condiciones de síntesis de los catalizadores. Los catalizadores 1, 2 y 3 se prepararon usando Ti(OBu)₄ (TNBT), mientras que los catalizadores 4 y 5 se prepararon usando Ti(O-2-etilhexilo)₄.

TABLA 1

Catalizador	Ti(OR) ₄	TĀ-(OR) ₄ /Mg	Al(O-2-etilhexilo) ₄ /Mg
1	TNBT	0,75	Nada
2	TNBT	1,25	Nada
3	TNBT	1,75	Nada
4	Ti(O-2-etilhexilo) ₄	1,5	Nada
5 (de acuerdo con la invención)	Ti(O-2-etilhexilo) ₄	1,5	0,3

Las distribuciones de los tamaños de partícula promedio en volumen del catalizador formado se muestran en las Figuras 1 y 2 (de acuerdo con la invención). Tal y como se muestra, las cantidades relativas de TNBT parecen tener impacto en la morfología del catalizador. Se observó que la distribución de los tamaños de partícula promedio en volumen era de muy amplio a bimodal. No obstante, parece que el tipo de reactante de alcóxido de Ti tiene el mayor impacto en la distribución de los tamaños de partícula promedio en volumen en las condiciones empleadas para la precipitación. El uso de 2-etilhexil alcóxido de titanio (catalizador 4) proporciona una morfología similar (si bien algo más pequeña) a la del catalizador formado previamente.

Aunque todo lo anterior se refiere a realizaciones de la presente invención, se pueden idear otras realizaciones y realizaciones adicionales de la invención sin alejarse del alcance básico de la misma, y el alcance de la misma viene determinado por las reivindicaciones que siguen a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de un sistema catalizador que consiste en:
 - proporcionar un primer compuesto que comprende un dialcóxido de magnesio,
 - poner en contacto el primer compuesto con un segundo compuesto y con un tercer compuesto para formar una
 - 5 solución del producto de reacción "A", en el que el segundo compuesto se selecciona entre 2-etilhexil alcóxido de titanio, n-butoxido de titanio y combinaciones de los mismos, en el que el tercer compuesto comprende 2-etilhexil alcóxido de aluminio, y en el que el segundo compuesto y el tercer compuesto se ponen en contacto entre sí antes de ponerlos en contacto con el primer compuesto;
 - poner en contacto la solución del producto de reacción "A" con un primer haluro metálico para formar un producto
 - 10 de reacción sólido "B";
 - poner en contacto el producto de reacción sólido "B" con un segundo haluro metálico para formar el producto de reacción "C"; y
 - poner en contacto el producto de reacción "C" con un agente reductor para formar un componente catalizador.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer compuesto se representa de modo general mediante la
- 15 fórmula $Mg(OEt)_2$.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer compuesto se pone en contacto con el segundo compuesto en un equivalente de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 1,75.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tercer compuesto se pone en contacto con el primer compuesto en un equivalente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5.
- 20 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente reductor se selecciona entre un compuesto de organolitio, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organoaluminio y combinaciones de los mismos.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente reductor comprende trietil aluminio.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el haluro metálico comprende $TiCl_4$.
8. Un catalizador de Ziegler-Natta formado mediante el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el
- 25 catalizador exhibe un tamaño de partícula promedio en volumen que es mayor que el tamaño de partícula promedio en volumen del catalizador sin contacto con el tercer compuesto.
9. Un procedimiento de polimerización que comprende:
 - introducir un monómero de olefina en una zona de reacción;
 - poner en contacto el monómero de olefina con el catalizador de la reivindicación 1 para formar una poliolefina; y
 - 30 retirar la poliolefina de la zona de reacción.

FIG. 1

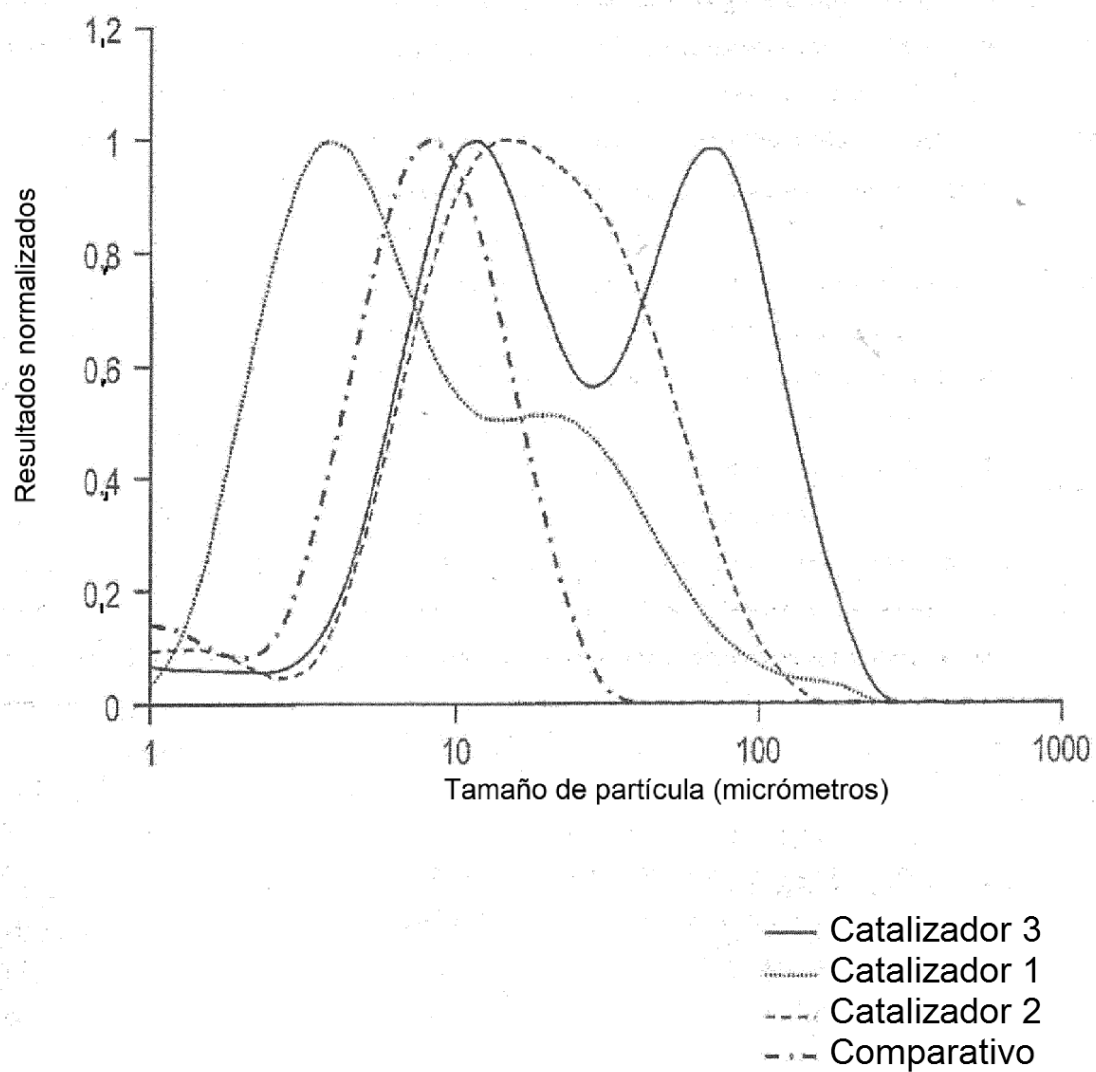


FIG. 2

