

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 002**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2011 PCT/US2011/044305**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2012 WO12036785**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2011 E 11825593 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 2608883**

54 Título: **Formación secuencial de catalizador ziegler-natta utilizando componentes no mezclados**

30 Prioridad:

23.08.2010 US 861349

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

23.12.2019

73 Titular/es:

**FINA TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
P.O. Box 674412
Houston, TX 77267-3312, US**

72 Inventor/es:

**ZHANG, LEI;
BLACKMON, KENNETH y
RAUSCHER, DAVID**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 736 002 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

Formación secuencial de catalizador ziegler-natta utilizando componentes no mezclados

Campo

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

Antecedentes

10 Como se refleja en la literatura de patentes, muchos procesos para formar sistemas catalizadores Ziegler-Natta utilizan mezclas de componentes. Desafortunadamente, tales mezclas generalmente son productos químicos especiales que tienen un alto coste de producción. En un esfuerzo por reducir el coste, el uso de componentes de materias primas más baratos (no mezclados) puede producir indeseablemente catalizadores con una actividad más baja y un tamaño de partícula D_{50} más pequeño, lo que no solo puede ralentizar la síntesis del catalizador sino también producir un polímero con una morfología deficiente.

15 Por lo tanto, para reducir los costes de producción, existe la necesidad de desarrollar procesos que utilicen componentes más baratos y/o menos etapas de procesamiento para la formación de catalizadores Ziegler-Natta capaces de producir polímeros que tengan propiedades y rendimiento de producción similares en comparación con los polímeros producidos a partir de catalizadores formados a partir de mezclas caras. El documento WO 2011/133313A1 divulga en el ejemplo 2 un proceso para la preparación de un catalizador de polimerización de acuerdo con los siguientes pasos: 1) mezclar butil etil magnesio y trietilaluminio antes de poner en contacto el 2-etil hexanol, 2) adición de isopropóxido de titanio $Ti(OiPr)_4$ y $TiCl_4$ para formar solución A de producto de reacción, 3) adición de n-butóxido de titanio a solución A de producto de reacción para formar solución B de producto de reacción, 4) adición de $TiCl_4$ a solución B de producto para formar un sólido C de producto de reacción, 5) adición de $TiCl_4$ al sólido C del producto de reacción para formar el sólido D de producto de reacción, 6) adición de $TiCl_4$ al sólido D del producto de reacción para formar sólido E del producto de reacción, 7) adición de un agente reductor sólido E del producto de reacción para formar el catalizador. Este documento no divulga un proceso de dos pasos de $TiCl_4$. El documento WO 2007/14991A1 divulga un proceso para formar un catalizador de Ziegler-Natta que comprende 1) poner en contacto un compuesto de alquilmagnesio con un alcohol para formar un compuesto de dialcóxido de magnesio, 2) poner en contacto el compuesto de dialcóxido de magnesio con una pluralidad de primeros agentes para formar el producto de reacción "A", en el que la pluralidad de primeros agentes comprende un primer compuesto y un segundo compuesto, 3) poner en contacto el producto de reacción "A" con un segundo agente para formar el producto de reacción "B", en el que el segundo agente comprende un metal de transición y halógeno, 4) poner en contacto el producto de reacción "B" con un tercer agente para formar el producto de reacción "C" en el que el tercer agente comprende un primer haluro metálico, 5) opcionalmente poner en contacto el producto de reacción "C" con un cuarto agente para formar el producto de reacción "D", en el que el cuarto agente comprende un segundo haluro metálico, y 6) poner en contacto el producto de reacción "D" con un quinto agente para formar un componente catalizador de Ziegler-Natta, en el que el quinto agente comprende un compuesto de organoaluminio. Este documento, al menos, no divulga el proceso para poner en contacto un compuesto de alquilmagnesio con un modificador de la viscosidad antes de la puesta en contacto con un alcohol. El documento US 2004/0058802A1 divulga un proceso para fabricar un catalizador Ziegler-Natta que comprende 1) poner en contacto al mismo tiempo un compuesto de alquilmagnesio con un alcohol y un alquilaluminio para formar un compuesto de dialcóxido de magnesio, halogenar el dialcóxido de magnesio para formar un producto de reacción A, poner en contacto el producto de reacción A con un agente halogenante/titaniante para formar el producto de reacción B, poner en contacto el producto de reacción B con un segundo agente halogenante/titaniante para formar el producto de reacción C, poner en contacto el producto de reacción C con un tercer agente halogenante/titaniante para formar el producto de reacción D y luego tratar el producto de reacción D con un agente de preactivación para formar un catalizador.

Sumario

50 Las realizaciones de la presente invención incluyen procedimientos para formar catalizadores. Los procedimientos generalmente incluyen poner en contacto un compuesto de alquilmagnesio con un modificador de la viscosidad antes de la puesta en contacto con un alcohol para formar un compuesto de dialcóxido de magnesio; poner en contacto el compuesto de dialcóxido de magnesio con un primer alcóxido de titanio y un primer agente para formar un primer producto de reacción "A" de solución, en el que el alcóxido de titanio y el primer agente son componentes individuales no mezclados antes de poner en contacto, el dialcóxido de magnesio; poner en contacto el primer producto de reacción "A" de solución con un segundo alcóxido de titanio para formar un segundo producto de reacción "B" de solución; poner en contacto el producto de reacción "B" de solución con un segundo agente para formar un primer producto de reacción "C" de sólido; poner en contacto el primer producto de reacción "C" de sólido con un tercer agente para formar un segundo producto de reacción "D" de sólido; y poner en contacto el segundo producto de reacción "D" de sólido con un agente reductor para formar un componente catalítico con la condición de

ES 2 736 002 T3

que el producto de reacción D sólido no se ponga en contacto con TiCl_4 antes de ponerlo en contacto con un agente reductor para formar un componente catalítico.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento del párrafo anterior, en el que el compuesto de alquilmagnesio está representado por la fórmula MgR^1R^2 , donde R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de alquilos C_1 a C_{10} ,

- 5 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el compuesto de alquilmagnesio se selecciona entre butil etil magnesio, dietil magnesio, dipropil magnesio, dibutilmagnesio y combinaciones de los mismos.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el modificador de la viscosidad está representado por la fórmula AlR^3_3 , en el que R^3 se selecciona de compuestos alquilo de C_1 a C_{10} .

- 10 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el modificador de la viscosidad se selecciona entre trimetilaluminio, triisobutilaluminio, trietilaluminio, n-octil aluminio, n-hexilaluminio y combinaciones de los mismos.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el modificador de la viscosidad comprende trietilaluminio.

- 15 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el modificador de viscosidad contacta con el compuesto de alquilmagnesio en un equivalente de desde 0,01 a t 0,6.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el alcohol está representado por la fórmula R^4OH , en la que R^4 se selecciona de alquilos C_2 a C_{20} .

- 20 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el alcohol se selecciona entre butanol, isobutanol, 2-etilhexanol y combinaciones de los mismos.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el alcohol entra en contacto con el compuesto de alquilmagnesio en un equivalente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el primer alcóxido de titanio está representado por la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^5)_4$, en la que R^5 se selecciona de grupos alquilo C_2 a C_{20} .

- 25 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el primer alcóxido de titanio se selecciona 2-etilhexil alcóxido de titanio, isopropóxido de titanio, n-butóxido de titanio, y combinaciones de los mismos.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el primer alcóxido de titanio se pone en contacto con el compuesto dialcóxido de magnesio en un equivalente de desde 0,25 a 3.

- 30 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el primer agente incluye un haluro metálico.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el primer agente incluye haluro de titanio.

- 35 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el primer agente contacta con el compuesto dialcóxido de magnesio en un equivalente de desde 0,05 a 2.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el segundo alcóxido de titanio está representado por la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^6)_4$, donde R^6 se selecciona de grupos alquilo C_2 a C_{20} .

- 40 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el segundo alcóxido de titanio se selecciona de 2-etilhexil alcóxido de titanio, isopropóxido de titanio, n-butóxido de titanio y combinaciones de los mismos.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el segundo alcóxido de titanio se pone en contacto con el primer producto de reacción "A" de solución en un equivalente molar de desde 0,05 a 3.

- 45 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el segundo agente incluye un haluro metálico.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el segundo agente contacta con el segundo producto de reacción "B" de solución en un equivalente de desde 0,5 a 5.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el tercer agente incluye un haluro metálico.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el tercer agente contacta con el primer producto de reacción "C" de sólido en un equivalente de desde 0,5 a 5.

5 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo precedente, en el que el agente reductor se selecciona de un compuesto de organolitio, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organoaluminio, y combinaciones de los mismos:

Una o más realizaciones incluyen un componente catalítico formado por el procedimiento de cualquier párrafo precedente.

10 Una o más realizaciones incluyen un procedimiento para polimerizar monómeros de olefina. El procedimiento generalmente incluye poner en contacto el monómero de olefina con un catalizador para formar una poliolefina, en el que el catalizador se forma mediante un proceso que comprende: poner en contacto un compuesto de alquilmagnesio con un modificador de la viscosidad antes del contacto con un alcohol para formar un compuesto dialcóxido de magnesio; poner en contacto el compuesto dialcóxido de magnesio con un primer alcóxido de titanio y un primer agente para formar un primer producto reacción "A" de solución, en el que el alcóxido de titanio y el primer agente son componentes individuales no mezclados antes de poner en contacto el dialcóxido de magnesio; poner en contacto el primer producto de reacción "A" de solución con un segundo alcóxido de titanio para formar un segundo producto de reacción "B" de solución; poner en contacto el segundo producto de reacción "B" de solución con un segundo agente para formar un primer producto de reacción "C" de sólido; poner en contacto el primer producto de reacción "C" de sólido con un tercer agente para formar un segundo producto de reacción "D" de sólido, y poner en contacto el segundo producto de reacción "D" de sólido con un agente reductor para formar un componente catalizador con la condición de que el producto de reacción D de sólido no se ponga en contacto con $TiCl_4$ antes de ponerlo en contacto con un agente reductor para formar un componente catalítico.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento del párrafo precedente, en el que la poliolefina es polietileno de alta densidad.

25 Una o más realizaciones incluyen un polímero de polietileno formado por el procedimiento de cualquier párrafo precedente.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra la distribución de tamaño de partícula D_{50} de varias muestras de catalizador.

La figura 2 ilustra la distribución de peso molecular de varias muestras de catalizador.

30 La figura 3 ilustra la relación de alimentación de H_2/C_2 para la polimerización con varias muestras de catalizador.

Descripción detallada

Introducción y Definiciones

35 Ahora se proporcionará una descripción detallada. Cada una de las reivindicaciones adjuntas define una invención separada, que a efectos de infracción se reconoce que incluye equivalentes a los diversos elementos o limitaciones especificadas en las reivindicaciones. Dependiendo del contexto, todas las referencias a continuación de la "invención" pueden, en algunos casos, referirse a ciertas realizaciones específicas solamente. En otros casos, se reconocerá que las referencias a la "invención" se referirá a la materia objeto citada 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, incluidas realizaciones específicas, versiones y ejemplos, pero las invenciones no se limitan a estas realizaciones, versiones o ejemplos, que se incluyen para permitir que una persona con experiencia ordinaria en la técnica realice y use las invenciones cuando la información en esta patente se combine con la información y la tecnología disponibles.

45 A continuación, se muestran diversos términos como se usan en este documento. En la medida en que un término utilizado en una reivindicación no se defina a continuación, se le debe dar la definición más amplia que las personas expertas en la técnica pertinente han dado a ese término como se refleja en las publicaciones impresas y las patentes emitidas en el momento de la presentación. Además, a menos que se especifique lo contrario, todos los compuestos descritos en el presente documento pueden estar sustituidos o no sustituidos y la lista de compuestos incluye derivados de los mismos.

50 Además, diversos rangos y/o limitaciones numéricas se pueden expresar expresamente a continuación. Se debe reconocer que, a menos que se indique lo contrario, se pretende que los puntos finales sean intercambiables. Además, cualquier rango incluye rangos iterativos de magnitud similar que caen dentro de los rangos o limitaciones expresamente establecidos.

El término “actividad” se refiere al peso del producto producido por el peso del catalizador utilizado en un proceso por hora de reacción en un conjunto estándar de condiciones (por ejemplo, gramos de producto/gramo de catalizador/hora).

El término “sustituido” se refiere a un átomo, radical o grupo que reemplaza un hidrógeno en un compuesto químico.

- 5 El término “mezcla” se refiere a una mezcla de compuestos que se combinan y/o se mezclan antes del contacto con otro compuesto.

El término “equivalente” se refiere a una relación molar de un componente a un material de partida.

- 10 Como se usa en el presente documento, el término “temperatura ambiente” significa que una diferencia de temperatura de unos pocos grados no es importante para el fenómeno que se investiga, como un procedimiento de preparación. En algunos entornos, la temperatura ambiente puede incluir una temperatura de 20 °C a 28 °C (68°F a 82°F), mientras que, en otros entornos, la temperatura ambiente puede incluir una temperatura de 10 °C (50°F) a 32 °C (90°F). Sin embargo, las mediciones de temperatura ambiente generalmente no incluyen una monitorización cercana de la temperatura del proceso y, por lo tanto, tal cita no pretende vincular las realizaciones descritas en este documento a ningún rango de temperatura predeterminado.

15 **Sistemas de Catalizadores**

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

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



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

- 25 El metal de transición puede seleccionarse de los Grupos IV a VIB (por ejemplo, titanio, vanadio o cromo), por ejemplo. R puede seleccionarse entre cloro, bromo, carbonatos, ésteres o grupos alcoxi en una realización. Ejemplos de componentes del catalizador incluyen $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ y $Ti(OC_{12}H_{25})_3C_{13}$, por ejemplo.

- 30 Los expertos en la materia reconocerán que un catalizador puede estar “activado” de alguna manera antes de que sea útil para promover la polimerización. Como se explica más adelante, la activación se puede lograr poniendo en contacto el catalizador con un activador, al que también se hace referencia en algunos casos como un “cocatalizador”. Las realizaciones de los activadores de Ziegler-Natta incluyen compuestos de organoaluminio, como trimetil aluminio (TMA), trietilaluminio (TEAL) y triisobutilaluminio (TiBAI), por ejemplo.

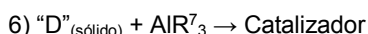
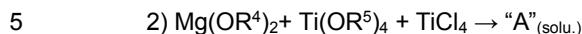
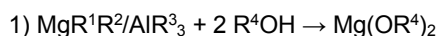
- 35 El sistema catalítico Ziegler-Natta puede incluir además uno o más donantes de electrones, como los donantes de electrones internos y/o los donantes de electrones externos. Los donantes de electrones internos se pueden usar para reducir la forma atáctica del polímero resultante, disminuyendo así la cantidad de material soluble en xileno en el polímero. Los donantes de electrones internos pueden incluir aminas, amidas, ésteres, cetonas, nitrilos, éteres, tioéteres, tioésteres, aldehídos, alcoholatos, sales, ácidos orgánicos, fosfinas, diéteres, succinatos, ftalatos, malonatos, derivados del ácido maleico, dialcoxibencenos o combinaciones de los mismos, por ejemplo. (Ver Patente de EE.UU. No 5,945,366 y la patente de EE.UU. No. 6,399,837, que se incorporan en la presente memoria por referencia)

- 40 Se pueden usar donantes de electrones externos para controlar aún más la cantidad de polímero atáctico producido. Los donantes de electrones externos pueden incluir ácidos carboxílicos monofuncionales o polifuncionales, anhídridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, alcoholes, lactonas, compuestos organofosforados y/o compuestos organosilícicos, por ejemplo. En una realización, el donante externo puede incluir difenildimetoxisilano (DPMS), ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS), diisopropildimetoxisilano (DIDS) y/o dicitlopentildimetoxisilano (CPDS), por ejemplo. El donante externo puede ser igual o diferente al donante de electrones interno utilizado.

- 45 Los componentes del sistema de catalizador Ziegler-Natta (por ejemplo, catalizador, activador y/o donadores de electrones) pueden o no estar asociados con un soporte, ya sea en combinación entre sí o separados entre sí. Los materiales de soporte Ziegler-Natta pueden incluir un dihaluro de magnesio, como dicloruro de magnesio o dibromuro de magnesio, sílice o alúmina, por ejemplo.

Ejemplos específicos, no limitativos, de procesos de formación para catalizadores de Ziegler-Natta se divulgan en las Patentes de EE.UU. No. 6,734,134 y la patente de EE.UU. No. 6,174,971, que se incorporan como referencia en el presente documento.

Las realizaciones de la invención generalmente incluyen la utilización de componentes no mezclados durante la formación del catalizador. Una ilustración representativa, no limitativa, de un posible esquema de reacción para uso en realizaciones de la invención se puede ilustrar como sigue:



10 con la condición de que el producto de reacción D sólido no se ponga en contacto con TiCl_4 antes de ponerlo en contacto con un agente reductor para formar un componente catalítico.

Téngase en cuenta que si bien los componentes de reacción primarios que se ilustraron anteriormente, los componentes adicionales pueden ser productos de reacción o usarse en tales reacciones y no se ilustraron anteriormente. Además, aunque se describe en la presente memoria en términos de pasos de reacción primaria, los expertos en la técnica saben que se pueden incluir pasos adicionales en los esquemas de reacción y los procesos descritos en la presente memoria (por ejemplo, lavado, filtrado, secado, movimiento, agitación, decantación). Aunque se contempla además que otros pasos pueden eliminarse en ciertas realizaciones. Además, se contempla que cualquiera de los agentes descritos en el presente documento se puede agregar en combinación unos con otros, siempre que el orden de adición cumpla con el espíritu de la invención.

20 Como se ilustra por el esquema de reacción anterior, las realizaciones de la invención incluyen procedimientos para formar catalizadores Ziegler-Natta. Los procedimientos generalmente incluyen la formación y/o la provisión de un compuesto de dialcóxido de magnesio representado por la fórmula $\text{Mg}(\text{OR}^4)_2$. En una realización, el compuesto de dialcóxido de magnesio puede formarse poniendo en contacto un compuesto que contiene magnesio con un alcohol para formar el compuesto de dialcóxido de magnesio. En una o más realizaciones, esta reacción se realiza a una temperatura de reacción de temperatura ambiente a 90 °C o desde temperatura ambiente a 85 °C durante un tiempo de hasta 10 horas, por ejemplo.

El compuesto que contiene magnesio puede representarse por la fórmula:



30 en la que R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de grupos alquilo C_1 a C_{10} . Las ilustraciones no limitantes de compuestos que contienen magnesio incluyen butililmagnesio (BEM), dietilmagnesio, dipropilmagnesio y dibutilmagnesio, por ejemplo.

El alcohol puede ser representado por la fórmula:



35 en la que R^4 se selecciona de grupos alquilo C_2 a C_{20} . Las ilustraciones no limitantes de alcoholes incluyen butanol, isobutanol y 2-etilhexanol, por ejemplo. El alcohol se puede agregar al compuesto que contiene magnesio en un equivalente (es decir, por mol de $[\text{Mg}]$) de desde 0,5 a 6 o de desde 1 a 3, por ejemplo.

40 El procedimiento puede incluir además poner en contacto o mezclar el compuesto que contiene magnesio con un modificador de la viscosidad para hacer que la solución resultante sea más susceptible para la precipitación controlada del tamaño de partícula del catalizador más grande. El modificador de la viscosidad puede incluir compuestos de organoaluminio representados por la fórmula:



45 en la que R^3 se selecciona de compuestos alquilo C_1 a C_{10} . Las ilustraciones no limitantes de los compuestos de alquilaluminio incluyen generalmente trimetil aluminio (TMA), trisobutil aluminio (TiBAI), trietilaluminio (TEAI), n-octil aluminio y n-hexilaluminio, por ejemplo. En una realización específica, el modificador de viscosidad incluye TEAI. En general, un aumento en la cantidad de modificador de viscosidad agregado aumenta el tamaño de partícula del catalizador D_{50} y mejora la morfología de la pelusa. Por lo tanto, dependiendo del tamaño de partícula del catalizador deseado y de la morfología de la pelusa, el modificador de la viscosidad se puede agregar al compuesto que contiene magnesio en un equivalente molar de 0,01 a 0,6, o de 0,05 a 0,4 o 0,1 a 0,3, por ejemplo.

50 Al preparar el compuesto dialcóxido de magnesio resultante, la cantidad de alcohol R^4OH añadida al compuesto que contiene magnesio puede ajustarse para convertir sustancialmente todos los alquilo metálicos en alcóxidos

metálicos no reductores. Por ejemplo, el alcohol se puede agregar al compuesto que contiene magnesio/modificador de viscosidad en un equivalente molar de 1 a 6, o de 1 a 3 o de 2 a 3, por ejemplo.

5 En los pasos posteriores, los esfuerzos previos para formar secuencialmente el catalizador Ziegler-Natta generalmente utilizaron mezclas de productos químicos especializados que tienen un alto coste de producción. A la inversa, las diversas formas de realización de la presente invención generalmente incluyen la sustitución de agentes mezclados con componentes no mezclados más baratos, lo que reduce sustancialmente el coste de producción del catalizador hasta en un 75 %, al tiempo que conserva una o más de las propiedades beneficiosas (por ejemplo, actividad del polímero Distribución de tamaño) de catalizadores obtenidos a través de mezclas.

10 En particular, las realizaciones incluyen una etapa subsiguiente de poner en contacto el compuesto dialcóxido de magnesio con un segundo compuesto y un tercer compuesto para formar un producto de reacción "A". El producto de reacción "A" resultante es un producto en solución. Como se usa en este documento, "solución" se refiere a una mezcla homogénea de dos o más compuestos.

15 Esta reacción puede ocurrir en presencia de un disolvente inerte. Se puede usar una variedad de hidrocarburos como disolvente inerte, pero cualquier hidrocarburo seleccionado debe permanecer en forma líquida a todas las temperaturas de reacción relevantes y los ingredientes utilizados para formar la composición catalítica soportada deben ser al menos parcialmente solubles en el hidrocarburo. Por consiguiente, se considera que el hidrocarburo es un disolvente en el presente documento, aunque en ciertas realizaciones los ingredientes son solo parcialmente solubles en el hidrocarburo. Los disolventes hidrocarbonados adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos sustituidos y no sustituidos e hidrocarburos aromáticos sustituidos y no sustituidos. Por ejemplo, el disolvente inerte puede
20 incluir hexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, 1-clorobutano o combinaciones de los mismos, por ejemplo.

En una o más realizaciones, esta reacción se realiza a una temperatura de desde 0 °C a 100 °C o desde 20 °C a 90 °C durante un tiempo de aproximadamente 0,2 horas a 24 horas o desde 1 hora hasta 4 horas, por ejemplo.

El segundo compuesto es un alcóxido de titanio generalmente representado por la fórmula:



en la que R^5 se selecciona de grupos alquilo C_2 a C_{20} . Las ilustraciones no limitantes del segundo compuesto incluyen alcóxidos de titanio, tales como alcóxido de titanio 2-etilhexilo, isopropóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, n-butóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, y combinaciones de los mismos. El alcóxido de titanio se puede agregar al compuesto de alcóxido de magnesio en un equivalente molar de 0,25 a 3, o de 0,5 a 2 o de 0,5 a 1, por ejemplo.

30 El tercer compuesto es un primer haluro metálico. En un ejemplo, el primer haluro metálico se puede agregar al compuesto de dialcóxido de magnesio en un equivalente molar de 0,05 a 2, o de 0,1 a 1 o de 0,1 a 0,5, por ejemplo.

El primer haluro metálico puede incluir cualquier haluro metálico conocido por un experto en la técnica, tal como tetracloruro de titanio (TiCl_4), por ejemplo.

35 El procedimiento incluye además poner en contacto el producto de reacción "A" con un alcóxido de titanio para formar el producto de reacción "B". El producto de reacción "B" resultante también es un producto en solución. El alcóxido de titanio se puede representar generalmente por la fórmula:



40 en la que R^6 se selecciona de los grupos alquilo C_2 a C_{20} . Las ilustraciones no limitantes de alcóxidos de titanio incluyen alcóxido de 2-etilhexilo de titanio, n-butóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, isopropóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ y combinaciones de los mismos. El alcóxido de titanio se puede agregar al producto de reacción "A" en un equivalente molar de 0,05 a 3, o de 0,1 a 1,0 o de 0,25 a 0,75, por ejemplo.

45 El procedimiento puede incluir poner en contacto el producto de reacción "B" con un segundo haluro metálico para formar un producto de reacción "C" sólido. Esta reacción puede ocurrir en presencia de un disolvente inerte. Los disolventes inertes pueden incluir cualquiera de los disolventes descritos anteriormente en este documento, por ejemplo.

En una o más realizaciones, esta reacción se realiza a una temperatura de 0 °C a 100 °C o de 20 °C a 90 °C durante un tiempo de 0,2 horas a 36 horas o desde 1 hora hasta 4 horas, por ejemplo.

50 El segundo haluro metálico se puede agregar al producto de reacción "B" en una cantidad suficiente para precipitar el producto de reacción "C" sólido de la solución. El segundo haluro metálico puede incluir cualquier haluro metálico conocido por un experto en la técnica, tal como tetracloruro de titanio (TiCl_4), por ejemplo. El segundo haluro metálico puede entrar en contacto con el producto de reacción "B" en un equivalente molar de 0,5 a 5, o de 1 a 4 o de 1,5 a 2,5, por ejemplo.

El procedimiento puede incluir poner en contacto el producto de reacción "C" sólido con un tercer haluro metálico para formar el producto de reacción "D" sólido. Esta reacción puede ocurrir en presencia de un disolvente inerte, por ejemplo. Los disolventes inertes pueden incluir cualquiera de los disolventes descritos anteriormente en este documento, por ejemplo. Además, en una o más realizaciones, la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente.

- 5 El tercer haluro metálico puede incluir cualquier haluro metálico conocido por un experto en la técnica, tal como TiCl_4 , por ejemplo. El tercer haluro metálico puede entrar en contacto con el producto de reacción "C" en un equivalente molar de 0,5 a 5, o de 1 a 4 o de 1,5 a 2,5, por ejemplo.

- 10 El procedimiento luego incluye la reducción del producto de reacción "D" para formar un catalizador activo. En una realización, el producto de reacción "D" se reduce al poner en contacto el producto de reacción "D" con un agente reductor AIR^7_3 . El agente reductor se puede agregar al producto de reacción "D" en un equivalente molar de 0,02 a 2, o de 0,05 a 0,5 o de 0,1 a 0,25, por ejemplo.

El agente reductor puede seleccionarse entre compuestos de organolitio, compuestos de organomagnesio, compuestos de organoaluminio y combinaciones de los mismos, por ejemplo. En una realización no limitativa, el compuesto de organoaluminio está representado por la fórmula:

- 15
$$\text{AIR}^7_3$$

en la que R^7_3 se selecciona de compuestos alquilo C_1 a C_{10} . Las ilustraciones no limitantes de los compuestos de alquilaluminio incluyen generalmente trimetil aluminio (TMA), triisobutilaluminio (TIBAl), trietilaluminio (TEAl), n-octilaluminio y n-hexilaluminio, por ejemplo. En una realización específica, el agente reductor incluye TEAl. El catalizador resultante es adecuado para la polimerización de olefinas.

- 20 Como se describió anteriormente, tras la formación de un primer producto de reacción "C" sólido, solo se necesita una etapa de precipitación posterior para formar un segundo producto de reacción "D" sólido antes de la etapa de reducción para formar un componente catalítico de la presente invención. En contraste, los esfuerzos anteriores para formar secuencialmente el catalizador de Ziegler-Natta generalmente utilizaron varias etapas de precipitación subsiguientes a la formación inicial de un producto de reacción sólido y antes de una etapa de reducción para formar un catalizador. El uso de menos etapas de procesamiento de precipitación descritas en este documento para la formación de catalizadores Ziegler-Natta capaces de producir polímeros que tienen propiedades similares a los polímeros producidos a partir de catalizadores formados a partir de mezclas costosas y/o con etapas adicionales de precipitación mejora ventajosamente el rendimiento de producción, lo que también reduce aún más la producción y/o costes laborales.

- 30 En una o más realizaciones, se ha encontrado que los catalizadores producidos a partir del esquema de reacción divulgado en el presente documento pueden exhibir un tamaño de partícula D_{50} algo menor y una densidad aparente de pelusa más baja, mientras que concomitantemente demuestran una mayor actividad, en comparación con el catalizador de Ziegler-Natta formado a partir de costosas mezclas. Además, los catalizadores producidos a partir del esquema de reacción descrito pueden no presentar finos y una distribución similar del tamaño de partícula de pelusa en comparación con el catalizador de Ziegler-Natta formado a partir de mezclas costosas.

35 En otro aspecto más, la introducción del modificador de viscosidad AIR^3_3 en esta etapa del esquema de síntesis del catalizador también puede conducir ventajosamente a una velocidad de sedimentación de partículas sólidas más rápida durante la síntesis. En una o más realizaciones, el tiempo de sedimentación de sólidos (por ejemplo, intermedios) es inferior a 15 minutos, por ejemplo.

- 40 Controlar las etapas de precipitación del esquema de síntesis del catalizador mediante ajustes a la concentración del precursor de catalizador soluble (es decir, [Mg]) o el agente precipitante (por ejemplo, $[\text{TiCl}_4]$), o ambos, proporciona un medio eficaz para ajustar la morfología del componente catalítico sólido que resulta. Por ejemplo, la disminución de la concentración de [Mg] en la solución de síntesis del catalizador puede resultar en un aumento del tamaño de partícula promedio del componente catalítico resultante.

- 45 Para aumentar el rendimiento de los lotes y reducir aún más el coste de producción, puede ser deseable reducir la cantidad de solvente en la precipitación; sin embargo, los esfuerzos anteriores generalmente han resultado en un tamaño de partícula D_{50} de catalizador inaceptablemente pequeño debido a un aumento concomitante en [Mg]. Se ha encontrado que la utilización del modificador de viscosidad AIR^3_3 da como resultado un tamaño de partícula D_{50} del catalizador suficientemente grande, incluso al tiempo que se utilizan medidas adicionales de ahorro de costes, como la reducción de la cantidad de solvente en la precipitación.

Procesos de polimerización

- 55 Como se indica en otra parte del presente documento, los sistemas catalizadores se usan para formar composiciones de poliolefina. Una vez que se prepara el sistema catalítico, como se describió anteriormente y/o como es conocido por un experto en la técnica, se puede llevar a cabo una variedad de procesos usando esa composición. El equipo, las condiciones del proceso, los reactivos, los aditivos y otros materiales utilizados en los procesos de polimerización variarán en un proceso dado, dependiendo de la composición deseada y las

propiedades del polímero que se está formando. Dichos procesos pueden incluir fase de solución, fase gaseosa, fase de suspensión, fase a granel, procesos de alta presión o combinaciones de los mismos, por ejemplo. (Ver. Patente de EE.UU. No. 5,525,678; Patente de EE.UU. No. 6,420,580; Patente de EE.UU. No. 6,380,328; Patente de EE.UU. No. 6,359,072; Patente de EE.UU. No. 6,346,586; Patente de EE.UU. No. 6,340,730; Patente de EE.UU. No. 6,339,134; Patente de EE.UU. No. 6,300,436; Patente de EE.UU. No. 6,274,684; Patente de EE.UU. No. 6,271,323; Patente de EE.UU. No. 6,248,845; Patente de EE.UU. No. 6,245,868; Patente de EE.UU. No. 6,245,705; Patente de EE.UU. No. 6,242,545; Patente de EE.UU. No. 6,211,105; Patente de EE.UU. No. 6,207,606; Patente de EE.UU. No. 6,180,735 y la patente de EE.UU. No. 6,147,173, que se incorporan como referencia en el presente documento).

En ciertas realizaciones, los procesos descritos anteriormente generalmente incluyen polimerizar uno o más monómeros de olefina para formar polímeros. Los monómeros de olefina pueden incluir monómeros de olefina C₂ a C₃₀, o monómeros de olefina C₂ a C₁₂ (por ejemplo, etileno, propileno, buteno, penteno, 4-metil-1-penteno, hexeno, octeno y deceno), por ejemplo. Los monómeros pueden incluir monómeros olefínicos insaturados, diolefinas C₄ a C₁₈, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas, por ejemplo. Los ejemplos no limitantes de otros monómeros pueden incluir norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbencilcobutano, estireno, estireno sustituido por alquilo, etiliden norborneno, dicitropentadieno y ciclopenteno, por ejemplo. El polímero formado puede incluir homopolímeros, copolímeros o terpolímeros, por ejemplo.

Ejemplos de procesos de solución se describen en las patentes de EE.UU. No. 4,271,060, Patente de EE. UU. No. 5,001,205, Patente de EE.UU. No. 5,236,998 y la patente de EE. UU. No. 5,589,555, que se incorporan en la presente memoria por referencia.

Un ejemplo de un proceso de polimerización en fase gaseosa incluye un sistema de ciclo continuo, en el que una corriente de gas cíclica (también conocida como una corriente de reciclaje o un medio de fluidización) se calienta en un reactor por calor de polimerización. El calor se elimina de la corriente de gas cíclico en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. La corriente de gas cíclico que contiene uno o más monómeros puede ciclarse continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente de gas cíclico generalmente se retira del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se puede extraer del reactor y se puede agregar monómero nuevo para reemplazar el monómero polimerizado. La presión del reactor en un proceso de fase gaseosa puede variar de 689,48 Kpa a 3447,38 Kpa, o de 1378,95 Kpa a 2757,9 Kpa, o de 1723,69 Kpa a 2413,17 Kpa, por ejemplo. La temperatura del reactor en un proceso de fase gaseosa puede variar de 30 °C a 120 °C o de 60 °C a 115 °C, o de 70 °C a 110 °C o de 70 °C a 95 °C, por ejemplo. (Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos No. 4,543,399; Patente de Estados Unidos No. 4,588,790; Patente de Estados Unidos No. 5,028,670; Patente de Estados Unidos No. 5,317,036; Patente de Estados Unidos No. 5,352,749; Patente de Estados Unidos No. 5,405,922; Patente de Estados Unidos No. 5,436,304; patente de Estados Unidos No. 5,456,471; patente de Estados Unidos No. 5,462,999; patente de Estados Unidos No. 5,616,661; patente de Estados Unidos No. 5,627,242; patente de Estados Unidos No. 5,665,818; patente de Estados Unidos No. 5,677,375 y patente de Estados Unidos No. 5,688,228, que se incorporan como referencia en el presente documento).

Los procesos en fase de suspensión generalmente incluyen la formación de una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio de polimerización líquido, a la que se agregan monómeros y opcionalmente hidrógeno, junto con el catalizador. La suspensión (que puede incluir diluyentes) puede eliminarse de forma intermitente o continuamente removida del reactor, donde los componentes volátiles pueden separarse del polímero y reciclarse, 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 en las condiciones de polimerización y es relativamente inerte. Un proceso en fase en masa es similar a aquel de un proceso de suspensión, con la excepción de que el medio líquido es también el reactivo (por ejemplo, monómero) en un proceso de fase en masa. Sin embargo, un proceso puede ser un proceso en masa, un proceso de suspensión o un proceso de suspensión en masa, por ejemplo.

En una realización específica, un proceso de suspensión o un proceso en masa puede llevarse a cabo continuamente en uno o más reactores de bucle. El catalizador, como suspensión o como un polvo seco que fluye libremente, puede inyectarse regularmente al circuito del reactor, que puede llenarse con la suspensión en circulación de partículas de polímero en crecimiento en un diluyente, por ejemplo. Opcionalmente, se puede agregar al proceso hidrógeno (u otros agentes de terminación de cadena, por ejemplo), como para el control del peso molecular del polímero resultante. El reactor de bucle se puede mantener a una presión de desde 27 bar a 50 bar o de 35 bar a 45 bar y una temperatura de desde 38 °C a 121 °C, por ejemplo. El calor de reacción se puede eliminar a través de la pared del bucle mediante cualquier procedimiento adecuado, como, por ejemplo, a través de una tubería de doble camisa o un intercambiador de calor.

Alternativamente, se pueden usar otros tipos de procesos de polimerización, como reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos, por ejemplo. Al retirarse del reactor, el polímero puede pasarse a un sistema de recuperación de polímeros para su posterior procesamiento, como la adición de aditivos y/o extrusión, por ejemplo.

Producto polimérico

5 Los polímeros (y mezclas de los mismos) formados a través de los procesos descritos en la presente memoria pueden incluir, pero no se limitan a, polietileno lineal de baja densidad, elastómeros, plastómeros, polietilenos de alta densidad, polietilenos de baja densidad, polietilenos de densidad media, polipropileno y copolímeros de polipropileno, por ejemplo.

A menos que se indique lo contrario en este documento, todos los procedimientos de prueba son los procedimientos actuales en el momento de la presentación.

10 En una o más realizaciones, los polímeros incluyen polímeros basados en etileno. Como se usa en este documento, el término "a base de etileno" se usa de manera intercambiable con los términos "polímero de etileno" o "polietileno" y se refiere a un polímero que tiene al menos 50 % en peso, o al menos 70 % en peso, o al menos 75 % en peso, o al menos el 80 % en peso, o al menos 85 % en peso, o al menos 90 % en peso de polietileno con respecto al peso total de polímero, por ejemplo.

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

15 Los polímeros basados en etileno pueden tener un índice de fusión (M_l) (según lo medido por ASTM D-1238) de 0,01 dg/min a 100 dg/min, o de 0,01 dg/min. a unos 25 dg/min. o desde 0,03 dg/min. a 15 dg/min, o desde 0,05 dg/min. a unos 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.

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

25 En una o más realizaciones, los polímeros incluyen polietileno de alta densidad. 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 0,94 g/cc a 0,97 g/cc, por ejemplo.

Aplicación del producto

30 Los polímeros y mezclas de los mismos son útiles en aplicaciones conocidas por los expertos en la técnica, tales como operaciones de formación (por ejemplo, extrusión y coextrusión de películas, láminas, tubos y fibras, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo rotativo). Las películas incluyen películas sopladas, orientadas o fundidas formadas por extrusión o coextrusión o por laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, empaques para bocadillos, bolsas pesadas, bolsas de comestibles, empaques para alimentos horneados y congelados, envases médicos, revestimientos industriales y membranas, por ejemplo, en aplicaciones de contacto con alimentos y sin contacto con alimentos. Las fibras incluyen láminas de hendidura, monofilamentos, hilatura por fusión, hilatura con solución y operaciones de fibra fundida por soplado para usar en forma de tejido o no tejido para hacer sacos, bolsas, cuerdas, cordeles, respaldos de alfombras, hilados de alfombras, filtros, telas para pañales, prendas médicas. y geotextiles, por ejemplo. Los artículos extruidos incluyen tubos médicos, revestimientos de alambres y cables, láminas, como láminas termoformadas (incluidos perfiles y cartón corrugado de plástico), geomembranas y revestimientos de estanques, por ejemplo. Los artículos moldeados incluyen construcciones de una o varias capas en forma de botellas, tanques, artículos grandes huecos, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, por ejemplo.

Ejemplos

45 Se sintetizaron dos catalizadores para comparación (a través del procedimiento de síntesis de catalizador descrito a continuación), el Catalizador 1 a través del Esquema 1 a continuación y el Catalizador 2 a través del Esquema 2 a continuación. Se observó que el Catalizador 1 exhibía un catalizador D_{50} más pequeño que el del Catalizador 2 (ver, figura 1).

Esquema 1 (Comparativo)



ES 2 736 002 T3

Sólido C + 0,16 equiv. TEA1 → 1277-017

Esquema 2

BEM + 2,2 equiv.2-etilhexanol (2-EHOH) → Mg (2-EHO)2

Mg (2-EHO)2 + 0,75 equiv. Ti(OiPr)4 + 0,25 equiv. TiCl4 → solución A

5 Solución A + 0,5 equiv. TNBT → solución B

Solución B + 2 equiv. TiCl4 → sólido C

Sólido C + 2 equiv. TiCl4 → sólido D

Sólido D + 0,16 equiv. TEAl → Catalizador

10 Síntesis del catalizador 1: MAGALA BEM (16,8 % en peso de BEM y 0,12 % en peso de Al en TEAl en heptano) y TEAl (25 % en peso en heptano), 2-EHOH, TNBT, TiCl4, CITi(OiPr)₃ (1,0 M en hexano) y Ti(OiPr)₄ se compraron y utilizaron tal como se recibieron. El hexano utilizado para la preparación del catalizador y la polimerización se compró y se purificó pasando a través de tamices moleculares y columnas de purificación del catalizador de cobre. Los catalizadores se sintetizaron en un reactor de vidrio de 500 ml con indentación de tipo Morton. Se utilizó un agitador superior que consistía en un eje de metal con dos juegos de impulsor de tres cuchillas y un embudo de adición. Los catalizadores se prepararon bajo nitrógeno de planta a temperatura ambiente con una velocidad de agitación de 250 RPM a menos que se indique lo contrario.

15 54,7 g (84 mmol) BEM diluido por hexano a 100 ml se transfirió a un reactor a través de una cánula con nitrógeno positivo. Se agregaron 20 ml de hexano para enjuagar la cánula y el cilindro graduado. Se inició la agitación y se añadieron gota a gota al reactor 28,16 g (216 mmol) de 2-EHOH diluido con hexano a una solución de 50 ml. Después de la adición, la solución se agitó durante una hora. 50 ml de solución de hexano 2,0 M CITi(OiPr)₃ (100 mmol) se diluyó adicionalmente con hexano a 100 ml y se transfirió lentamente al reactor a través de una cánula. Después de la adición, la solución se agitó adicionalmente durante una hora. Se añadió gota a gota 300 ml de solución de hexano de TiCl₄/TNBT (TiCl₄ = 37,04 g, 200 mmol y TNBT = 34,4 g, 100 mmol) prepreparada durante dos horas. Después de la adición, la suspensión se agitó adicionalmente durante una hora. El sólido se lavó tres veces con hexano, cada una con 200 ml. Se añadieron 100 ml de hexano y se reanudó la agitación. Se añadieron lentamente 100 ml de solución de hexano de 37,04 g (200 mmol) de TiCl₄ a la suspensión. Después de la adición, la suspensión se agitó adicionalmente durante una hora. El sólido se lavó luego cinco veces, en vivo, cada uno con 200 ml de hexano. Se añadieron otros 100 ml de hexano. Se añadieron lentamente 50 ml de solución de hexano de TEAl (7,39 g, 16 mmol). La suspensión se volvió marrón oscuro. La suspensión se agitó adicionalmente durante una hora y se recogió para la caracterización del catalizador.

25 Síntesis del catalizador 2: el catalizador 2 se sintetizó de manera similar a la del catalizador 1, excepto que 1) CITi(OiPr)₃ se reemplazó agregando primero 20,68 g (75 mmol) de Ti(OiPr)₄ seguido de una hora de agitación, y luego 4,70 g (25 mmol) de TiCl₄, y 2) en lugar de utilizar TiCl₄/TNBT previamente prepreparado, se agregaron 17,02 g (50 mmol) de TNBT y la solución se agitó durante 1 hora, luego se agregaron gota a gota 37,04 g (200 mmol) de TiCl₄ para formar el sólido.

30 Los componentes elementales del catalizador de referencia y los del Catalizador 1 y 2 se ilustran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Catalizador	Referencia	Catalizador 1	Catalizador 2
Al (% en peso)	3,6	2,8	2,1
Mg(% en peso)	13,1	13,6	12,4
Ti (% en peso)	8,8	6,3	9,2

40 Los polímeros se formaron con los diversos catalizadores a través de las condiciones ilustradas en la Tabla 2 (H₂/C₂ = 0,25 y una relación de alimentación de H₂/C₂ de 1,0).

Tabla 2

Cocatalizador [TIBA1]	0,25 mmol/l
Temperatura	80 °C

(continuación)

Cocatalizador [TIBA1]	0,25 mmol/l
Tiempo de Polimerización	1 hr
Presión	861,85 Kpa
Diluyente	Hexano
Caudal de etileno	8 SLPM
Relaciones de alimentación H ₂ /C ₂	0,25, 1,0

Las propiedades del polímero objetivo y las formadas a partir del Catalizador 1 y 2 se ilustran en la Tabla 3 a continuación y la figura 2.

5

Tabla 3

	Catalizador de Referencia	Catalizador 1	Catalizador 2
Adj. H ₂ /C ₂	0,49	0,44	0,57
Actividad basada en Mg (g/g/h)	15000	14000	37000
B.D. (g/cc)	0,41	0,38	0,33
D ₅₀ (mm)	222	460	497
Espacio	0,9	0,9	1,1
Finos (%)	0	0	0
Densidad (g/cc)	0,952	0,950	0,952
MI2 (dg/min)	0,76	1,05	0,81
MI5 (dg/min)	2,57	3,59	2,59
HLMI (dg/min)	31,44	47,80	28,96
SR2	41,2	45,6	35,7
SR5	12,2	13,3	11,2
Cera (%)	0,3	0,6	0,2
Mn (g/mol)	18000	18000	18000
Mw(g/mol)	137000	145000	130000
Mz(g/mol)	738000	849000	639000
Mw/Mn	7,7	8,1	7,1
Mz/Mw	5,4	5,9	4,9
Ea (KJ/mol)	25,02	27,9	25,4
η (Pa*s)	23200	17000	16600
λ (s)	0,0129	0,0109	0,0109
a	0,273	0,291	0,301

5 Los resultados de la polimerización ilustran que los diversos catalizadores no producen polímeros idénticos (como se ilustra con más detalle en la Figura 3). En resumen, el Catalizador 1 mostró características de catalizador similares a las propiedades del polímero de referencia. p.ej. Actividad del catalizador, distribución del peso molecular del polímero y reología. Sin embargo, el catalizador 2 tuvo una actividad más alta, una densidad aparente ligeramente menor, una distribución de peso molecular más estrecha y una menor respuesta de hidrógeno que el catalizador 1 o el catalizador de referencia. Todos los catalizadores finales y sus productos intermedios se midieron por 2000 mIP de Malvern hidro en forma de suspensión de hexano. Malvern Scirocco 2000 se utilizó para muestras de polímeros.

10 Si bien lo anterior está dirigido a realizaciones de la presente invención, pueden idearse otras realizaciones adicionales de la invención sin apartarse del alcance básico de la misma y el alcance de la misma está determinado por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de un catalizador que comprende:
 - poner en contacto un compuesto de alquilmagnesio con un modificador de la viscosidad antes de la puesta en contacto con un alcohol para formar un compuesto de dialcóxido de magnesio;
 - 5 poner en contacto el compuesto de dialcóxido de magnesio con un primer alcóxido de titanio y un primer agente para formar un primer producto de reacción "A" de solución en el que el alcóxido de titanio y el primer agente son componentes individuales no mezclados antes de poner en contacto el dialcóxido de magnesio;
 - poner en contacto el primer producto de reacción "A" de solución con un segundo alcóxido de titanio para formar un segundo producto de reacción "B" de solución;
 - 10 poner en contacto el segundo producto de reacción "B" de solución con un segundo agente para formar un primer producto de reacción "C" de sólido;
 - poner en contacto el primer producto de reacción "C" de sólido con un tercer agente para formar un segundo producto de reacción "D" de sólido; y
 - 15 poner en contacto el segundo producto de reacción "D" de sólido con un agente reductor para formar un componente catalítico con la condición de que el producto de reacción D de sólido no se ponga en contacto con $TiCl_4$ antes de ponerlo en contacto con un agente reductor para formar un componente catalítico.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de alquilmagnesio está representado por la fórmula MgR^1R^2 , en el que R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de alquilos C_1 a C_{10} o en el que el compuesto de alquilmagnesio se selecciona de butileilmagnesio, dietilmagnesio, dipropilmagnesio, dibutilmagnesio, y combinaciones de los mismos.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el modificador de viscosidad está representado por la fórmula AlR^3_3 , en el que R^3 se selecciona de compuestos alquilo de C_1 a C_{10} , preferiblemente en el que el modificador de viscosidad se selecciona de trimetilaluminio, triisobutilaluminio, trietilaluminio, n-octil aluminio, n-hexilaluminio, y combinaciones de los mismos, más preferiblemente en el que el modificador de viscosidad comprende trietilaluminio.
- 25 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el modificador de viscosidad se pone en contacto con el compuesto de alquilmagnesio en un equivalente de 0,01 a 0,6.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el alcohol está representado por la fórmula R^4OH , en el que R^4 se selecciona entre alquilos C_2 a C_{20} , o en el que el alcohol se selecciona entre butanol, isobutanol, 2-etilhexanol, y combinaciones de los mismos, o en el que el alcohol se pone en contacto con el compuesto de alquilmagnesio en un equivalente de 0,5 a 6.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer alcóxido de titanio está representado por la fórmula $Ti(OR^5)_4$, en el que R^5 se selecciona de grupos alquilo C_2 a C_{20} , preferiblemente en el que el primer alcóxido de titanio se selecciona de 2-etilhexil alcóxido de titanio, isopropóxido de titanio, n-butóxido de titanio, y combinaciones de los mismos, o en el que el primer alcóxido de titanio se pone en contacto con el compuesto dialcóxido de magnesio en un equivalente de 0,25 a 3.
- 35 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer agente comprende un haluro metálico, o en el que el primer agente comprende haluro de titanio, o en el que el primer agente se pone en contacto con el compuesto de dialcóxido de magnesio en un equivalente de 0,05 a 2.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el segundo alcóxido de titanio está representado por la fórmula $Ti(OR^6)_4$, en el que R^6 se selecciona de grupos alquilo C_2 a C_{20} , preferiblemente en el que el segundo alcóxido de titanio se selecciona de titanio 2-etilhexil alcóxido, isopropóxido de titanio, n-butóxido de titanio y combinaciones de los mismos, o en el que el segundo alcóxido de titanio se pone en contacto con el producto de reacción de primer producto de reacción "A" de solución en un equivalente de 0,05 a 3.
- 40 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el segundo agente comprende un haluro metálico, o en el que el segundo agente contacta con el segundo producto de reacción "B" de solución en un equivalente de 0,5 a 5.
- 45 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tercer agente comprende un haluro metálico, o en el que el tercer agente se pone en contacto con el primer producto de reacción "C" de sólido en un equivalente de 0,5 a 5.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente reductor se selecciona de un compuesto de organolitio, un compuesto de organomagnesio, un compuesto de organoaluminio, y combinaciones de los mismos.
- 50 12. Un componente catalítico formado por el procedimiento de la reivindicación 1.

13. Un procedimiento para polimerizar monómeros de olefina que comprende:

poner en contacto el monómero de olefina con un catalizador para formar una poliolefina, en el que el catalizador se forma mediante un proceso que comprende:

5 poner en contacto un compuesto de alquilmagnesio con un modificador de la viscosidad antes de la puesta en contacto con un alcohol para formar un compuesto de dialcóxido de magnesio;

poner en contacto el compuesto dialcóxido de magnesio con un primer alcóxido de titanio y un primer agente para formar un primer producto de reacción "A" de solución, en el que el alcóxido de titanio y el primer agente son componentes individuales no mezclados antes de poner en contacto el dialcóxido de magnesio;

10 poner en contacto el primer producto de reacción "A" de solución con un segundo alcóxido de titanio para formar un segundo producto de reacción "B" de solución;

poner en contacto el segundo producto de reacción "B" de solución con un segundo agente para formar un primer producto de reacción "C" de sólido;

poner en contacto el primer producto de reacción "C" de sólido con un tercer agente para formar un segundo producto de reacción "D" de sólido; y

15 poner en contacto el segundo producto de reacción "D" de sólido con un agente reductor para formar un componente catalítico con la condición de que el producto de reacción D de sólido no se ponga en contacto con $TiCl_4$ antes de ponerlo en contacto con un agente reductor para formar un componente catalítico.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la poliolefina es polietileno de alta densidad.