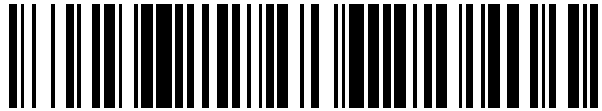


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 725**

51 Int. Cl.:

<b>C08F 4/42</b>	(2006.01)
<b>C08F 4/50</b>	(2006.01)
<b>C08F 4/642</b>	(2006.01)
<b>C08F 4/655</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2015 PCT/US2015/035449**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15191939**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2015 E 15806311 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3155022**

54 Título: **Formación de un catalizador de Ziegler-Natta**

30 Prioridad:

**13.06.2014 US 201414304328**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHANG, LEI y  
RAUSCHER, DAVID**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 742 725 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 de un catalizador de Ziegler-Natta

**Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

- 5 La presente solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente no provisional de U.S. nro. 14/304,328, que se presentó el 13 de junio, 2014.

**Campo**

La presente divulgación se refiere, de manera general, a procedimientos para formar composiciones catalíticas de Ziegler-Natta.

**10 Antecedentes**

Los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta pueden formarse a partir de la combinación de un componente de metal (por ejemplo, un precursor de catalizador) con uno o más componentes adicionales, tales como un soporte catalizador, un cocatalizador y/o uno o más dadores de electrones, por ejemplo.

- 15 Un ejemplo de un catalizador de Ziegler-Natta incluye un componente de metal representado mediante la fórmula:



en la que M es un metal de transición, R<sup>A</sup> es un halógeno, un grupo alcoxi o uno hidrocarboxilo y x es la valencia del metal de transición. Por ejemplo, x puede ser de 1 a 4. Tal sistema catalizador puede usarse para formar composiciones poliolefinicas.

**20 Sumario**

- Se divulga un procedimiento para formar un catalizador de Ziegler-Natta. El procedimiento incluye hacer reaccionar una mezcla de reacción que contiene etóxido de magnesio (Mg(OEt)<sub>2</sub>), trietilaluminio (TEAl), 2-etilhexanol (2-EHOH), y Ti(2-EHO<sub>4</sub>) para formar una solución A y poner en contacto la solución A en hexano con un primer agente para formar un producto de reacción "A". El procedimiento incluye además poner en contacto el producto de reacción "A" con un segundo agente para formar un producto de reacción "B", en el que el segundo agente incluye un metal de transición y un halógeno. De manera adicional, el procedimiento incluye poner en contacto el producto de reacción "B" con un tercer agente para formar un producto de reacción "C", en el que el tercer agente incluye un primer haluro metálico. El procedimiento incluye además poner en contacto el producto de reacción "C" con un cuarto agente para formar un producto de reacción "D", en el que el cuarto agente incluye un segundo haluro metálico y poner en contacto el producto de reacción "D" con un quinto agente para formar un catalizador de Ziegler-Natta, en el que el quinto agente incluye un compuesto de organoaluminio.

- La presente invención se refiere a un procedimiento para formar un catalizador de Ziegler-Natta en el que el procedimiento incluye hacer reaccionar una mezcla de reacción que contiene etóxido de magnesio (Mg(OEt)<sub>2</sub>), trietilaluminio (TEAl), 2-etilhexanol (2-EHOH), y Ti(2-EHO<sub>4</sub>) para formar una solución A y poner en contacto la solución A en hexano con un compuesto clorado, para formar un producto de reacción "A", en la que el compuesto clorado se representa mediante la fórmula ClA(O<sub>x</sub>R<sup>4</sup>)<sub>y</sub>. A se selecciona a partir de titanio, silicio, aluminio, carbono, estaño y germanio. R<sup>4</sup> se selecciona a partir de alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>. x es 0 o 1. y es la valencia de A menos 1. El procedimiento incluye además poner en contacto el producto de reacción "A" con un haluro de titanio u óxido de titanio para formar un producto de reacción "B" y poner en contacto el producto de reacción "B" con un haluro metálico para formar un producto de reacción "C". De manera adicional, el procedimiento incluye poner en contacto el producto de reacción "C" con un haluro metálico para formar un producto de reacción "D" y poner en contacto el producto de reacción "D" con un compuesto de organoaluminio para formar un catalizador de Ziegler-Natta.

**Descripción detallada****45 Introducciones y definiciones**

Se proporcionará ahora una descripción detallada. La siguiente divulgación incluye realizaciones específicas, versiones y ejemplos, pero la divulgación no se limita a estas realizaciones, versiones o ejemplos, que se incluyen para permitir que una persona que tiene capacidad ordinaria en la técnica realice y use realizaciones cuando la información en esta divulgación se combina con información y tecnología disponibles.

- 50 Diversos términos según se usan en la presente memoria se muestran a continuación. En la medida en que un término que se usa en una reivindicación no se define a continuación, debería otorgársele la definición más amplia que las personas en la técnica pertinente han otorgado a ese término según se refleja en publicaciones

impresas y patentes expedidas. Además, a menos que se especifique lo contrario, todos los compuestos que se describen en la presente memoria pueden sustituirse o no sustituirse y la lista de compuestos incluye derivados de estos.

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

El término “**mezcla**” se refiere a una mezcla de compuestos que se mezclan y/o se combinan antes de ponerse en contacto con otro compuesto.

Según se usa en la presente memoria, “**densidad de polímero**” se mide mediante ASTM-D-1238.

10 Según se usa en la presente memoria, “**índice de fusión**” se mide mediante ASTM-D-1238-E.

Según se usa en la presente memoria, “**proporción de índice de fusión**” se mide mediante ASTM-D-1238-F.

El término “**equivalente**” se refiere a una proporción molar de un componente con respecto a un material de partida. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, el etóxido de magnesio es el material de partida.

15 Según se usa en la presente memoria, “**distribución de peso molecular**” constituye la proporción del peso molecular medio en peso con respecto al número de peso molecular medio ( $M_w/M_n$ ) de un polímero.

Según se usa en la presente memoria, “**temperatura ambiente**” incluye una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 28°C (68°F a 82°F). Sin embargo, las mediciones de temperatura ambiente no incluyen, de manera general, el monitoreo cercano de la temperatura del procedimiento y, por lo tanto, una recitación como tal no se dirige a vincular las realizaciones que se describen en la presente memoria con respecto a cualquier intervalo de temperatura predeterminado. Además, una diferencia de temperatura de unos pocos grados puede no importar en lo que se refiere al fenómeno que se divulga, tal como un procedimiento de preparación.

#### Sistemas catalizadores

25 Un ejemplo específico de un catalizador de Ziegler-Natta incluye un componente de metal que se representa mediante la fórmula:



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

30 El metal de transición puede seleccionarse a partir de los grupos IV a VIB (por ejemplo, titanio, vanadio o cromo), por ejemplo.  $R^A$  puede seleccionarse a partir de cloro, bromo, carbonatos, ésteres, o grupos alcoxi en una o más realizaciones. Ejemplos de componentes catalizadores 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  $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ .

35 Aquellos expertos en la técnica reconocerán que un catalizador puede “activarse” de alguna manera antes de resultar útil para promover polimerización. Según se analiza más adelante, la activación puede acompañarse por la puesta en contacto del catalizador con un activador de Ziegler-Natta (activador Z-N), que se denomina también en algunas instancias como un “cocatalizador”. Realizaciones de tales activadores Z-N incluyen compuestos de organoaluminio, tales como trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEAI) y triisobutilaluminio (TIBAI), por ejemplo.

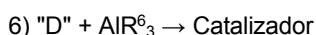
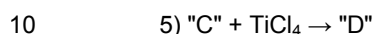
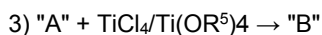
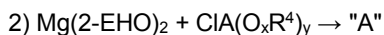
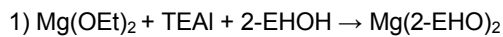
40 El sistema catalizador de Ziegler-Natta puede incluir además uno o más dadores de electrones, tales como dadores de electrones internos y/o dadores de electrones externos. Los dadores de electrones internos pueden usarse para reducir la forma atáctica del polímero que resulta, reduciendo de este modo 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 patente de U.S. nro. 5,945,366 y patente de U.S. nro. 6,399,837).

45 Los dadores de electrones externos pueden usarse para controlar de manera adicional la cantidad de polímero atáctico que se produce. Los dadores de electrones externos pueden incluir ácidos carboxílicos monofuncionales o polifuncionales, anhídridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, alcoholes, lactonas, compuestos organofosforados y/o compuestos organosilícicos. En una realización, el dador externo puede incluir difenildimetoxisilano (DPMS), cicloheximetildimetoxisilano (CDMS), diisopropildimetoxisilano y/o dicitropentildimetoxisilano (CPDS), por ejemplo. El dador externo puede ser igual o diferente con respecto al dador de electrones interno que se usa.

50 Los componentes del sistema catalizador de Ziegler-Natta (por ejemplo, catalizador, activador y/o dador de electrones) pueden asociarse o no con un soporte, ya sea en combinación uno con respecto al otro o separados

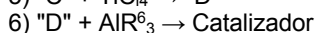
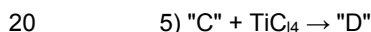
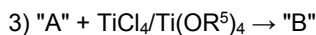
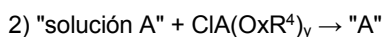
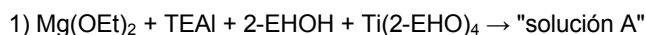
uno con respecto al otro. Los materiales del soporte pueden incluir dihaluro de magnesio, tales como dicloruro de magnesio o dibromuro de magnesio, o sílice, por ejemplo.

5 En ciertas realizaciones de la presente divulgación, el esquema de reacción para formar un catalizador de Ziegler Natta puede ilustrarse como sigue a continuación (en adelante denominado como Esquema de Reacción 1):



en las que  $Mg(2-EHO)_2$  representa 2-etilhexil alcóxido de magnesio, 2-EHOH representa 2-etilhexanol, y  $Mg(OEt)_2$  representa etóxido de magnesio.

15 La presente invención se refiere a un esquema de reacción para formar un catalizador de Ziegler Natta que puede ilustrarse como sigue a continuación (en adelante denominado como Esquema de Reacción 2):



en las que  $Ti(2-EHO)_4$  representa 2-etilhexil alcóxido de titanio.

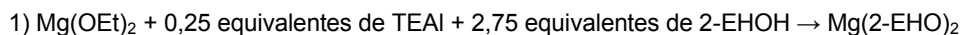
En una o más realizaciones, la mezcla de reacción en la etapa 1) del Esquema de Reacción 1 y Esquema de Reacción 2 no incluye butiletilmagnesio (BEM).

25 Mientras que los componentes de reacción primaria se ilustran anteriormente en el Esquema de Reacción 1 y Esquema de Reacción 2, componentes adicionales pueden constituir productos de reacción o usarse en tales reacciones y no se ilustran anteriormente. Además, mientras se describe en la presente memoria en términos de etapas de reacción primaria, se conoce por aquellos expertos en la técnica que pueden incluirse etapas adicionales en los esquemas de reacción y procedimientos que se describen en la presente memoria (por ejemplo, etapas de lavado, filtración, secado o decantado), mientras que otras etapas pueden eliminarse en ciertas realizaciones. De manera adicional, cualquiera de los agentes que se describen en la presente memoria pueden agregarse en combinación uno con respecto al otro siempre que el orden de adición cumpla con el espíritu de la divulgación. Por ejemplo, los agentes tercero y cuarto pueden agregarse al producto de reacción "B" al mismo tiempo para formar el producto de reacción "D".

35 En ciertas realizaciones de la presente divulgación, una solución de Mg soluble puede formarse en la etapa 1) del Esquema de Reacción 1 y Esquema de Reacción 2, por ejemplo, en la preparación de catalizadores de Ziegler-Natta con morfología controlada a partir de precipitación. En ciertas realizaciones no limitantes de la presente divulgación, el disolvente de la solución de Mg soluble puede ser un hidrocarburo, tal como, por ejemplo, hexano.  $Mg(OEt)_2$  no es soluble en ciertos hidrocarburos, tal como hexano. En cambio,  $Mg(2-EHO)_2$  es soluble en hexano.

#### **Esquema de Reacción 1 – Etapa 1)**

45 En la etapa 1) del Esquema de Reacción 1,  $Mg(2-EHO)_2$  soluble puede prepararse mediante la carga de  $Mg(OEt)_2$ , TEA1 y 2-EHOH a un reactor para formar una mezcla. El  $Mg(OEt)_2$ , TEA1 y 2-EHOH pueden cargarse al reactor en cualquier orden. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, el TEA1 se agrega al 2-EHOH, continuando con la adición del  $Mg(OEt)_2$ . El hexano puede agregarse luego a la mezcla en el reactor como un disolvente. La mezcla puede calentarse luego para obtener una solución de  $Mg(2-EHO)_2$ /hexano. En una o más realizaciones, la mezcla puede calentarse luego para obtener una solución de  $Mg(2-EHO)_2$ /hexano. Por ejemplo, en una o más realizaciones, la mezcla puede calentarse a temperatura de reflujo de hexano en un baño de aceite a aproximadamente 120°C para obtener la solución de  $Mg(2-EHO)_2$ /hexano. La mezcla puede calentarse hasta 50 que se obtiene una solución clara del  $Mg(2-EHO)_2$  en el hexano. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la etapa 1) del Esquema de Reacción 1 se representa mediante el Esquema de Reacción A:



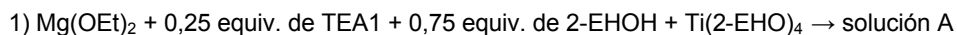
5 Como una persona de capacidad ordinaria en la técnica apreciará, los equivalentes de TEAL y 2-EHOH pueden modificarse dependiendo de si resulta necesario. Como ejemplos, los equivalentes de TEAL pueden modificarse entre 0,25 y 1 o entre 0,25 y 0,5 y los equivalentes de 2-EHOH pueden modificarse entre 2,75 y 5 o entre 2,75 y 3,5.

### **Esquema de Reacción 2 – Etapa 1)**

10 En la etapa 1) del Esquema de Reacción 2, una solución que contiene  $\text{Mg(2-EHO)}_2$  puede prepararse mediante la carga de  $\text{Mg(OEt)}_2$ , TEAL, 2-EHOH y  $\text{Ti(2-EHO)}_4$  a un reactor para formar una mezcla. El  $\text{Mg(OEt)}_2$ , TEAL, 2-EHOH y  $\text{Ti(2-EHO)}_4$  pueden cargarse al reactor en cualquier orden. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, el TEAL se agrega al 2-EHOH, continuando con la adición del  $\text{Mg(OEt)}_2$  y  $\text{Ti(2-EHO)}_4$ . El hexano puede agregarse luego a la mezcla en el reactor como un disolvente. La mezcla puede calentarse luego para obtener una solución viscosa que incluye  $\text{Mg(2-EHO)}_2$ . En una o más realizaciones, la mezcla puede mezclarse con hexano para diluir la solución.

15 La adición del  $\text{Ti(2-EHO)}_4$  puede reducir o eliminar la formación de etanol. La formación de etanol, a menos que se convierta primero en etóxido, puede generar HCl al reaccionar con  $\text{TiCl}_4$ , que puede reducir el rendimiento catalizador y corroer reactores de manera severa. Por lo tanto, la adición de  $\text{Ti(2-EHO)}_4$  puede aumentar el rendimiento catalizador y minimizar la corrosión de reactor. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, "solución A" no contiene  $\text{HCl}$ .

20 En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la mezcla de reacción de la etapa 1) en el Esquema de Reacción 2 puede incluir además 2-etilhexil alcóxido de titanio (en adelante denominado como  $\text{Ti(2-EHO)}_4$ ). En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la etapa 1) del Esquema de Reacción 2 se representa mediante el siguiente Esquema de Reacción B:



25 En ciertas realizaciones, la mezcla de reacción en la etapa 1) del Esquema de Reacción B incluye 0,25 equivalentes del TEAL y 0,75 equivalentes del 2-EHOH. Como una persona de capacidad ordinaria en la técnica apreciará, equivalentes de TEAL y 2-EHOH pueden modificarse dependiendo de si resulta necesario. Como ejemplos, los equivalentes de TEAL pueden modificarse entre 0,25 y 1 o entre 0,25 y 0,5 y los equivalentes de 2-EHOH pueden modificarse entre 0,75 y 2 o entre 0,75 y 1,5.

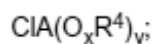
30 En una o más realizaciones de la etapa 1) en el Esquema de Reacción 2, el nivel de TEAL en la mezcla de reacción puede ajustarse para controlar la morfología catalítica final.

### **Etapas 2 a 6**

35 La solución de  $\text{Mg(2-EHO)}_2$  puede ponerse en contacto con un primer agente para formar el producto de reacción "A", de manera tal según se muestra en la etapa 2) de los Esquemas de Reacción 1 y 2. Tal reacción puede producirse en presencia de un disolvente inerte.

40 El contacto del  $\text{Mg(2-EHO)}_2$  con el primer agente para formar el producto de reacción "A" puede producirse a una temperatura de aproximadamente  $0^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  o de aproximadamente  $20^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $90^\circ\text{C}$ , por ejemplo. El contacto del  $\text{Mg(2-EHO)}_2$  con el primer agente para formar el producto de reacción "A" puede producirse durante un período de aproximadamente 0,2 horas a aproximadamente 24 horas o de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas, por ejemplo.

Ejemplos no limitantes del primer agente se representan de manera general mediante la siguiente fórmula:



45 en la que A se selecciona a partir de titanio, silicio, aluminio, carbono, estaño y germanio;  $\text{R}^4$  se selecciona a partir de alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , tales como metilo, etilo, propilo e isopropilo; x es 0 o 1; e y es la valencia de A menos 1. Ilustraciones no limitantes de los primeros agentes incluyen clorotitanotriisopropóxido  $\text{ClTi(O}^i\text{Pr)}_3$  y  $\text{ClSi(Me)}_3$ , por ejemplo.

50 El procedimiento puede incluir poner en contacto el producto de reacción "A" con un segundo agente para formar el producto de reacción "B", de manera tal según se muestra en la etapa 3) de los Esquemas de Reacción 1 y 2. Tal reacción puede producirse en presencia de un disolvente inerte. El disolvente inerte puede incluir cualquier disolvente que se analiza en la presente memoria con anterioridad, por ejemplo.

El contacto del producto de reacción "A" con el segundo agente para formar el producto de reacción "B" puede producirse a una temperatura de aproximadamente  $0^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  o de aproximadamente  $20^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $90^\circ\text{C}$ , por ejemplo. El contacto del producto de reacción "A" con el segundo agente para

formar el producto de reacción "B" puede producirse durante un período de aproximadamente 0,2 horas a aproximadamente 36 horas o de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas, por ejemplo.

- 5 El segundo agente puede agregarse al producto de reacción "A" en un equivalente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5, por ejemplo.

El segundo agente puede incluir un haluro de titanio y un alcóxido de titanio. El segundo agente puede representarse mediante la siguiente fórmula:



- 10 en el que R<sup>5</sup> se selecciona a partir de grupos alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>. Ilustraciones no limitantes de segundos agentes incluyen mezclas de cloruro de titanio y alcóxidos de titanio, tales como TiCl<sub>4</sub>/Ti(OBu)<sub>4</sub> (butóxido de titanio). Las mezclas pueden tener un equivalente de TiCl<sub>4</sub>Ti(OR<sup>5</sup>)<sub>4</sub> de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6 o de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, por ejemplo.

- 15 El procedimiento puede incluir poner en contacto el producto de reacción "B" con un tercer agente para formar el producto de reacción "C", de manera tal según se muestra en la etapa 4) de los Esquemas de Reacción 1 y 2. Tal reacción puede producirse en presencia de un disolvente inerte. El disolvente inerte puede incluir cualquier disolvente que se analiza en la presente memoria con anterioridad, por ejemplo.

El contacto del producto de reacción "B" con el tercer agente para formar el producto de reacción "C" puede producirse, de manera adicional, a temperatura ambiente, por ejemplo.

- 20 Ilustraciones no limitantes de terceros agentes incluyen haluros metálicos. Los haluros metálicos pueden incluir cualquier haluro metálico que se conoce por la persona experta en la técnica, tal como tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>), por ejemplo. El tercer agente puede agregarse en un equivalente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 2,5, por ejemplo.

- 25 El procedimiento puede incluir poner en contacto el producto de reacción "C" con un cuarto agente para formar el producto de reacción "D", de manera tal según se muestra en la etapa 5) de los Esquemas de Reacción 1 y 2. Tal reacción puede producirse en presencia de un disolvente inerte. El disolvente inerte puede incluir cualquier disolvente que se analiza en la presente memoria con anterioridad, por ejemplo.

- 30 El contacto del producto de reacción "C" con el cuarto agente para formar el producto de reacción "D" puede producirse, de manera adicional, a temperatura ambiente, por ejemplo.

El cuarto agente puede agregarse al producto de reacción "C" en un equivalente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 0,45 a aproximadamente 2,0, por ejemplo.

- 35 Ilustraciones no limitantes de cuartos agentes incluyen haluros metálicos. Los haluros metálicos pueden incluir cualquier haluro metálico que se describe en la presente memoria con anterioridad.

El procedimiento puede incluir poner en contacto el producto de reacción "D" con un quinto agente para formar el componente catalizador, de manera tal según se muestra en la etapa 6) de los Esquemas de Reacción 1 y 2.

El quinto agente puede agregarse al producto de reacción "D" en un equivalente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,2, por ejemplo.

- 40 Ilustraciones no limitantes de quintos agentes incluyen compuestos de organoaluminio. Los compuestos de organoaluminio pueden incluir alquilos de aluminio que tienen la siguiente fórmula:



- 45 en la que R<sup>6</sup> es un compuesto de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>. Ilustraciones no limitantes de los compuestos alquil aluminio incluyen de manera general trimetil aluminio (TMA), triisobutil aluminio (TIBAI), trietil aluminio (TEAI), n-octil aluminio y n-hexil aluminio, por ejemplo.

Según se ilustra anteriormente, el primer agente y el segundo agente incluyen, de manera general, mezclas de compuestos. De manera desafortunada, tales mezclas son químicos especializados que tienen un alto coste de producción.

- 50 Por lo tanto, uno o más realizaciones pueden incluir modificar/retirar los agentes mezclados para reducir el coste de producción, mientras que se retienen una o más de las propiedades beneficiosas que se obtienen mediante mezclas.

5 En una realización, el primer agente puede incluir una pluralidad de primeros agentes (a saber, no una mezcla). La pluralidad de primeros agentes puede incluir al menos un primer compuesto y un segundo compuesto. En una realización, el primer compuesto y segundo compuesto pueden agregarse al compuesto de dióxido de magnesio en aproximadamente el mismo tiempo. En otra realización, el primer compuesto puede agregarse al compuesto de dióxido de magnesio antes de ponerse en contacto con el segundo compuesto. En una realización, el segundo compuesto puede agregarse al compuesto de dióxido de magnesio antes de ponerse en contacto con el primer compuesto.

10 El segundo compuesto puede agregarse en un equivalente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 o de aproximadamente 0,25, por ejemplo, mientras el primer compuesto puede agregarse en una cantidad de 1 menos el equivalente del segundo compuesto, por ejemplo. En una realización específica, no limitante, el segundo compuesto puede agregarse en un equivalente de 0,25 y el primer compuesto puede agregarse en un equivalente de 0,75, por ejemplo.

15 El segundo compuesto puede incluir un haluro metálico, por ejemplo. El haluro metálico puede incluir cualquier haluro metálico que se conoce por una persona experta en la técnica, tal como tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ), por ejemplo.

El segundo compuesto puede incluir un compuesto que tiene la fórmula  $\text{A}(\text{O}_x\text{R}^4)_y$ , tal como  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , por ejemplo.

20 En una realización no limitante, el segundo compuesto es un haluro metálico y el primer compuesto se representa mediante la fórmula  $\text{A}(\text{O}_x\text{R}^4)_y$ . En la fórmula  $\text{A}(\text{O}_x\text{R}^4)_y$ , A puede seleccionarse a partir de titanio, silicio, aluminio, carbono, estaño y germanio;  $\text{R}^4$  puede elegirse a partir de alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ ; x puede ser 0 o 1; e y puede ser la valencia de A.

En una realización no limitante, el segundo compuesto es  $\text{TiCl}_4$  y el primer compuesto es isopropóxido de titanio.

De manera alternativa, o de manera adicional, una o más realizaciones incluyen modificar y/o retirar el segundo agente mezclado.

25 En una realización como tal, el segundo agente puede incluir una pluralidad de segundos agentes (a saber, no una mezcla). La pluralidad de segundos agentes puede incluir, de manera general, al menos un tercer compuesto y un cuarto compuesto. En una realización, el tercer compuesto y el cuarto compuesto pueden agregarse al producto de reacción "A" en aproximadamente el mismo tiempo. En otra realización, el tercer compuesto puede agregarse al producto de reacción "A" antes de ponerse en contacto con el cuarto compuesto.

30 En inclusive otra realización, el cuarto compuesto puede agregarse al producto de reacción "A" antes de ponerse en contacto con el tercer compuesto.

El tercer compuesto puede agregarse en un equivalente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2, o de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 1,25, por ejemplo. El cuarto compuesto puede agregarse en un equivalente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3,5 o de aproximadamente 1,75 a aproximadamente 2,25, por ejemplo.

35

Los compuestos tercero y cuarto pueden ponerse en contacto con el producto de reacción "A" a una temperatura de reacción de aproximadamente temperatura ambiente a aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ , por ejemplo. En una realización, la temperatura de reacción puede ser de aproximadamente  $45^\circ\text{C}$ , por ejemplo.

40 El tercer compuesto puede incluir un compuesto que se representa mediante la fórmula  $\text{Ti}(\text{OR}^5)_4$ , en el que  $\text{R}^5$  se selecciona a partir de grupos alquilo, tal como butilo, por ejemplo.

El cuarto compuesto puede incluir un haluro metálico, tal como tetracloruro de titanio, por ejemplo.

Una vez que se formaron, el catalizador puede someterse de manera opcional a tratamiento de calor. Tal tratamiento de calor incluye, de manera general, calentamiento del catalizador a una temperatura en el intervalo de aproximadamente  $40^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ , de aproximadamente  $90^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $125^\circ\text{C}$ , de aproximadamente  $40^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ , por ejemplo. Tal tratamiento de calor puede producirse durante un período de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 24 horas o de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas, por ejemplo.

45

### **Procedimientos de polimerización**

50 Los sistemas catalizadores se usan para formar composiciones poliolefinicas. Una vez que se ha preparado el sistema catalizador, según se describe anteriormente y/o se conoce por una persona experta en la materia, se puede llevar a cabo una variedad de procedimientos usando esa composición. El equipo, las condiciones del procedimiento, los reactivos, los aditivos y otros materiales que se usan en procedimientos de polimerización variarán en un procedimiento dado, dependiendo de la composición y propiedades convenientes del polímero que se formará. Tales procedimientos pueden incluir procedimientos en fase de solución, en fase de gas, en fase de suspensión, en fase en masa, o a alta presión, o combinaciones de estos, por ejemplo. (Véanse, la patente de

55

U.S. nro. 5,525,678, la patente de U.S. nro. 6,420,580; la patente de U.S. nro. 6,380,328; la patente de U.S. nro. 6,359,072; la patente de U.S. nro. 6,346,586; la patente de U.S. nro. 6,340,730; la patente de U.S. nro. 6,339,134; la patente de U.S. nro. 6,300,436; la patente de U.S. nro. 6,274,684; la patente de U.S. nro. 6,271,323; la patente de U.S. nro. 6,248,845; la patente de U.S. nro. 6,245,868; la patente de U.S. nro. 6,245,705; la patente de U.S. nro. 6,242,545; la patente de U.S. nro. 6,211,105; la patente de U.S. nro. 6,207,606; la patente de U.S. nro. 6,180,735 y la patente de U.S. nro. 6,147,173).

En ciertas realizaciones, los procedimientos que se describen anteriormente incluyen de manera 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, metilpenteno, hexeno, octeno y deceno), por ejemplo. Otros monómeros incluyen monómeros no saturados de manera etilénica, 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, dicitlopentadieno y ciclopenteno, por ejemplo. El polímero formado puede incluir homopolímeros, copolímeros o termopolímeros, por ejemplo.

Ejemplos de procedimientos en solución se describen en la patente de U.S. nro. 4,271,060, la patente de US nro. 5,001,205, la patente de U.S. nro. 5,236,998 y la patente de U.S. nro. 5,589,555.

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 una corriente de reciclado o medio fluidizante) se calienta en un reactor mediante 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 puede reciclarse continuamente a través de un lecho fluidizado en la 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. De manera simultánea, se puede retirar del reactor el producto polimérico y se pueden agregar nuevos monómeros para reemplazar el monómero polimerizado. La presión del reactor en un procedimiento en fase de gas puede variar de aproximadamente 7,03 Kg/cm<sup>2</sup> a aproximadamente 35,15 Kg/cm<sup>2</sup>, de aproximadamente 14,06 Kg/cm<sup>2</sup> a aproximadamente 28,12 Kg/cm<sup>2</sup>, o de aproximadamente 17,58 Kg/cm<sup>2</sup> a aproximadamente 24,60 Kg/cm<sup>2</sup>, por ejemplo. La temperatura del reactor en el procedimiento en fase de gas puede variar de aproximadamente 30°C a aproximadamente 120°C, de aproximadamente 60°C, a aproximadamente 115°C, de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 95°C, por ejemplo. (Véanse, por ejemplo, la patente de U.S. nro. 4,543,399; la patente de U.S. nro. 4,588,790; la patente de U.S. nro. 5,028,670; la patente de U.S. nro. 5,317,036; la patente de U.S. nro. 5,352,749; la patente de U.S. nro. 5,405,922; la patente de U.S. nro. 5,436,304; la patente de U.S. nro. 5,456,471; la patente de U.S. nro. 5,462,999; la patente de U.S. nro. 5,616,661; la patente de U.S. nro. 5,627,242; la patente de U.S. nro. 5,665,818; la patente de U.S. nro. 5,677,375 y la patente de U.S. nro. 5,668,228).

Los procedimientos en fase de suspensión incluyen generalmente la formación de una suspensión de un polímero en partículas sólido en un medio de polimerización líquido, al que se agregan monómeros y, de manera opcional, hidrógeno, junto con el catalizador. La suspensión (que puede incluir diluyentes) se puede retirar del reactor de manera intermitente o continua, en el que los componentes volátiles pueden separarse del polímero y reciclarse, de manera opcional después de una destilación, al reactor. El diluyente licuado que se emplea en el medio de polimerización puede incluir un alcano  $C_3$  a  $C_7$  (por ejemplo, hexano o isobutano), por ejemplo. El medio que se emplea generalmente es líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Un procedimiento en fase en masa es similar a aquel de un procedimiento de suspensión. Sin embargo, un procedimiento puede ser un procedimiento en masa, un procedimiento en suspensión o un procedimiento en suspensión en masa, por ejemplo.

En una realización específica, un procedimiento en suspensión o un procedimiento en masa pueden llevarse a cabo de manera continua (en serie, en paralelo, o combinaciones de estas) en uno o más reactores de bucle. El catalizador, como suspensión o polvo fluido seco, puede inyectarse de manera regular en el bucle del reactor, el cual se puede llenar a su vez con suspensión circulante de partículas crecientes de polímero en un diluyente, por ejemplo. De manera opcional, se puede agregar hidrógeno 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 4,5 MPa y a una temperatura de aproximadamente 38°C a aproximadamente 121°C, por ejemplo. El calor de reacción puede retirarse a través de la pared del bucle mediante cualquier procedimiento adecuado por una persona experta en la técnica, tal como un tubo de doble camisa.

De manera alternativa, pueden usarse otros tipos de procedimientos de polimerización, tal como reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de estos, por ejemplo. Tras retirarlo del reactor, el polímero puede pasarse a un sistema de recuperación de polímeros para procesamiento posterior, tal como la adición de aditivos y/o extrusión, por ejemplo.

### **Producto polimérico**



5 Los polímeros (y mezclas de estos) que se forman mediante los procedimientos que se describen en la presente memoria pueden incluir, pero sin limitación, polietileno lineal de baja densidad, elastómeros, plastómeros, polietilenos de alta densidad, polietilenos de baja densidad, polietilenos de densidad media, polipropileno (por ejemplo, sindiotáctico, atáctico e isotáctico) y copolímeros de polipropileno, por ejemplo.

En una realización, los polímeros basados en etileno pueden tener una densidad de aproximadamente 0,86 g/cc a aproximadamente 0,978 g/cm<sup>3</sup>, de aproximadamente 0,88 g/ cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,965 g/ cm<sup>3</sup>, de aproximadamente 0,90 g/ cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,96 g/ cm<sup>3</sup>, o de aproximadamente 0,91 g/ cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,94 g/ cm<sup>3</sup>, por ejemplo.

10 Tales polímeros basados en etileno pueden tener una distribución de peso molecular de al menos 4 o al menos 5, por ejemplo.

Los polímeros basados en etileno pueden tener una fuerza de fusión de aproximadamente 6,5 cN a aproximadamente 11 cN, de aproximadamente 7 cN a aproximadamente 11 cN, o de aproximadamente 7 cN a aproximadamente 10 cN, por ejemplo.

15 Los polímeros basados en etileno pueden tener un índice de fluidez (MFI) de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 1000 dg/min, de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 100 dg/min, de aproximadamente 0,02 dg/min a aproximadamente 50 dg/min, o de aproximadamente 0,03 dg/min a aproximadamente 0,1 dg/min, por ejemplo.

20 Los polímeros basados en etileno pueden tener una proporción de índice de fluidez I<sub>21</sub> de al menos aproximadamente 20, al menos aproximadamente 30, al menos aproximadamente 40, al menos aproximadamente 50, o al menos aproximadamente 55, por ejemplo.

#### **Aplicación del producto**

25 Los polímeros y mezclas de estos resultan útiles en aplicaciones que se conocen por una persona experta en la técnica, tal como operaciones de conformado (por ejemplo, extrusión y 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 o fundidas que se forman por coextrusión o por laminación útiles como películas retráctiles, películas adherentes, películas estirables, películas de sellado, películas orientadas, envases para refrigerios, 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  
30 alimentos. Las operaciones de fibras incluyen hilado por fusión, hilado en solución y operaciones de fibras por soplado en estado fundido, para su uso en forma tejida o no tejida para fabricar filtros, telas para pañales, prendas médicas y geotextiles, por ejemplo. Los artículos extruidos incluyen tubos médicos, recubrimientos para cables e hilos, geomembranas y revestimientos para estanques, por ejemplo. Los artículos moldeados incluyen construcciones monocapa y multicapa, en forma de botellas, tanques, grandes artículos huecos, recipientes  
35 rígidos para alimentos y juguetes, por ejemplo.

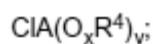
Mientras que lo anterior se dirige a realizaciones de la presente divulgación, otras y más realizaciones de la divulgación pueden crearse sin abandonar el ámbito básico de la misma y su alcance se determina mediante las reivindicaciones que siguen a continuación.

## REIVINDICACIONES

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

5 hacer reaccionar una mezcla de reacción que comprende etóxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ ), trietilaluminio (TEAl), 2-etilhexanol (2-EHOH), y  $\text{Ti}(\text{2-EHO})_4$  para formar la solución A;

poner en contacto la solución A en hexano con un primer agente para formar un producto de reacción "A", en el que el primer agente se representa mediante la fórmula:



10 en la que A se selecciona de titanio, silicio, aluminio, carbono, estaño y germanio;  $\text{R}^4$  se selecciona de alquilos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , x es 0 o 1; e y es la valencia de A menos 1;

poner en contacto el producto de reacción "A" con un segundo agente para formar un producto de reacción "B", en el que el segundo agente incluye un metal de transición y un halógeno;

poner en contacto el producto de reacción "B" con un tercer agente para formar un producto de reacción "C", en el que el tercer agente incluye un primer haluro metálico;

15 poner en contacto el producto de reacción "C" con un cuarto agente para formar un producto de reacción "D", en el que el cuarto agente incluye un segundo haluro metálico; y

poner en contacto el producto de reacción "D" con un quinto agente para formar un catalizador de Ziegler-Natta, en el que el quinto agente incluye un compuesto de organoaluminio

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución A no incluye HCl, o

20 en el que la mezcla de reacción no incluye butiletilmagnesio (BEM).

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el TEAl se presenta en la mezcla de reacción en un equivalente molar entre 0,25 y 1 con respecto al  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , y el 2-EHOH se presenta en la mezcla de reacción en un equivalente molar entre 0,75 y 2 con respecto al  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ .

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción comprende además hexano.

25 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la etapa de reacción de la mezcla de reacción comprende el calentamiento de la mezcla de reacción, preferiblemente en el que la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de reflujo de hexano.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que

el segundo agente es un haluro de titanio;

30 el tercer agente es un haluro metálico;

el cuarto agente es un haluro metálico; y

el quinto agente es un compuesto de organoaluminio.