

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 187**

51 Int. Cl.:

C08F 4/44

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2011 PCT/US2011/031072**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2011 WO11133313**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2011 E 11772415 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 2560998**

54 Título: **Formación de catalizador Ziegler-Natta usando componentes no mezclados**

30 Prioridad:

22.04.2010 US 765454

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

03.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHANG, LEI y
GAUTHIER, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 809 187 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 catalizador Ziegler-Natta usando componentes no mezclados

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente no provisional de EE. UU. n.º 12/765.454 presentada el 22 de abril de 2010.

Campo

Los modos de realización de la presente invención se refieren en general a procedimientos de formación 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 de catalizadores Ziegler-Natta utilizan mezclas de componentes. Por desgracia, dichas mezclas son en general productos químicos especializados que tienen un alto coste de producción. En un esfuerzo por reducir los costes, el uso de componentes brutos más baratos puede producir de manera indeseable catalizadores con un tamaño de partícula D_{50} mucho más pequeño que no solo ralentiza la síntesis del catalizador, sino que también proporciona polímero con una morfología pobre. El
15 documento WO 2005/032714 divulga un catalizador Ziegler-Natta para poliolefinas. El documento US 6.174.971 divulga catalizadores Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas.

Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar procesos que usen componentes más baratos para formar catalizadores Ziegler-Natta de mayor tamaño de partícula que puedan producir polímeros que tengan propiedades similares a los polímeros producidos a partir de catalizadores formados de mezclas costosas. Existe un deseo adicional de
20 incrementar los rendimientos de los lotes para los procesos de producción de catalizadores.

Resumen

Los modos de realización de la presente invención incluyen un procedimiento de formación de un catalizador como se define en las reivindicaciones adjuntas. El procedimiento incluye en general poner en contacto un compuesto de alquil magnesio con un alcohol para formar un compuesto de alcóxido de magnesio; poner en contacto el compuesto de
25 alcóxido de magnesio con un primer alcóxido de titanio y un primer agente para formar un producto de reacción "A", en el que el alcóxido de titanio y el primer agente son componentes individuales no mezclados antes del contacto con el alcóxido de magnesio; y poner en contacto secuencialmente el producto de reacción "A" con un segundo agente, seguido de un tercer agente, y posteriormente un primer agente reductor para formar un componente catalizador, siendo el procedimiento como se menciona en la reivindicación 1. En particular, el procedimiento de formación de un
30 catalizador de acuerdo con la invención comprende:

poner en contacto un compuesto de alquil magnesio con un modificador de viscosidad de fórmula AlR^3_3 y un alcohol para formar un compuesto de alcóxido de magnesio, en el que R^3 se selecciona de compuestos de alquilo C_1 a C_{10} y en el que el compuesto de alquil magnesio se pone en contacto con el modificador de viscosidad antes del contacto con el alcohol;

35 poner en contacto el compuesto de alcóxido de magnesio con un primer alcóxido de titanio de fórmula $Ti(OR^5)_4$ y un primer agente de haluro metálico para formar un producto de reacción "A", en el que el alcóxido de titanio y el haluro metálico son componentes individuales que no se mezclan, antes del contacto con el alcóxido de magnesio y en el que R^5 se selecciona de grupos alquilo C_2 a C_{20} ; y

40 poner en contacto secuencialmente el producto de reacción "A" con un segundo agente de fórmula $Ti(OR^6)_4$ en el que R^6 se selecciona de grupos alquilo C_2 a C_{20} para formar el producto de reacción "B", seguido de un tercer agente, y

posteriormente un primer agente reductor de fórmula AlR^7_3 en el que R^7_3 se selecciona de compuestos de alquilo C_1 a C_{10} para formar un componente catalítico;

en el que el tercer agente comprende un segundo haluro metálico;

45 en el que cuando se pone en contacto el producto de reacción "B" con el segundo haluro metálico, se forma un producto de reacción sólido "C", en el que esta reacción se produce en presencia de un disolvente inerte; y

en el que la cantidad de disolvente en la precipitación se reduce en comparación con una síntesis idéntica del componente catalítico sin el modificador de viscosidad.

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

50 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el compuesto de alquil

ES 2 809 187 T3

magnesio se selecciona de butil etil magnesio, dietil magnesio, dipropil magnesio, dibutil magnesio y combinaciones de los mismos.

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

- 5 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, 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} .

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

- 10 De acuerdo con el procedimiento de cualquier párrafo anterior, el primer alcóxido de titanio está representado por la fórmula $Ti(OR^5)_4$, en la que R^5 se selecciona de grupos alquilo C_2 a C_{20} .

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

De acuerdo con el procedimiento de cualquier párrafo anterior, el primer agente comprende un haluro metálico.

- 15 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, en el que el primer agente comprende haluro de titanio.

De acuerdo con el procedimiento de cualquier párrafo anterior, el segundo agente comprende un haluro metálico.

De acuerdo con el procedimiento de cualquier párrafo anterior, el tercer agente comprende un haluro metálico.

- 20 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento de cualquier párrafo anterior, incluyendo además el proceso el producto de reacción de cizallamiento "A" con un impulsor a una velocidad de agitación mientras se pone en contacto secuencialmente el producto de reacción "A" con el segundo y tercer agentes para proporcionar el componente catalítico con un intervalo de distribución del tamaño de partícula de menos de 2.

De acuerdo con el procedimiento de cualquier párrafo anterior, el agente reductor es un compuesto de organoaluminio.

- 25 De acuerdo con el procedimiento de cualquier párrafo anterior, el proceso incluye el contacto secuencial del producto de reacción "A" con un segundo alcóxido de titanio antes del contacto con el segundo agente.

De acuerdo con el procedimiento del párrafo anterior, el segundo alcóxido de titanio está representado por la fórmula $Ti(OR^6)_4$, en la que R^6 se selecciona de grupos alquilo C_2 a C_{20} .

- 30 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento del párrafo [0019], en el que el segundo alcóxido de titanio se selecciona de alcóxido de 2-etilhexilo de titanio, isopropóxido de titanio, n-butóxido de titanio y combinaciones de los mismos.

El procedimiento de cualquier párrafo anterior comprende además poner en contacto el compuesto de alquil magnesio con un modificador de viscosidad antes del contacto con el alcohol para formar un compuesto de alcóxido de magnesio.

De acuerdo con el procedimiento del párrafo anterior, el modificador de viscosidad está representado por la fórmula AlR^3_3 , en la que R^3 se selecciona de compuestos de alquilo C_1 a C_{10} .

- 35 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento del párrafo [0022], en el que el modificador de viscosidad se selecciona de trimetil aluminio, triisobutil aluminio, trietil aluminio, n-octil aluminio, n-hexil aluminio y combinaciones de los mismos.

Una o más realizaciones incluyen el procedimiento del párrafo [0022], en el que el modificador de viscosidad incluye trietil aluminio.

- 40 Una o más realizaciones incluyen el procedimiento del párrafo [0022], en el que el modificador de viscosidad se pone en contacto con el compuesto de alquil magnesio en un equivalente de 0,01 a 0,6.

Un componente catalizador formado por el procedimiento de cualquier párrafo anterior.

Una o más realizaciones incluyen el componente catalizador del párrafo anterior, incluyendo además el componente catalizador un tamaño de partícula de al menos 5 micrómetros.

- 45 Una o más realizaciones incluyen un procedimiento de formación de un catalizador que incluye proporcionar una mezcla que incluye un compuesto de alquil magnesio y un modificador de viscosidad como se define en las reivindicaciones; poner en contacto la mezcla con un alcohol para formar un compuesto de alcóxido de magnesio; poner en contacto el compuesto de alcóxido de magnesio con un primer alcóxido de titanio y un primer agente para

formar un producto de reacción "A", en el que el alcóxido de titanio y el primer agente son componentes individuales que no se mezclan antes del contacto con el alcóxido de magnesio; y poner en contacto secuencialmente el producto de reacción "A" con un segundo agente, seguido de un tercer agente, y posteriormente un primer agente reductor para formar un componente catalítico, siendo el procedimiento como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

5

Una o más realizaciones incluyen un componente catalizador formado por el procedimiento del párrafo anterior.

De acuerdo con el procedimiento de cualquier párrafo anterior, dicho procedimiento experimenta un mayor rendimiento del catalizador en un proceso idéntico en ausencia de reducción de disolvente en presencia de un modificador de viscosidad.

10

Una o más realizaciones incluyen un procedimiento para polimerizar etileno que incluye poner en contacto monómero de etileno con un catalizador para formar polietileno, en el que el catalizador se forma mediante un proceso como se define en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas, que incluye poner en contacto un compuesto de alquil magnesio con un alcohol para formar un compuesto de alcóxido de magnesio; poner en contacto el compuesto de alcóxido de magnesio con un primer alcóxido de titanio y un primer agente para formar un producto de reacción "A", en el que el alcóxido de titanio y el primer agente son componentes individuales que no se mezclan antes del contacto con el alcóxido de magnesio; y poner en contacto secuencialmente el producto de reacción "A" con un segundo agente, seguido de un tercer agente, y posteriormente un primer agente reductor para formar un componente catalítico, formándose el catalizador como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

15

Una o más realizaciones incluyen un polímero de polietileno formado por el procedimiento del párrafo anterior.

20

Una o más realizaciones incluyen un procedimiento para polimerizar etileno que incluye poner en contacto monómero de etileno con un catalizador para formar polietileno, en el que el catalizador se forma mediante un proceso definido en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas, que incluye proporcionar una mezcla que comprende un compuesto de alquil magnesio y un modificador de viscosidad; poner en contacto la mezcla con un alcohol para formar un compuesto de alcóxido de magnesio; poner en contacto el compuesto de alcóxido de magnesio con un primer alcóxido de titanio y un primer agente para formar un producto de reacción "A", en el que el alcóxido de titanio y el primer agente son componentes individuales que no se mezclan antes del contacto con el alcóxido de magnesio; poner en contacto secuencialmente el producto de reacción "A" con un segundo agente, seguido de un tercer agente, y posteriormente un primer agente reductor para formar un componente catalítico, formándose el catalizador como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

25

30

Una o más realizaciones incluyen un polímero de polietileno formado por el procedimiento del párrafo anterior.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico de la distribución del tamaño de partícula del catalizador formado 1 en comparación con un catalizador de referencia y sus pelusas formadas.

35

La figura 2 es un gráfico de la distribución del tamaño de partícula de los catalizadores formados 1 y 2 y sus pelusas formadas.

La figura 3 es un gráfico de la distribución del tamaño de partícula de los catalizadores formados 2 y 3 y sus pelusas.

La figura 4 es un gráfico de la distribución del tamaño de partícula de los catalizadores formados 3, 4, 5 y 6.

La figura 5 es un gráfico de las distribuciones del tamaño de partícula del catalizador formado 6 y 7.

40

La figura 6 es un gráfico de distribuciones del tamaño de partícula del catalizador formado 8, 9, 10 y sus pelusas formadas.

La figura 7 es un gráfico de la distribución del tamaño de partícula de los catalizadores formados 9 y 11 y sus pelusas formadas.

Descripción detallada

Introducción y definiciones

45

Ahora se proporcionará una descripción detallada. Cada una de las reivindicaciones adjuntas define una invención separada, que para fines de infracción se reconoce que incluye equivalentes a los diversos elementos o limitaciones especificados en las reivindicaciones. Dependiendo del contexto, todas las referencias a continuación a la "invención" se pueden referir en algunos casos a determinadas realizaciones específicos solamente. En otros casos, se reconocerá que las referencias a la "invención" se referirán al objeto mencionada en una o más de las reivindicaciones, pero no necesariamente en todas. Cada una de las invenciones se describirá ahora con mayor detalle a continuación, incluyendo realizaciones, versiones y ejemplos específicos, pero las invenciones no se limitan a estas realizaciones, versiones o ejemplos, que se incluyen para permitir que un experto en la técnica pueda realizar y usar las invenciones

50

cuando la información en esta patente se combine con información y tecnología disponibles.

Se muestran a continuación diversos términos como se usan en el presente documento. En la medida en que un término usado en una reivindicación no se defina a continuación, se le debe dar la definición más amplia que los expertos en la técnica pertinente hayan dado a ese término tal como se refleja en publicaciones impresas y patentes emitidas en el momento de la presentación. Además, a menos que se especifique de otro modo, todos los compuestos descritos en el presente documento pueden estar sustituidos o no y la lista de compuestos incluye derivados de los mismos.

Además, diversos intervalos y/o limitaciones numéricas se pueden establecer expresamente a continuación. Se debe reconocer que, a menos que se indique de otro modo, se pretende que los puntos finales sean intercambiables. Además, cualquier intervalo incluye intervalos iterativos de magnitud similar dentro de los intervalos o limitaciones expresamente establecidos.

Como se usa en el presente documento, el término "temperatura ambiente" significa que una diferencia de temperatura de unos pocos grados no importa para el fenómeno que se investiga, tal 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 50 °F a 90 °F, por ejemplo. Sin embargo, las mediciones de la temperatura ambiente no incluyen en general un control minucioso de la temperatura del proceso y, por lo tanto, dicha mención no pretende vincular las realizaciones descritos en el presente documento a ningún intervalo de temperatura predeterminado.

El término "equivalente" se refiere a una proporción molar de un componente con respecto a un material de partida. Como se usa en el presente documento, el material de partida es el compuesto de alquil magnesio o bien el metal de magnesio, en algunas realizaciones.

Sistemas catalíticos

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

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



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

El metal de transición se puede seleccionar de los grupos IV a VIB (por ejemplo, titanio, vanadio o cromo), por ejemplo. R se puede seleccionar de cloro, bromo, carbonatos, ésteres o un grupo alcoxi en un modo de realización. Los ejemplos de componentes catalíticos 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 $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, por ejemplo.

Los expertos en la técnica reconocerán que un catalizador se puede "activar" de alguna manera antes de que sea útil para promover la polimerización. Como se analiza además más adelante, la activación se puede lograr poniendo en contacto el catalizador con un activador, que en algunos casos también se denomina "cocatalizador". Las realizaciones de los activadores de Ziegler-Natta incluyen compuestos de organoaluminio, tales como trimetil aluminio (TMA), trietil aluminio (TEAl) y triisobutil aluminio (TiBAI), por ejemplo.

El sistema catalítico Ziegler-Natta puede incluir además uno o más donantes de electrones, tales como donantes de electrones internos y/o donantes de electrones externos. Los donantes de electrones internos se pueden usar para reducir la forma atáctica del polímero resultante, disminuyendo por tanto 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. (Véanse la solicitud de patente de EE. UU. n.º 5.945.366 y la solicitud de patente de EE. UU. n.º 6.399.837)

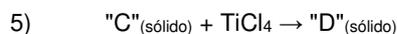
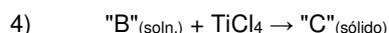
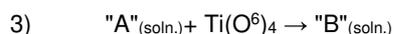
Los donantes de electrones externos se pueden usar para controlar más la cantidad de polímero atáctico producido. Los donantes de electrones externos pueden incluir ácidos carboxílicos monofuncionales o polifuncionales, anhídridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, alcoholes, lactonas,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

Los componentes del sistema catalítico Ziegler-Natta (por ejemplo, catalizador, activador y/o donantes de electrones) pueden o no estar asociados con un soporte, en combinación entre sí o bien separados entre sí. Los materiales de

soporte de Ziegler-Natta pueden incluir un dihaluro de magnesio, tal como dicloruro de magnesio o dibromuro de magnesio, sílice o alúmina, por ejemplo.

Ejemplos específicos, no limitativos de procesos de formación para catalizadores Ziegler-Natta se describen en la patente de EE. UU. n.º 6.734.134 y la patente de EE. UU. n.º 6.174.971.

5 Las realizaciones de la invención incluyen en general la modificación del tamaño de partícula de un catalizador a través de la introducción de un modificador de viscosidad (por ejemplo, alquilaluminio) durante la formación del catalizador. Por ejemplo, el AlR^3_3 añadido en la etapa 1 del esquema a continuación funciona como un modificador de viscosidad, no como un agente reductor, como el AR^7_3 añadido en la etapa final. Una ilustración representativa, no limitativa, de un posible esquema de reacción para su uso en realizaciones de la invención se puede ilustrar como sigue:



Hay que tener en cuenta que, aunque los componentes de reacción principales se ilustran anteriormente, los componentes adicionales pueden ser productos de reacción o usarse en dichas reacciones y no se ilustran anteriormente. Además, aunque se describe en el presente documento en términos de etapas de reacción principales, es conocido por los expertos en la técnica que se pueden incluir etapas adicionales en los esquemas y procesos de reacción descritos en el presente documento (por ejemplo, etapas de lavado, filtrado, secado, removido, agitación, decantación), mientras se contempla además que se pueden eliminar otras etapas en determinadas realizaciones. Además, se contempla que cualquiera de los agentes descritos en el presente documento se puede añadir en combinación entre sí siempre que el orden de adición cumpla el alcance de las reivindicaciones.

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

El compuesto que contiene magnesio puede estar representado por la fórmula:



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 butil etil magnesio (BEM), dietil magnesio, dipropil magnesio y dibutil magnesio, por ejemplo.

El alcohol puede estar representado por la fórmula:



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 añadir al compuesto que contiene magnesio en un equivalente (es decir, por mol de $[\text{Mg}]$) de 0,5 a 6 o de 1 a 3, por ejemplo.

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



en la que R^3 se selecciona de compuestos de alquilo C_1 a C_{10} . Las ilustraciones no limitantes de los compuestos de alquil aluminio incluyen en general trimetil aluminio (TMA), trisobutil aluminio (TIBA), trietil aluminio (TEAl), n-octil aluminio y n-hexil aluminio, por ejemplo. En un modo de realización específico, el modificador de viscosidad incluye TEAl. En general, un aumento en la cantidad de modificador de viscosidad añadido aumenta el tamaño de partícula D_{50} del catalizador y mejora la morfología de la pelusa. Por tanto, dependiendo del tamaño de partícula deseado del

catalizador y la morfología de la pelusa, el modificador de viscosidad se puede añadir al compuesto que contiene magnesio en un equivalente molar de 0,01 a 0,6, o de 0,05 a 0,4 o de 0,1 a 0,3, por ejemplo.

5 Al preparar el compuesto de alcóxido de magnesio resultante, la cantidad de alcohol R⁴OH añadida se puede ajustar para convertir todos los alquilo metálicos en alcóxidos metálicos no reductores. Por ejemplo, el alcohol se puede añadir al compuesto que contiene magnesio/modificador de viscosidad en un equivalente molar en general de 1 a 6, o de 1 a 3 o de 2 a 3, por ejemplo.

10 Se ha observado que la utilización de un modificador de viscosidad con el compuesto que contiene magnesio da como resultado un catalizador que tiene una distribución de tamaño de partícula mayor que los procedimientos que no incluyen el modificador de viscosidad. Por ejemplo, el catalizador tiene en general un tamaño de partícula D₅₀ (medido por Melvern Hydro2000µm) de al menos 5 micrómetros, o al menos 10 micrómetros o al menos 15 micrómetros, por ejemplo. En una o más realizaciones, el catalizador de las realizaciones tiene un tamaño de partícula que es al menos un 100 %, o al menos un 120 % o al menos un 200 % mayor que un catalizador idéntico en ausencia del modificador de viscosidad.

15 En los etapas posteriores, los esfuerzos previos para formar secuencialmente el catalizador Ziegler-Natta utilizaron en general mezclas de productos químicos especializados que tienen un alto coste de producción. En consecuencia, una o más realizaciones de la presente invención, solos o bien en combinación, incluyen en general el reemplazo de agentes mezclados, reduciendo de este modo el coste de producción al tiempo que se retienen una o más de las propiedades beneficiosas obtenidas por medio de las mezclas.

20 Por lo tanto, las realizaciones incluyen poner en contacto el compuesto de alcóxido de magnesio con un segundo compuesto y un tercer compuesto para formar un producto de reacción "A". El producto de reacción resultante "A" es un producto en solución. Como se usa en el presente documento, "solución" se refiere a una mezcla homogénea de dos o más compuestos.

25 Esta reacción se puede producir 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 pertinentes y los ingredientes usados para formar la composición catalítica soportada deben ser al menos parcialmente solubles en el hidrocarburo. En consecuencia, el hidrocarburo se considera un disolvente en el presente documento, aunque en determinadas realizaciones los ingredientes sean 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 incluir hexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, 1-clorobutano o combinaciones de los mismos, por ejemplo.

30 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 24 horas o de 1 hora a 4 horas, por ejemplo.

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

35
$$\text{Ti}(\text{O}^{\text{R}^5})_4;$$

en la que R⁵ se selecciona de grupos alquilo C₂ a C₂₀. Las ilustraciones no limitantes del segundo compuesto incluyen alcóxidos de titanio, tales como alcóxido de 2-etilhexilo de titanio, isopropóxido de titanio Ti(OiPr)₄, n-butóxido de titanio Ti(OBu)₄ y combinaciones de los mismos. El alcóxido de titanio se puede añadir 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.

40 El tercer compuesto es un primer haluro metálico. En un ejemplo, el primer haluro metálico se puede añadir al compuesto de alcóxido 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 (TiCl₄), por ejemplo.

45 El procedimiento incluye además poner en contacto el producto de reacción "A" con alcóxido de titanio para formar el producto de reacción "B". El producto de reacción resultante "B" también es un producto en solución. El alcóxido de titanio está representado por la fórmula:

$$\text{Ti}(\text{O}^{\text{R}^6})_4;$$

50 en la que R⁶ se selecciona de grupos alquilo C₂ a C₂₀. Las ilustraciones no limitantes de alcóxidos de titanio incluyen alcóxido de 2-etilhexilo de titanio, n-butóxido de titanio Ti(OBu)₄, isopropóxido de titanio Ti(OiPr)₄, y combinaciones de los mismos. El alcóxido de titanio se puede añadir al producto de reacción "A" en un equivalente molar de 0 a 3 o de 0 a 1,0, por ejemplo.

El procedimiento incluye entonces poner en contacto el producto de reacción "B" con un segundo haluro metálico para formar un producto de reacción sólido "C". Esta reacción se puede producir en presencia de un disolvente inerte. Los disolventes inertes pueden incluir cualquiera de los disolventes analizados anteriormente en el presente 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 de 1 hora a 4 horas, por ejemplo.

5 El segundo haluro metálico se puede añadir al producto de reacción "B" en una cantidad suficiente para precipitar el producto de reacción sólido "C" de la solución. El segundo haluro metálico puede incluir cualquier haluro metálico conocido por un experto en la técnica, tal como tetracloruro de titanio (TiCl₄), por ejemplo. El segundo haluro metálico se puede poner 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.

10 El procedimiento puede incluir entonces etapas de halogenaciones secuenciales. Por ejemplo, el procedimiento puede incluir entonces poner en contacto el producto de reacción sólido "C" con un tercer haluro metálico para formar el producto de reacción sólido "D". Esta reacción se puede producir en presencia de un disolvente inerte, por ejemplo. Los disolventes inertes pueden incluir cualquiera de los disolventes analizados anteriormente en el presente documento, por ejemplo. Además, en una o más realizaciones, la reacción se realiza a temperatura ambiente.

15 El tercer haluro metálico puede incluir cualquier haluro metálico conocido por un experto en la técnica, tal como TiCl₄, por ejemplo. El tercer haluro metálico se puede poner en contacto con el producto de reacción "C" en un equivalente molar de 0,25 a 4, o de 0,5 a 3 o de 0,75 a 1,5, por ejemplo.

20 En una etapa posterior, el procedimiento puede incluir entonces poner en contacto el producto de reacción sólido "D" con un cuarto haluro metálico para formar el producto de reacción sólido "E". Esta reacción se puede producir en presencia de un disolvente inerte, por ejemplo. Los disolventes inertes pueden incluir cualquiera de los disolventes analizados anteriormente en el presente documento, por ejemplo. Además, en una o más realizaciones, la reacción se realiza a temperatura ambiente.

El cuarto haluro metálico puede incluir cualquier haluro metálico conocido por un experto en la técnica, tal como TiCl₄, por ejemplo. El cuarto haluro metálico se puede poner en contacto con el producto de reacción "D" en un equivalente molar de 0,25 a 4, o de 0,5 a 3 o de 0,75 a 1,5, por ejemplo.

25 El procedimiento incluye entonces reducir el producto de reacción "E" para formar un catalizador activo. En un modo de realización, el producto de reacción "E" se reduce poniendo en contacto el producto de reacción "E" con un agente reductor AIR⁷₃. El agente reductor se puede añadir al producto de reacción "E" 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.

30 El agente reductor se puede seleccionar de compuestos de organolitio, compuestos de organomagnesio, compuestos de organoaluminio y combinaciones de los mismos, por ejemplo. En un modo de realización no limitativo, el compuesto de organoaluminio está representado por la fórmula:



35 en la que R⁷₃ se selecciona de compuestos de alquilo C₁ a C₁₀. Las ilustraciones no limitantes de los compuestos de alquil aluminio incluyen en general trimetil aluminio (TMA), triisobutil aluminio (TIBAl), trietil aluminio (TEAl), n-octil aluminio y n-hexil aluminio, por ejemplo. En un modo de realización específico, el agente reductor incluye TEAl. El catalizador resultante es adecuado para la polimerización de olefinas.

Se ha descubierto que utilizar el modificador de viscosidad AIR³₃ en combinación con el compuesto que contiene magnesio reduce ventajosamente la viscosidad del producto de reacción Mg(OR⁴)₂ en comparación con un proceso idéntico en ausencia del modificador de viscosidad.

40 Aún en otro aspecto, la introducción del modificador de viscosidad en la primer etapa del esquema de síntesis del catalizador también da lugar de forma ventajosa 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 de menos de 15 minutos, por ejemplo.

45 Controlar los etapas de precipitación del esquema de síntesis del catalizador mediante ajustes a la concentración del precursor del catalizador soluble (es decir, [Mg]) o bien el agente precipitante (por ejemplo, [TiCl₄]), o ambos, proporciona un medio eficaz de ajuste de la morfología del componente catalizador sólido que resulta. Por ejemplo, disminuir la concentración del [Mg] en la solución de síntesis de catalizador puede dar como resultado un tamaño de partícula promedio aumentado del componente catalizador resultante. Si bien se puede obtener un efecto de control similar de disminución del [Mg] por medio de un aumento intencionado de la concentración del diluyente o disolvente (por ejemplo, hexano), tal como simplemente añadiendo más disolvente, sin embargo, esto da lugar de forma indeseable a un mayor coste de producción.

Para aumentar el rendimiento del lote y reducir el coste de producción, puede ser deseable reducir la cantidad de disolvente en la precipitación; sin embargo, los esfuerzos anteriores han dado como resultado un tamaño de partícula D₅₀ del catalizador inaceptablemente pequeño debido a un aumento concomitante en [Mg]. Se ha descubierto que la

utilización del modificador de viscosidad da como resultado un tamaño de partícula D_{50} del catalizador suficientemente grande incluso mientras se implementan medidas de reducción de costes tales como reducir la cantidad de disolvente en la precipitación. En una o más realizaciones, la reducción de hexano en la precipitación puede ser de un 5 % a un 50 %, o de un 15 % a un 45 % o de un 20 % a un 40 %. Por ejemplo, en una o más realizaciones, el catalizador tiene un tamaño de partícula D_{50} que es en general al menos igual o al menos un 50 % mayor o al menos un 100 % mayor que un catalizador formado por medio de una síntesis de catalizador idéntica, pero sin el modificador de viscosidad y sin ninguna reducción de hexano en la precipitación.

En una o más realizaciones, el catalizador puede presentar una distribución de tamaño de partícula bimodal. En el presente documento, un único catalizador que incluye una pluralidad de picos de tamaño de partícula se considera "bimodal". Por ejemplo, un catalizador que tiene un intervalo de distribución de partículas superior a 2,0 puede presentar un pico pequeño en partículas de mayor tamaño, típicamente en un tamaño de partículas mayor que 30 micrómetros. Se ha descubierto que las partículas de mayor tamaño se pueden reducir eficazmente mediante la introducción de un impulsor de la agitación durante la precipitación. Por ejemplo, en una o más realizaciones, la velocidad de agitación puede ser de 250 rpm a 500 rpm, por ejemplo, usando un impulsor metálico de tres palas. Para potenciar aún más el cizallamiento durante la precipitación, se puede utilizar un impulsor de cuatro palas (por ejemplo, un impulsor de teflón de cuatro palas) para proporcionar una reducción aún mayor en partículas de mayor tamaño.

Para reducir aún más el disolvente en la etapa de precipitación sólida y aumentar el rendimiento del lote de catalizador, puede ser deseable reducir o eliminar por completo la adición de alcóxido de titanio $Ti(OR^6)_4$ poniendo en contacto el producto de reacción "A". La disminución del volumen de solución en la precipitación permite que se usen mayores cantidades de materiales de partida para preparar un lote y evita que el reactor esté lleno de líquido en la condición contraria. Además, los alcóxidos metálicos pueden consumir $TiCl_4$ durante la precipitación; por lo tanto, reducir o eliminar $Ti(OR^6)_4$ puede asegurar que se realice una precipitación completa de $MgCl_2$. Por ejemplo, en una o más realizaciones, se puede sintetizar un catalizador sin $Ti(OR^6)_4$, en el que el producto de reacción "A" se combina secuencialmente con $TiCl_4$ en una o más etapas (por ejemplo, etapas 4, 5 y 6 del esquema de síntesis) antes de combinarse con un agente reductor en la etapa final.

Procesos de polimerización

Como se indica en otra parte del presente documento, los sistemas catalíticos se usan para formar composiciones de poliolefina. Una vez que se prepara el sistema catalítico, como se describe anteriormente y/o como conoce 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 usados 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 de masa, procesos de alta presión o combinaciones de los mismos, por ejemplo. (Véanse la patente de EE. UU. n.º 5.525.678; la patente de EE. UU. n.º 6.420.580; la patente de EE. UU. n.º 6.380.328; la patente de EE. UU. n.º 6.359.072; la patente de EE. UU. n.º 6.346.586; la patente de EE. UU. n.º 6.340.730; la patente de EE. UU. n.º 6.339.134; la patente de EE. UU. n.º 6.300.436; la patente de EE. UU. n.º 6.274.684; la patente de EE. UU. n.º 6.271.323; la patente de EE. UU. n.º 6.248.845; la patente de EE. UU. n.º 6.245.868; la patente de EE. UU. n.º 6.245.705; la patente de EE. UU. n.º 6.242.545; la patente de EE. UU. n.º 6.211.105; la patente de EE. UU. n.º 6.207.606; la patente de EE. UU. n.º 6.180.735 y la patente de EE. UU. n.º 6.147.173)

En determinadas realizaciones, los procesos descritos anteriormente incluyen en general polimerizar uno o más monómeros de olefina para formar polímeros. Los monómeros de olefina pueden incluir monómeros de olefina C_2 a C_{30} , o monómeros de olefina C_2 a C_{12} (por ejemplo, etileno, propileno, buteno, penteno, 4-metil-1-penteno, hexeno, octeno y deceno), por ejemplo. Los monómeros pueden incluir monómeros olefínicos insaturados, diolefinas C_4 a C_{18} , dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas, por ejemplo. Ejemplos no limitativos de otros monómeros pueden incluir norborneno, norbonadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenciclobutano, estireno, estireno sustituido con alquilo, etilideno norborneno, dicitropentadieno y ciclopenteno, por ejemplo. El polímero formado puede incluir homopolímeros, copolímeros o terpolímeros, por ejemplo.

Se describen ejemplos de procesos en solución en la patente de EE. UU. n.º 4.271.060, la patente de EE. UU. n.º 5.001.205, la patente de EE. UU. n.º 5.236.998 y la patente de EE. UU. n.º 5.589.555.

Un ejemplo de un proceso de polimerización en fase gaseosa incluye un sistema de ciclo continuo, en el que una corriente de gas en ciclo (también conocida como corriente de reciclaje o medio de fluidización) se calienta en un reactor por calor de polimerización. El calor se elimina de la corriente de gas en ciclo en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. La corriente de gas en ciclo que contiene uno o más monómeros se puede ciclar continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente de gas en ciclo se retira en general del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se puede retirar del reactor y se puede añadir monómero nuevo para reemplazar el monómero polimerizado. La presión del reactor en un proceso de fase gaseosa puede variar de 100 psig (689,48 kPa) a 500 psig (3447,38 kPa), o de 200 psig (1378,95 kPa) a 400 psig (2757,90 kPa) o de 250 psig (1723,69 kPa) a 350 psig (2413,17 kPa), por ejemplo. La temperatura del reactor en un proceso en 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. (Véanse, por ejemplo, la patente de EE. UU.

n.º 4.543.399; la patente de EE. UU. n.º 4.588.790; la patente de EE. UU. n.º 5.028.670; la patente de EE. UU. n.º 5.317.036; la patente de EE. UU. n.º 5.352.749; la patente de EE. UU. n.º 5.405.922; la patente de EE. UU. n.º 5.436.304; la patente de EE. UU. n.º 5.456.471; la patente de EE. UU. n.º 5.462.999; la patente de EE. UU. n.º 5.616.661; la patente de EE. UU. n.º 5.627.242; la patente de EE. UU. n.º 5.665.818; la patente de EE. UU. n.º 5.677.375 y la patente de EE. UU. n.º 5.668.228)

5 Los procesos en fase de suspensión incluyen en general formar una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio de polimerización líquido, al que se añaden monómeros y opcionalmente hidrógeno, junto con catalizador. La suspensión (que puede incluir diluyentes) se puede retirar de manera intermitente o continua del reactor donde los componentes volátiles se pueden separar del polímero y reciclar, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente licuado empleado en el medio de polimerización puede incluir un alcano C₃ a C₇ (por ejemplo, hexano o isobutano), por ejemplo. El medio empleado es en general líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Un proceso en fase de masa es similar al de un proceso en suspensión con la excepción de que el medio líquido también es el reactante (por ejemplo, monómero) en un proceso en fase de masa. Sin embargo, un proceso puede ser un proceso en masa, un proceso en suspensión o un proceso en suspensión de masa, por ejemplo.

15 En un modo de realización específico, un proceso en suspensión o un proceso en masa se puede llevar a cabo continuamente en uno o más reactores de bucle. El catalizador, como suspensión o como polvo suelto seco, se puede inyectar regularmente en el bucle del reactor, que se puede llenar con una suspensión circulante de partículas de polímero en crecimiento en un diluyente, por ejemplo. Opcionalmente, se puede añadir hidrógeno (u otros agentes de terminación de cadena, por ejemplo) al proceso, tal como para el control del peso molecular del polímero resultante.
20 El reactor de bucle se puede mantener a una presión de 27 bar a 50 bar o de 35 bar a 45 bar y una temperatura de 38 °C a 121 °C, por ejemplo. El calor de la reacción se puede eliminar a través de la pared del bucle por medio de cualquier procedimiento adecuado, tal como, por ejemplo, por medio de una tubería de doble capa o un intercambiador de calor.

25 De forma alternativa, se pueden usar otros tipos de procesos de polimerización, tales como reactores agitados en serie, paralelo o combinaciones de los mismos, por ejemplo. Tras la retirada del reactor, el polímero se puede pasar a un sistema de recuperación de polímeros para su procesamiento posterior, tal como la adición de aditivos y/o extrusión, por ejemplo.

Producto polimérico

30 Los polímeros (y las mezclas de los mismos) formados por medio de los procesos descritos en el presente documento 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 de otro modo en el presente, todos los procedimientos de prueba son los procedimientos actuales en el momento de la presentación.

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

40 Los polímeros a base de etileno pueden tener una densidad (medida por 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 de 0,925 g/cc a 0,97 g/cc, por ejemplo.

Los polímeros a base de etileno pueden tener un índice de fusión (M_{l2}) (medido por ASTM D-1238) de 0,01 dg/min a 100 dg/min, o de 0,01 dg/min a 25 dg/min, o de 0,03 dg/min a 15 dg/min, o de 0,05 dg/min a 10 dg/min, por ejemplo.

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

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

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 a base de etileno que tienen una densidad de 0,92 g/cc a 0,94 g/cc o de 0,926 g/cc a 0,94 g/cc, por ejemplo.

50 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 a base de etileno que tienen una densidad de 0,94 g/cc a 0,97 g/cc, por ejemplo.

Se ha descubierto que una ventaja de utilizar el modificador de viscosidad AIR³ en combinación con el compuesto que contiene magnesio da como resultado una densidad aparente de polímero mejorada. En algunas realizaciones, el valor de densidad aparente puede ser mayor que 0,25 g/cc, y en otras realizaciones mayor que 0,35 g/cc, y todavía

en otros modos de realización mayor que 0,40 g/cc, a pesar de que el tamaño de partícula D_{50} del catalizador puede ser mucho mayor que una síntesis de catalizador idéntica en ausencia del modificador de viscosidad en la primera etapa.

Aplicación del producto

- 5 Los polímeros y las mezclas de los mismos son útiles en aplicaciones conocidas por un experto en la técnica, tales como operaciones de formación (por ejemplo, extrusión y coextrusión de película, lámina, tubería y fibra, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo por rotación). 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, envasado de bocadillos, bolsas de alta resistencia, sacos de supermercado, envasado de 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 películas cortadas, monofilamentos, hilado por fusión, hilado en solución y operaciones de fibra soplada por fusión para su uso en forma tejida o no tejida para hacer sacos, bolsas, cuerdas, cordeles, forros de alfombras, hilos de alfombras, filtros, telas de pañales, prendas médicas. y geotextiles, por ejemplo. Los artículos extruidos incluyen tubos médicos, revestimientos de cables y alambres, láminas, tales como láminas termoformadas (incluyendo perfiles y cartón corrugado de plástico), geomembranas y revestimientos de estanques, por ejemplo. Los artículos moldeados incluyen construcciones de una o múltiples capas en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes rígidos para alimentos y juguetes, por ejemplo.

Ejemplos

- 20 En un esfuerzo por reducir el coste de producción de la síntesis del catalizador, este primer ejemplo ilustra el efecto de reemplazar mezclas costosas típicamente utilizadas en esquemas previos de síntesis de catalizadores con materias primas menos costosas como se describe anteriormente con respecto a dos etapas de la presente invención. Para fines de comparación, un ejemplo de un esquema previo de síntesis de catalizador se ilustra en general de la siguiente manera:

- 25 1) $MgR^1R^2 + 2R^3OH \rightarrow Mg(OR^3)_2$
 2) $Mg(OR^3)_2 + CIA(OxR^4)_y \rightarrow A_{(soln.)}$
 3) $A_{(soln.)} + TiCl_4 / Ti(O^5)_4 \rightarrow B_{(sólido)}$
 4) $B_{(soln.)} + TiCl_4 \rightarrow C_{(sólido)}$
 5) $C_{(sólido)} + TiCl_4 \rightarrow D_{(sólido)}$
 30 6) $"D"_{(sólido)} + TiCl_4 \rightarrow "E"_{(sólido)}$
 7) $"E"_{(sólido)} + AR^7_3 \rightarrow \text{Catalizador}$

- en el que $CIA(OxR^4)_y$ y $TiCl_4/Ti(O^5)_4$ en la segunda y tercera etapa son típicamente mezclas costosas tales como $CITi(OiPr)_3$ y $2TiCl_4/Ti(OBu)_4$, respectivamente. Un catalizador hecho con estas costosas mezclas $CITi(OiPr)_3$ y $2TiCl_4/Ti(OBu)_4$, de acuerdo con el esquema previo de síntesis de catalizador, se denomina en el presente documento catalizador de referencia.

- El catalizador comparativo 1 se preparó usando un esquema de síntesis similar, en el que se utilizaron materiales menos costosos $TiCl_4$ y $Ti(OR^5)_4$ en lugar de $CITi(OiPr)_3$ en la etapa (2) y se utilizó $Ti(OR^5)_4$ en lugar de $2TiCl_4/Ti(OBu)_4$ en la etapa (3). Específicamente, en la etapa (1), se formó etóxido de magnesio combinando butil etil magnesio (BEM) con 2-etilhexanol (2-EHOH) en una proporción molar de 1:2,2. Posteriormente, en la etapa (2), se añadieron isopropóxido de titanio $Ti(OiPr)_4$ y $TiCl_4$ al etóxido de magnesio en proporciones molares equivalentes de 0,75:1 y 0,25:1 (es decir, por mol de Mg), respectivamente, para formar la solución de producto de reacción "A". A continuación, en la etapa 3, se añadió n-butóxido de titanio (TNBT) a la solución del producto de reacción "A" en una proporción molar equivalente de 0,5:1 para formar la solución del producto de reacción "B". En las siguientes etapas, se combina secuencialmente el producto de reacción "B" con $TiCl_4$ en tres etapas (por ejemplo, etapas 4, 5 y 6 del esquema de síntesis) antes de combinarse con un agente reductor en la etapa final.

- La distribución de tamaño de partícula promedio en volumen del catalizador formado 1 y el catalizador de referencia se muestra en la figura 1. Como se muestra, el catalizador 1 tiene una distribución unimodal; sin embargo, su tamaño de partícula D_{50} promedio igual a aproximadamente 5 micrómetros es más pequeño que el catalizador de referencia que tiene un tamaño de partícula D_{50} promedio de aproximadamente 8 micrómetros. Además, la pelusa hecha con el catalizador 1 tiene una densidad aparente menor, 0,24 g/cc, que las pelusas hechas con el catalizador de referencia, 0,41 g/cc.

En un segundo ejemplo, el esquema de síntesis de catalizador incluye poner en contacto o mezclar el compuesto que contiene magnesio MgR^1R^2 con el modificador de viscosidad AlR^3_3 para hacer que la solución resultante sea más adecuada para una precipitación controlada, de mayor tamaño de partícula de catalizador. Se preparó El catalizador

comparativo 2 usando el mismo esquema de síntesis general usado para preparar el catalizador 1 excepto que en la etapa (1) se mezcló AlR^3_3 con MgR^1R^2 antes del contacto con el alcohol R^4OH . En particular, en la etapa (1), se formó alcóxido de magnesio combinando una mezcla de butil etil magnesio (BEM) y trietil aluminio (TEAI) que tiene una proporción molar de 1:0,10 con 2-etilhexanol (2-EHOH). El 2-etilhexanol se añadió en cantidad suficiente para convertir todos los alquilos metálicos en alcóxidos metálicos no reductores. Para propósitos de comparación, la figura 2 muestra las distribuciones de tamaño de partícula promedio en volumen del catalizador 1 y el catalizador 2. Como se muestra, el catalizador 2 tiene un tamaño de partícula D_{50} promedio mucho mayor igual a aproximadamente 16,2 micrómetros en comparación con el catalizador 1 que tiene un tamaño de partícula D_{50} de aproximadamente 5 micrómetros.

Además, cuando se analiza la polimerización en condiciones similares, el catalizador 2 presenta claramente una densidad aparente del polímero mejorada en comparación con el catalizador 1. La figura 2 muestra la distribución acumulativa del tamaño de partícula del polímero para la polimerización estándar usando los catalizadores 1 y 2. Como se muestra, el catalizador 2 tiene una densidad aparente del polímero de 0,35 g/cc en comparación con el catalizador 1 que tiene una densidad aparente del polímero de 0,24 g/cc, a pesar de que el tamaño de partícula D_{50} del catalizador 2 es más de un 200 % mayor que el tamaño de partícula D_{50} del catalizador 1. Por tanto, como se demuestra en este ejemplo, introducir el agente reductor AlR^3_3 en la etapa (1) del esquema de síntesis del catalizador da como resultado una precipitación de partículas significativamente mayor, además de mejorar la densidad aparente del polímero.

En un tercer ejemplo de acuerdo con la invención, la síntesis del catalizador se lleva a cabo con una reducción del disolvente de un 25 % en la precipitación con el fin de aumentar el rendimiento del lote y reducir el coste de producción. De acuerdo con uno o más modos de realización de la presente invención, se preparó el catalizador 3 usando el mismo esquema de síntesis general usado para preparar el catalizador 2, excepto que en las etapas de precipitación (4), la cantidad de disolvente usada fue aproximadamente un 25 % menor que la cantidad de disolvente usada en las etapas de precipitación (4), (5) y (6) durante la síntesis del catalizador 2. La síntesis del catalizador de cada uno de los catalizadores 1, 2 y 3 utilizó hexano como disolvente. Para fines de comparación, la figura 3 muestra las distribuciones de tamaño de partícula promedio en volumen del catalizador 2 y el catalizador 3. Como se muestra, el catalizador 3 tiene un tamaño de partícula D_{50} promedio más pequeño igual a aproximadamente 12,0, en comparación con el catalizador 2 que tiene un tamaño de partícula D_{50} de aproximadamente 16,2 micrómetros. Se prevé un tamaño de partícula D_{50} más pequeño del catalizador 3 con un aumento de $[\text{Mg}]$ durante la precipitación debido a la reducción del disolvente hexano de un 25 %. Sin embargo, es notable que incluso con una reducción del disolvente de un 25 %, el catalizador 3 demuestra un tamaño de partícula D_{50} mayor en comparación con el catalizador 1 y el catalizador de referencia que se formaron sin un modificador de viscosidad (por ejemplo, TEAI) en la etapa (1) del esquema de síntesis. Las pelusas hechas con catalizador 3 también muestran buena densidad aparente.

Además, el catalizador 3 presenta una distribución de tamaño de partícula bimodal, en la que hay un pico relativamente pequeño en tamaños de partícula mayores por encima de aproximadamente 30 micrómetros, como se indica por su intervalo de distribución de partículas igual a aproximadamente 3,5. De acuerdo con uno o más modos de realización de la presente invención, se sintetizaron varios catalizadores adicionales (con una reducción del disolvente de un 25 % en la precipitación) para demostrar la eficacia de utilizar un impulsor metálico de tres palas y un impulsor de teflón de cuatro palas para aumentar el cizallamiento durante precipitación en un esfuerzo por reducir el pico en tamaños de partícula de mayores. Específicamente, se prepararon los catalizadores 4, 6 y 7 de acuerdo con el esquema de síntesis usado para preparar el catalizador 3, en el que en la etapa (1), el modificador de viscosidad TEAI se mezcló con BEM en una proporción molar de aproximadamente 0,10:1. También se preparó catalizador 5 de acuerdo con el esquema usado para preparar el catalizador 3, pero con una proporción molar de modificador de viscosidad TEAI con respecto a BEM igual a aproximadamente 0,05:1. La tabla 1 enumera los intervalos de distribución de partículas resultantes de los catalizadores 3, 4, 5 y 6 preparados usando tres velocidades de impulsor diferentes durante la precipitación. Para la síntesis del catalizador utilizando el impulsor metálico de tres palas, el intervalo de distribución de partículas más pequeño se logró utilizando una velocidad del impulsor de 350 rpm (catalizador 3). Ni disminuir la velocidad del impulsor de tres palas a 250 rpm (catalizador 4) ni aumentar la velocidad del impulsor a 500 rpm (catalizador 6) demostró ninguna mejora en la disminución del intervalo de distribución de partículas del catalizador. Además, la disminución de la concentración del modificador de viscosidad TEAI (catalizador 5) tampoco demostró ninguna mejora en la disminución del intervalo de distribución de partículas del catalizador. En la figura 5, sin embargo, sorprendentemente, el uso del impulsor de Teflon® de cuatro palas durante la síntesis (catalizador 7) demostró una gran mejora al disminuir el intervalo de distribución de partículas del catalizador a un valor de aproximadamente 1,6. Además de la pala adicional, el impulsor de Teflon® de cuatro palas tiene una pala más gruesa que puede contribuir a un cizallamiento más eficaz del catalizador durante la precipitación.

TABLA 1

Catalizador	AlR^3_3	AlR^3_3/Mg	velocidad del impulsor de 3 palas	velocidad del impulsor de 4 palas	intervalo de distribución de partículas
3	TEAI	0,10	350 rpm	---	3,5
4	TEAI	0,10	250 rpm	---	4,6
5	TEAI	0,05	350 rpm	---	4,5
6	TEAI	0,10	500 rpm	---	6,2
7	TEAI	0,10	---	500 rpm	1,6

En un cuarto ejemplo, la síntesis del catalizador se lleva a cabo con una reducción del disolvente de un 40 % en la precipitación con el fin de aumentar aún más el rendimiento del lote y reducir el coste de producción. De acuerdo con uno o más modos de realización de la presente invención, se prepararon los catalizadores 8, 9 y 10 usando el mismo esquema de síntesis general usado para preparar el catalizador 2, excepto que en las etapas de precipitación (4), (5) y (6), la cantidad del disolvente hexano usada fue aproximadamente un 40 % menor que la cantidad de hexano usada en las etapas de precipitación (4), (5) y (6) durante la síntesis del catalizador 2. Además, se estudió una reducción del disolvente de un 40 % en la precipitación como una función de la concentración del modificador de viscosidad AlR^3_3 mezclado con MgR^1R^2 . La tabla 2 enumera la concentración del modificador de viscosidad TEAI utilizada durante la síntesis, el tamaño de partícula D_{50} promedio y los intervalos de distribución del tamaño de partícula para cada uno de los catalizadores. Los datos muestran que un aumento en el modificador de viscosidad (TEAI) en la etapa (1) del esquema de síntesis del catalizador aumenta el tamaño de partícula D_{50} promedio del catalizador resultante. Además, el aumento de la concentración del modificador de viscosidad de una proporción molar de 0,10 a 0,25 también puede disminuir el intervalo de distribución de partículas, como lo demuestran los catalizadores 9 y 10. La figura 6 muestra la distribución del tamaño de partícula de los catalizadores y pelusas hechas con los catalizadores.

TABLA 2

Catalizador	AlR^3_3	AlR^3_3/Mg	tamaño de partícula D_{50}	intervalo de distribución de partículas
8	TEAI	0,05	4,9 micrómetros	2,7
9	TEAI	0,10	7,2 micrómetros	21,0
10	TEAI	0,25	9,3 micrómetros	10,8

En un quinto ejemplo, la síntesis del catalizador se lleva a cabo sin la adición de alcóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OR}^6)_4$ en la etapa (3) del esquema de síntesis para determinar el efecto de disminuir la concentración de alcóxidos metálicos en la mejora de la morfología del catalizador con una reducción del hexano de un 40 % en la precipitación, y en el rendimiento del catalizador debido al efecto competitivo de la presencia de alcóxidos metálicos que pueden consumir TiCl_4 durante la precipitación. De acuerdo con uno o más modos de realización de la presente invención, se prepararon los catalizadores 9 y 11 usando el mismo esquema de síntesis general usado para preparar el catalizador 2, excepto que al formar el catalizador 11 no hubo adición de $\text{Ti}(\text{OR}^6)_4$ en la etapa (3), y excepto que en la formación de los catalizadores 9 y 11 la cantidad de disolvente hexano usada en las etapas de precipitación (4), (5) y (6) fue aproximadamente un 40 % menor que la cantidad de hexano usada en las etapas de precipitación (4), (5) y (6) durante la síntesis del catalizador 2. La tabla 3 resume varios de los componentes y las cantidades correspondientes usadas (por mol de Mg) durante la síntesis del catalizador.

TABLA 3

Catalizador	AlR^3_3	AlR^3_3/Mg	$\text{Ti}(\text{O}^6)_4$	$\text{Ti}(\text{O}^6)_4/\text{Mg}$
11	TEAI	0,10	TNBT	0,50
12	TEAI	0,10	ninguna	ninguna

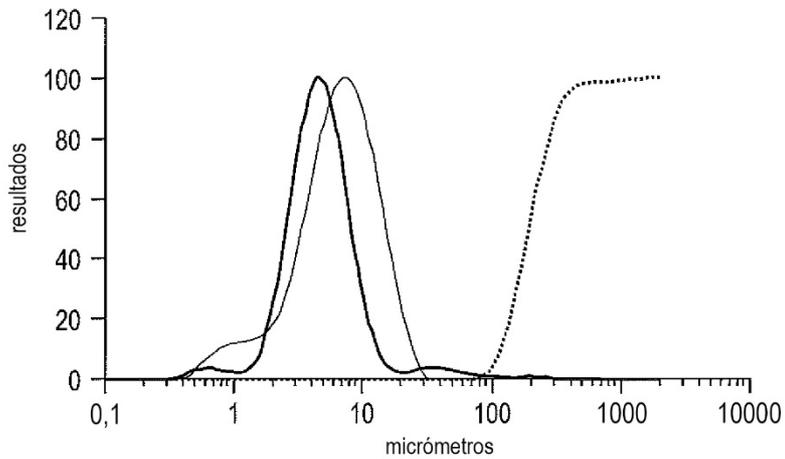
La figura 7 muestra las distribuciones de tamaño de partícula promedio en volumen del catalizador 9 y el catalizador 11. Como se muestra, el catalizador 9 presenta un tamaño de partícula D_{50} promedio igual a aproximadamente 7,2 micrómetros y un intervalo de distribución de partículas de aproximadamente 21,0, y el catalizador 11 presenta un tamaño de partícula D_{50} de aproximadamente 4,0 micrómetros y un intervalo de distribución de partículas de aproximadamente 1,5. La síntesis de catalizador sin etapa (3) (es decir, sin la adición de $\text{Ti}(\text{OR}^6)_4$) y con una reducción del hexano de un 40 % en la precipitación demuestra una buena distribución de partículas unimodal o una mejora en el intervalo de distribución de partículas, al tiempo que proporciona menos deseablemente un tamaño de partícula D_{50} algo más pequeño.

Si bien lo anterior se dirige a modos de realización de la presente invención, se pueden idear otros modos de realización de la invención sin apartarse del alcance básico de la misma y el alcance de la misma está determinado por las reivindicaciones que siguen.

REIVINDICACIONES

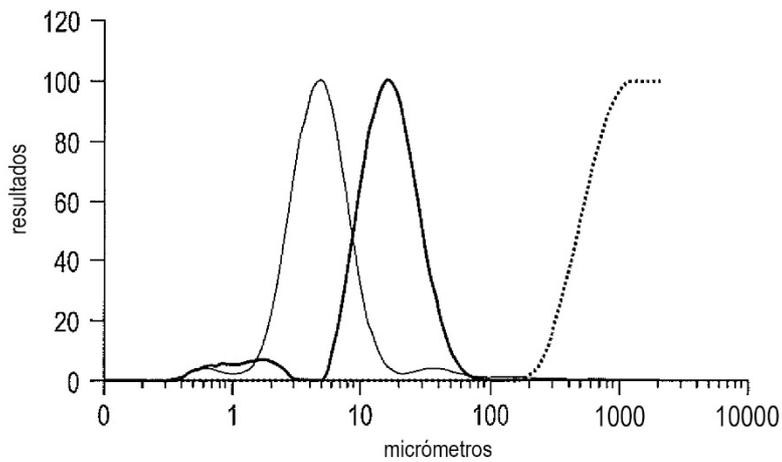
1. Un procedimiento de formación de un catalizador que comprende:
 - 5 poner en contacto un compuesto de alquil magnesio con un modificador de viscosidad de fórmula AlR^3_3 y un alcohol para formar un compuesto de alcóxido de magnesio, en el que R^3 se selecciona de compuestos de alquilo C_1 a C_{10} y en el que el compuesto de alquilmagnesio se pone en contacto con el modificador de la viscosidad antes del contacto con el alcohol;
 - 10 poner en contacto el compuesto de alcóxido de magnesio con un primer alcóxido de titanio de fórmula $Ti(O^5)_4$ y un primer agente de haluro metálico para formar un producto de reacción "A", en el que el alcóxido de titanio y el haluro metálico son componentes individuales que no se mezclan, antes del contacto con el alcóxido de magnesio y en el que R^5 se selecciona de grupos alquilo C_2 a C_{20} ; y
 - 15 poner en contacto secuencialmente el producto de reacción "A" con un segundo agente de fórmula $Ti(OR^6)_4$ en el que R^6 se selecciona de grupos alquilo C_2 a C_{20} para formar el producto de reacción "B", seguido de un tercer agente, y posteriormente un primer agente reductor de fórmula AlR^7_3 en el que R^7 se selecciona de compuestos de alquilo C_1 a C_{10} para formar un componente catalítico;
 - en el que el tercer agente comprende un segundo haluro metálico;
 - en el que cuando se pone en contacto el producto de reacción "B" con el segundo haluro metálico, se forma un producto de reacción sólido "C", en el que esta reacción se produce en presencia de un disolvente inerte; y
 - en el que la cantidad de disolvente en la precipitación se reduce en comparación con una síntesis idéntica del componente catalítico sin el modificador de viscosidad.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de alquil magnesio se selecciona de butil etil magnesio, dietil magnesio, dipropil magnesio, dibutil magnesio y combinaciones de los mismos,
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el alcohol se pone en contacto con el compuesto de alquil magnesio en un equivalente de 0,5 a 6, 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} .
- 25 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer alcóxido de titanio se selecciona de alcóxido de 2-etilhexilo de titanio, isopropóxido de titanio, n-butóxido de titanio y combinaciones de los mismos.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además el producto de reacción de cizallamiento "A", que es un producto en solución, con un impulsor a una velocidad de agitación de 250 rpm a 500 rpm mientras se pone en contacto secuencialmente el producto de reacción "A" con el segundo y tercer agentes para proporcionar al
 - 30 componente catalítico un intervalo de distribución del tamaño de partícula de menos de 2.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el segundo agente se selecciona de alcóxido de 2-etilhexilo de titanio, isopropóxido de titanio, n-butóxido de titanio y combinaciones de los mismos.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el modificador de viscosidad se selecciona de trimetil aluminio, triisobutil aluminio, trietil aluminio, n-octil aluminio, n-hexil aluminio y combinaciones de los mismos.
- 35 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el modificador de viscosidad comprende trietil aluminio.
9. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el modificador de viscosidad se pone en contacto con el compuesto de alquil magnesio en un equivalente de 0,01 a 0,6.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente inerte se selecciona de hexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, diclorometano, cloroformo, 1-clorobutano o combinaciones de los mismos.
- 40 11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente inerte es hexano, y la cantidad de disolvente en la precipitación se reduce de un 5 % a un 50 %; preferentemente la cantidad de disolvente en la precipitación se reduce de un 15 % a un 45 %; más preferentemente, la cantidad de disolvente en la precipitación se reduce de un 20 % a un 40 %.

FIG. 1



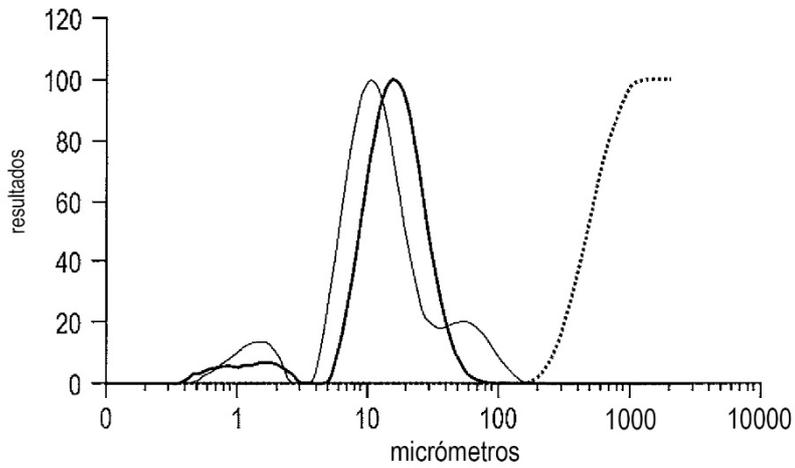
- catalizador 1, D50 = 4,9 micrómetros, intervalo = 1,5
- - - catalizador de referencia, D50 = 7,0 micrómetros, intervalo=1,9
- catalizador 1, pelusa, D50 = 196micrómetros, B.D. = 0,24 gcc, 0,0 % finas, intervalo = 1,1
- catalizador de referencia, pelusa, D50 = 194 micrómetros, intervalo = 1,2, 0,0 % finas, B.D. = 0,41 g/cc

FIG. 2



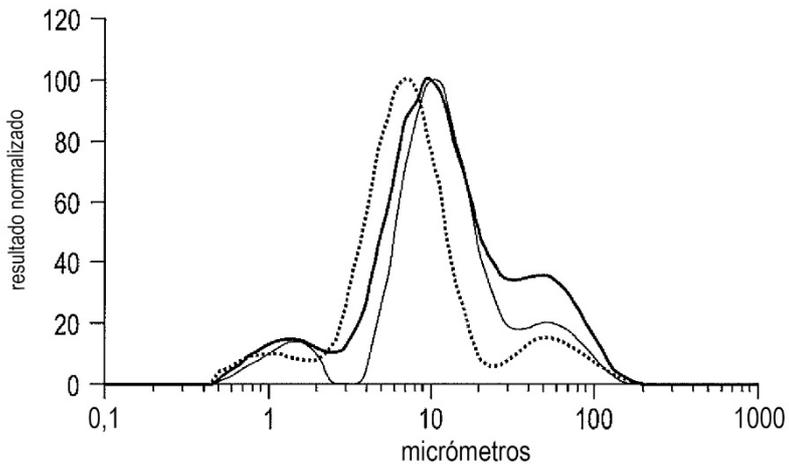
- catalizador 2 (0,10 TEAI), D50 = 16,2 micrómetros, intervalo = 1,5
- - - catalizador 1 (sin TEAL), D50 = 4,9 micrómetros, intervalo = 1,5
- catalizador 2, pelusa, D50 = 467 micrómetros, intervalo = 1,2, 0,0 % finas, B.D. = 0,35 g/cc
- catalizador 1, pelusa, D50 = 196 micrómetros, B.D. = 0,24 gcc, 0,0 % finas, intervalo = 1,1

FIG. 3



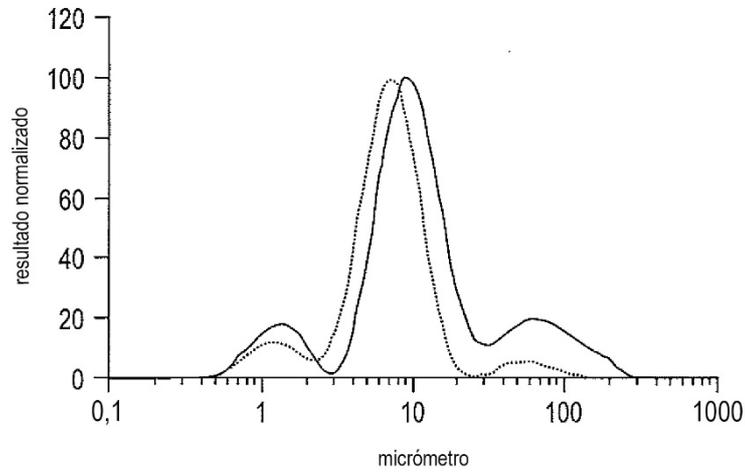
- catalizador 2 (0,10 TEAI), D50 = 16,2 micrómetros, intervalo = 1,5
- - - catalizador 3 (0,10 TEAI, reducción de hexano de un 25 %), D50 = 12,0 micrómetros, intervalo = 3,5
- catalizador 2, pelusa, D50 = 467 micrómetros, intervalo = 1,2, 0,0 % finas, BD = 0,35 g/cc
- catalizador 3, pelusa, D50 = 316 micrómetros, intervalo = 1,0, 0,0 % finas, B.D. = 0,40 g/cc

FIG. 4



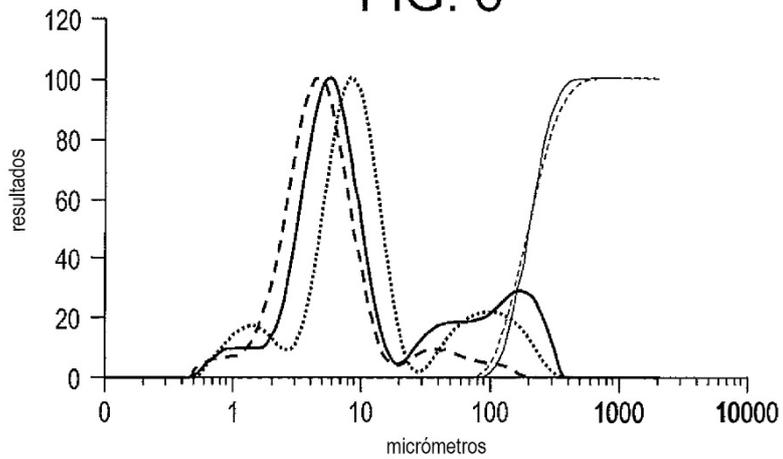
- catalizador 4 (0,10 TEAL, 250 rpm), D50 = 11,7 micrómetros, intervalo = 4,6
- - - catalizador 3 (0,10 TEAI, 350 rpm), D50 = 12,0 micrómetros, intervalo = 3,5
- catalizador 5 (0,05 TEAI, 350 rpm), D50 = 7,6 micrómetros, intervalo = 4,5
- catalizador 6, (0,10 TEAI, 500 rpm), D50 = 10,5 micrómetros, intervalo = 6,2

FIG. 5



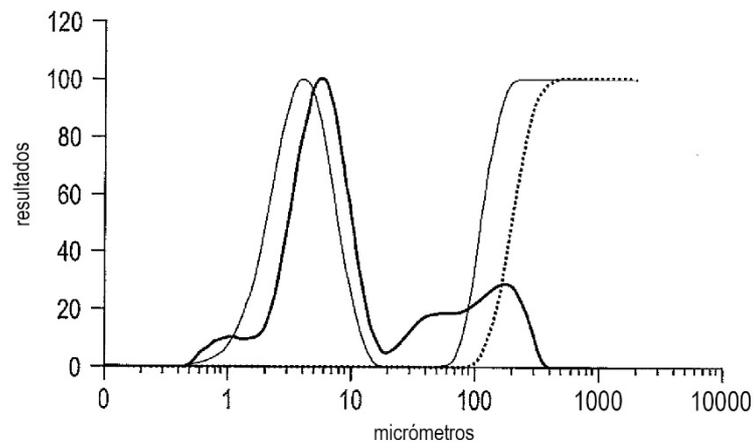
- catalizador 6, (0,10 TEAI, impulsor metálico de 3 palas), D50 = 10,5 micrómetros, intervalo = 6,2
- catalizador 7 (0,10 TEAI, impulsor de teflón de 4 palas), D50 = 7,3 micrómetro, intervalo = 1,6

FIG. 6



- catalizador 8, pelusa, D50 = 157 micrómetros, intervalo = 0,8, 0,0 % finas, B.D. = 0,42 g/cc
- catalizador 9, pelusa, D50 = 198 micrómetros, intervalo = 0,9, 0,0 % finas, B.D. = 0,42 g/cc
- catalizador 10, pelusa, D50 = 236 micrómetros, intervalo = 0,8, 0,0 % finas, B.D. = 0,43 g/cc
- - - catalizador 8 (0,05 TEAI, reducción de hexano de un 40 %), D50 = 4,9 micrómetros, intervalo = 2,7
- catalizador 9 (0,10 TEAI, reducción de hexano de un 40 %), D50 = 7,2 micrómetros, intervalo = 21,0
- catalizador 10 (0,25 TEAI, reducción de hexano de un 40 %), D50 = 9,3 micrómetros, intervalo = 10,8

FIG. 7



- catalizador 9, pelusa, D50 = 198 micrómetros, intervalo = 0,9, 0,0 % finas, B.D. = 0,42 g/cc
- catalizador 11 pelusa, D50 = 113 micrómetros, intervalo = 0,7, 1,4 % finas, 0,42 g/cc
- catalizador 9 (0,10 TEAI, 0,50 TNBT), D50 = 7,2 micrómetros, intervalo = 21,0
- catalizador 11 (0,10 TEAI, sin TNBT), D50 = 4,0 micrómetros, intervalo = 1,5