

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 866 924**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2017 PCT/US2017/039986**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018 WO18005789**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2017 E 17740532 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.03.2021 EP 3478730**

54 Título: **Proceso para preparar una composiciones de procatalizador útiles para baja incorporación de comonomero**

30 Prioridad:

30.06.2016 US 201662356866 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.10.2021

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**CHEN, LINFENG;
KARJALA, TERESA P.;
DEMIRORS, MEHMET;
GINGER, DOUGLAS S. y
SPRINGS, MARC A.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 866 924 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

Proceso para preparar una composiciones de procatalizador útiles para baja incorporación de comonómero

Campo

5 Las realizaciones se refieren a composiciones de procatalizador útiles para polimerizaciones de olefinas. Más específicamente, las realizaciones se refieren a composiciones de procatalizador de proceso en disolución que incluyen modificadores de donante de electrones, donde las composiciones de procatalizador son útiles para una baja incorporación de comonómero en la polimerización de etileno.

Introducción

10 Actualmente, la demanda de polietileno en el mundo supera los 80 millones de toneladas métricas al año. Debido a que existe la necesidad de una diferenciación significativa y continuada de los productos poliméricos en el negocio de polietileno, los investigadores han dedicado un gran esfuerzo a buscar modificaciones de proceso que generen estos nuevos productos. Un enfoque implica explorar nuevos catalizadores.

15 El documento EP-A-633.270 se refiere a catalizadores para polimerización de etileno y sus mezclas con olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VIII}}$, que comprenden el producto de reacción de un componente catalítico sólido que contiene Ti, Mg y halógeno, un compuesto de alquil-Al y un compuesto de donante de electrones particular seleccionado entre los compuestos que contienen al menos dos átomos de oxígeno unidos a diferentes átomos de carbono y seleccionados mediante ensayos convencionales de reactividad con compuestos de trietil-Al y MgCl_2 .

20 Los catalizadores Ziegler-Natta siguen siendo los catalizadores más utilizados en la producción de polietileno (PE), incluida la producción de PE mediante el proceso de disolución. Para la producción de PE mediante proceso de disolución que requiere un reactor ligado para producir una parte del polímero con alto nivel de comonómero y otro reactor para producir una parte del polímero con bajo nivel de comonómero, se necesitan nuevos catalizadores con baja capacidad de incorporación de comonómero. Una reducción adicional de la incorporación de comonómero mejoraría la capacidad de aumentar las diferencias entre esas dos partes poliméricas con el fin de lograr mejoras en las propiedades del polímero global. Sin embargo, el avance en el proceso de disolución de los catalizadores Ziegler-Natta de PE ha sido limitado en las últimas décadas. Uno de los principales desafíos que afronta el desarrollo de catalizadores para el proceso de disolución es el entorno de reacción adverso debido a la combinación de alta temperatura del reactor y la presencia de cocatalizadores altamente reactivos (por ejemplo, trietilaluminio).

25 Por consiguiente, se demandan nuevos catalizadores Ziegler-Natta de PE para el proceso de disolución con bajas capacidades de incorporación de comonómeros que sean capaces de soportar las condiciones adversas del proceso de disolución. También se demanda un proceso para preparar estos nuevos catalizadores que no se vea obstaculizado por procedimientos tediosos y complejos, como la purificación de componentes o la eliminación de componentes en exceso. Tal necesidad se cubriría, por ejemplo, mediante un proceso de un solo recipiente para preparar los catalizadores sin necesidad de separación o purificación de ningún componente.

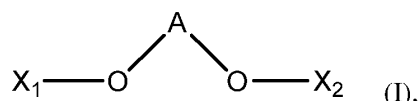
Sumario

35 La presente divulgación se refiere a un proceso para preparar una composición de procatalizador que comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar un compuesto de organomagnesio soluble en hidrocarburos o un complejo del mismo en un disolvente de hidrocarburo con un haluro metálico o no metálico activo para formar un soporte de haluro de magnesio;

40 (b) poner en contacto el soporte de haluro de magnesio y un compuesto que contiene titanio para formar un procatalizador de titanio sobre soporte; y

(c) poner en contacto el procatalizador de titanio soportado con un modificador de donante de electrones que tiene la fórmula (I):



donde:

45 A es $-\text{CR}^1\text{R}^2\text{CR}^3\text{R}^4\text{CR}^5\text{R}^6-$ o $-\text{SiR}^7\text{R}^8-$;

cada uno de X_1 y X_2 es hidrógeno, R o $\text{C}(=\text{O})\text{R}$;

R es un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que está opcionalmente sustituido con uno o más halógenos o al menos un grupo funcional que comprende al menos un heteroátomo; y cada uno de R^1 a R^8 es hidrógeno o un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que

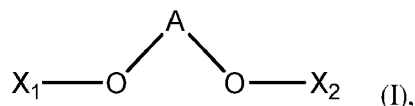
opcionalmente se compone de al menos un heteroátomo,

donde el número total de átomos distintos de hidrógeno en R¹ a R⁶ o R⁷ a R⁸ es mayor que 2, donde R¹ a R⁶ o R⁷ a R⁸ forman opcionalmente una estructura cíclica,

y

5 donde X₁ y X₂ no son ambos hidrógeno.

En realizaciones adicionales, la presente divulgación se refiere a una composición de procatalizador que comprende un resto de titanio, un soporte de cloruro de magnesio, una disolución de hidrocarburo en la que se forma el soporte de cloruro de magnesio y un modificador de donante de electrones que tiene la fórmula (I):



10 donde:

A es -CR¹R²CR³R⁴CR⁵R⁶- o -SiR⁷R⁸-;

cada uno de X₁ y X₂ es hidrógeno, R o C(=O)R;

R es un hidrocarbilo C₁-C₂₀ que está opcionalmente sustituido con uno o más halógenos o al menos un grupo funcional que comprende al menos un heteroátomo; y

15 cada uno de R¹ a R⁸ es hidrógeno o un hidrocarbilo C₁-C₂₀ que opcionalmente se compone de al menos un heteroátomo,

donde el número total de átomos distintos de hidrógeno en R¹ a R⁶ o R⁷ a R⁸ es mayor que 2, donde R¹ a R⁶ o R⁷ a R⁸ forma opcionalmente una estructura cíclica,

y

20 donde X₁ y X₂ no son ambos hidrógeno.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1A exhibe el efecto que tienen las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-1-A, PCAT-1-B y PCAT-1-C y el procatalizador de partida PCAT-1 sobre la densidad del polímero (g/cc) para la polimerización de etileno y niveles crecientes de 1-octeno (gramos).

25 La Figura 1B exhibe el efecto que tienen las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-2-A, PCAT-2-B y PCAT-2-C y el procatalizador de partida PCAT-2 sobre la densidad del polímero (g/cc) para la polimerización de etileno y niveles crecientes de 1-octeno (gramos).

La Figura 1C exhibe el efecto que tienen las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-3-A, PCAT-3-B y PCAT-3-C y el procatalizador de partida PCAT-3 sobre la densidad del polímero (g/cc) para la polimerización de etileno y niveles crecientes de 1-octeno (gramos).

30 La Figura 1D exhibe el efecto que tienen las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-4-A, PCAT-4-B y PCAT-4-C y el procatalizador de partida PCAT-4 sobre la densidad del polímero (g/cc) para la polimerización de etileno y niveles crecientes de 1-octeno (gramos).

35 La Figura 2A muestra el efecto que tienen las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-1-A, PCAT-1-B y PCAT-1-C y el procatalizador de partida PCAT-1 sobre el contenido de fracción de alta densidad (HDF) (%) para la polimerización de etileno y niveles crecientes de 1-octeno (gramos) a partir de análisis CEF.

La Figura 2B muestra el efecto que tienen las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-2-A, PCAT-2-B y PCAT-2-C y el procatalizador de partida PCAT-2 sobre el contenido de fracción de alta densidad (HDF) (%) para la polimerización de etileno y niveles crecientes de 1-octeno (gramos) a partir de análisis CEF.

40 La Figura 2C exhibe el efecto que tienen las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-3-A, PCAT-3-B y PCAT-3-C y el procatalizador de partida PCAT-3 sobre el contenido de fracción de alta densidad (HDF) (%) para la polimerización de etileno y niveles crecientes de 1-octeno (gramos) a partir de análisis CEF.

45 La Figura 2D exhibe el efecto que tienen las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-4-A, PCAT-4-B y PCAT-4-C y el procatalizador de partida PCAT-4 sobre el contenido de fracción de alta densidad (HDF) (%) para la polimerización de etileno y niveles crecientes de 1-octeno (gramos) a partir de análisis CEF.

La Figura 3A muestra el efecto que tienen las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-1-A, PCAT-1-B y PCAT-1-C y el procatalizador de partida PCAT-1 sobre la temperatura máxima de HDF (Tp3, °C) para la polimerización de etileno y niveles crecientes de 1-octeno (gramos) a partir de análisis CEF.

5 La Figura 3B muestra el efecto que tienen las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-2-A, PCAT-2-B y PCAT-2-C y el procatalizador de partida PCAT-2 sobre la temperatura máxima de HDF (Tp3, °C) para la polimerización de etileno y niveles crecientes de 1-octeno (gramos) a partir de análisis CEF.

La Figura 3C exhibe el efecto que tienen las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-3-A, PCAT-3-B y PCAT-3-C y el procatalizador de partida PCAT-3 sobre la temperatura máxima de HDF (Tp3, °C) para la polimerización de etileno y niveles crecientes de 1-octeno (gramos) a partir de análisis CEF.

10 La Figura 3D muestra el efecto que tienen las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-4-A, PCAT-4-B y PCAT-4-C y el procatalizador de partida PCAT-4 sobre la temperatura máxima de HDF (Tp3, °C) para la polimerización de etileno y niveles crecientes de 1-octeno (gramos) a partir de análisis CEF.

La Figura 4A muestra el barrido de frecuencia de DMS frente a la curva de viscosidad para los polímeros producidos en las operaciones 1-3, 8 y 9 de polimerización en reactor continuo individual.

15 La Figura 4B muestra el barrido de frecuencia de DMS frente a la curva de viscosidad para los polímeros producidos en las operaciones 4-8 de polimerización en reactor continuo individual.

La Figura 4C exhibe el barrido de frecuencia DMS frente a la curva de viscosidad para los polímeros producidos en las operaciones 8, 10 y 11 de polimerización en reactor continuo individual.

Descripción detallada

20 Definiciones

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos se refieren a la Tabla Periódica de los Elementos publicada y con derechos de autor de CRC Press, Inc., 1990. Además, cualquier referencia a un Grupo o Grupos deberá ser al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos utilizando el sistema IUPAC de nomenclatura de grupos. A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso y todos los métodos de ensayo están actualizados a la fecha de presentación de la presente divulgación.

25

"Composición" y términos similares significan una mezcla o combinación de dos o más componentes.

30 "Polímero" significa un compuesto preparado por medio de polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o diferentes. El término genérico polímero abarca el término homopolímero, normalmente empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término interpolímero y copolímero son como se define a continuación. También abarca todas las formas de interpolímeros, por ejemplo, aleatorio, de bloques, homogéneo, heterogéneo, etc.

35 "Interpolímero" y "copolímero" significan un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Estos términos genéricos incluyen tanto copolímeros clásicos, es decir, polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros, como polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros, por ejemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc. Las expresiones "copolímero de etileno/alfa-olefina" y "copolímero de propileno/alfa-olefina" son indicativos de los términos "interpolímero" y "copolímero" usados en el presente documento.

40 "Co-catalizador" o "cocatalizador" se refieren a los conocidos en la técnica que pueden activar un procatalizador de metal de transición para formar una composición catalítica activa (final).

"Procatalizador de partida" o "catalizador de trabajo", como se usa en el presente documento, se refiere a procatalizadores de metales de transición que no incluyen modificadores de donante de electrones. Los procatalizadores de partida típicos comprenden un soporte de cloruro de magnesio y haluro(s) de titanio.

45 "Composición de procatalizador", como se usa en el presente documento, se refiere a un procatalizador de metal de transición que incluye un modificador de donante de electrones.

50 La expresión "modificador de donante de electrones" utilizada en el presente documento se refiere a donantes de electrones que se añaden a catalizadores de trabajo o procatalizadores de partida con la intención de modificar los sitios activos de catalizador existente. Un modificador de donante de electrones es distinto de los donantes internos. Los donantes internos se añaden durante la formación de los catalizadores de trabajo o procatalizadores de partida. Por ejemplo, los donantes internos se añaden a un soporte de haluro de magnesio antes de la introducción de metales de transición. Un ejemplo adicional incluye la adición de un donante interno a un precursor de soporte de magnesio durante la halogenación para convertir el precursor de magnesio en haluro de magnesio. Como donante interno, una molécula de donante cambia el comportamiento del catalizador principalmente mediante el bloqueo de sitios en el

soporte de haluro de magnesio a partir de la deposición de metal de transición y/o afectando a la formación del soporte de haluro de magnesio donde residen los sitios activos de metal de transición. Por el contrario, se añade un modificador de donante de electrones a un catalizador de trabajo o procatalizador de partida y se piensa que interactúa con los sitios activos del metal de transición. Se puede introducir un modificador de donante de electrones en un catalizador de trabajo o procatalizador de partida antes, durante o después de la activación por un cocatalizador. Se puede agregar directamente al catalizador de trabajo o procatalizador de partida. También se puede premezclar con un cocatalizador antes de agregarlo al catalizador de trabajo o al procatalizador de partida.

Además, cualquier otro término divulgado en el presente documento se refiere a los conocidos en la técnica y los conocidos como apropiados por el experto en la técnica para las presentes divulgaciones.

10 Soporte de haluro de magnesio

Las composiciones de procatalizador de la presente divulgación se pueden preparar comenzando primero con la preparación de un soporte de haluro de magnesio. La preparación de un soporte de haluro de magnesio comienza con la selección de un compuesto de organomagnesio o un complejo que incluye un compuesto de organomagnesio. Dicho compuesto o complejo es preferentemente soluble en un diluyente de hidrocarburo inerte. En determinadas realizaciones, las cantidades de componentes son tales que cuando se combinan el haluro activo, tal como un haluro metálico o no metálico, y el complejo de magnesio, la suspensión resultante tiene una relación de haluro con respecto a magnesio de 1,5 a 2,5 (por ejemplo, de 1,8 a 2,2). Los ejemplos de diluyentes orgánicos inertes adecuados incluyen etano licuado, propano, isobutano, n-butano, n-hexano, los diversos hexanos isoméricos, heptano, isooctano, fluidos isoparafínicos, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 5 a 10 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclopentano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos tales como queroseno, naftas y combinaciones de los mismos, especialmente cuando están exentos de cualquier compuesto de olefina y otras impurezas, e incluyendo aquellos que tienen puntos de ebullición dentro del intervalo de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 200 °C. También se incluyen como diluyentes inertes adecuados etilbenceno, cumeno, decalina y combinaciones de los mismos.

Los compuestos y complejos de organomagnesio adecuados pueden incluir, por ejemplo, alquilos C2-C8 y arilos de magnesio, alcóxidos y arilóxidos de magnesio, alcóxidos de magnesio carboxilados y arilóxidos de magnesio carboxilados. Las fuentes preferidas de restos de magnesio pueden incluir alquilos C2-C8 y alcóxidos C1-C4 de magnesio. Dicho compuesto o complejo de organomagnesio se puede hacer reaccionar con una fuente de haluro metálico o no metálico, tal como un cloruro, bromuro, yoduro o fluoruro, con el fin de preparar un compuesto de haluro de magnesio en condiciones adecuadas. Tales condiciones pueden incluir una temperatura dentro del intervalo de -25 °C a 100 °C, preferentemente de 0 °C a 50 °C; un tiempo que varía de 0,1 a 12 horas, preferentemente de 4 a 6 horas; o ambos. El resultado es un soporte de haluro de magnesio.

Los haluros no metálicos adecuados están representados por la fórmula R'X en la que R' es hidrógeno o un radical orgánico monovalente activo y X es un halógeno. Los haluros no metálicos particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, haluros de hidrógeno y haluros orgánicos activos tales como haluros de t-alquilo, haluros de alilo, haluros de bencilo y otros haluros de hidrocarbilo activos, en los que hidrocarbilo es como se ha definido con anterioridad. Un haluro orgánico activo se entiende como un haluro de hidrocarbilo que contiene un halógeno lábil al menos tan activo, es decir, que se pierde tan fácilmente para dar otro compuesto, como el halógeno de cloruro de sec-butilo, preferentemente tan activo como el cloruro de t-butilo. Además de los monohaluros orgánicos, se entiende que también se emplean de manera adecuada dihaluros orgánicos, trihaluros y otros polihaluros que son activos como se ha definido con anterioridad. Ejemplos de haluros activos no metálicos preferidos incluyen ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, cloruro de t-butilo, bromuro de t-amilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo, cloruro de crotilo, cloruro de metilvinilcarbinilo, bromuro de α -feniletilo, cloruro de difenilmetilo y similares. Los más preferidos son ácido clorhídrico, cloruro de t-butilo, cloruro de alilo y cloruro de bencilo.

Los haluros metálicos adecuados que se pueden emplear en el presente documento incluyen los representados por la fórmula $MR_{y-a}X_a$ donde M es un metal de los Grupos IIB, IIIA o IVA de la Tabla Periódica de Elementos de Mendeleev, R es un radical orgánico monovalente, X es un halógeno, y tiene un valor correspondiente a la valencia de M, y a tiene un valor de 1 a y. Los haluros metálicos preferidos son los haluros de aluminio de fórmula $AlR_{3-a}X_a$ donde cada R es independientemente hidrocarbilo como se ha definido anteriormente, tal como alquilo, X es un halógeno y a es un número de 1 a 3. Los más preferidos son los haluros de alquilaluminio tales como sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio y bromuro de dietilaluminio, siendo dicloruro de etilaluminio especialmente preferido. Alternativamente, se puede emplear de manera adecuada un haluro metálico tal como tricloruro de aluminio o una combinación de tricloruro de aluminio con un haluro de alquil aluminio o un compuesto de trialquil aluminio.

Como etapa opcional, el soporte de haluro de magnesio se hace reaccionar a continuación con un compuesto acondicionador seleccionado que contiene un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en aluminio, vanadio, circonio y hafnio en condiciones adecuadas para formar un soporte de haluro de magnesio acondicionado. A continuación, este compuesto y el soporte de haluro de magnesio se ponen en contacto en condiciones suficientes para dar como resultado un soporte de haluro de magnesio acondicionado. Tales condiciones pueden incluir una temperatura dentro del intervalo de 0 °C a 50 °C, preferentemente de 25 °C a 35 °C; un tiempo que varía de 0,1 a

24 horas, preferentemente de 4 a 12 horas; o ambos. Dicho intervalo de temperatura incluye temperatura ambiente.

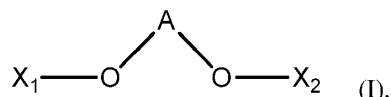
Procatalizador de partida

Una vez que el soporte de haluro de magnesio se prepara y se somete a curado de forma adecuada, se pone en contacto con un compuesto de titanio. En determinadas realizaciones preferidas, se pueden seleccionar haluros o alcóxidos de titanio, o combinaciones de los mismos. Las condiciones pueden incluir una temperatura dentro del intervalo de 0 °C a 50 °C, preferentemente de 25 °C a 35 °C; un tiempo de menos de 10 minutos o un tiempo de 0,1 horas a 24 horas, preferentemente de 6 horas a 12 horas; o ambos. Dicho intervalo de temperatura incluye temperatura ambiente. El resultado de esta etapa es la adsorción de al menos una parte del compuesto de titanio sobre el soporte de haluro de magnesio y la formación de un procatalizador de partida (es decir, catalizador de trabajo). En la preparación del procatalizador, no es necesario separar los componentes solubles en hidrocarburo de los componentes insolubles en hidrocarburo.

Una vez que se ha formado el procatalizador de partida, se puede usar para formar un catalizador final combinándolo con un cocatalizador que consta de al menos un compuesto organometálico tal como un alquilo o haloalquilo de aluminio, un haluro de alquilaluminio, un reactivo de Grignard, un hidruro de aluminio y metal alcalino, un borohidruro de metal alcalino, un hidruro de metal alcalino, un hidruro de metal alcalinotérreo o similares. La formación del catalizador final a partir de la reacción del procatalizador de partida y el cocatalizador organometálico se puede llevar a cabo in situ, o justo antes de entrar en el reactor de polimerización. Por tanto, la combinación del cocatalizador y el procatalizador de partida se puede producir en una amplia variedad de condiciones. Tales condiciones pueden incluir, por ejemplo, el contacto bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas dentro del intervalo de 0 °C a 300 °C, preferentemente de 15 °C a 250 °C. En la preparación del producto de reacción catalítica, no es necesario separar los componentes solubles en hidrocarburo de los componentes insolubles en hidrocarburo. El tiempo de contacto entre el procatalizador de partida y el cocatalizador puede variar de manera deseable, por ejemplo, de 0 a 240 segundos, preferentemente de 5 a 120 segundos. Se pueden emplear varias combinaciones de estas condiciones.

Tratamiento con modificador de donante de electrones

En realizaciones de la presente divulgación, las composiciones de procatalizador se forman mediante el tratamiento adicional de los procatalizadores de partida descritos anteriormente con un modificador de donante de electrones que tiene la fórmula (I):



donde:

A es $-\text{CR}^1\text{R}^2\text{CR}^3\text{R}^4\text{CR}^5\text{R}^6-$ o $-\text{SiR}^7\text{R}^8-$;

cada uno de X_1 y X_2 es hidrógeno, R o $\text{C}(=\text{O})\text{R}$;

R es un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que está opcionalmente sustituido con uno o más halógenos o al menos un grupo funcional que comprende al menos un heteroátomo;

y

cada uno de R^1 a R^8 es hidrógeno o un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que opcionalmente se compone de al menos un heteroátomo,

donde el número total de átomos distintos de hidrógeno en R^1 a R^6 o R^7 a R^8 es mayor que 2, donde R^1 a R^6 o R^7 a R^8 opcionalmente forma una estructura cíclica, y en la que X_1 y X_2 no son ambos hidrógeno.

En determinadas formas de realización, X_1 y X_2 son grupos alquilo, cada uno de R^1 , R^2 , R^5 y R^6 es hidrógeno, y cada uno de R^3 , R^4 , R^7 y R^8 es un hidrocarbilo ramificado o cíclico. En determinadas realizaciones, el grupo $\text{X}_1\text{-O}$, el grupo $\text{X}_2\text{-O}$, o ambos grupos están sustituidos con un grupo funcional que comprende al menos un heteroátomo seleccionado entre N, O, P y S.

Como modificador de donante de electrones, el modificador que tiene la fórmula (I) se añade directamente a los procatalizadores de partida (es decir, los catalizadores de trabajo) con la intención de modificar los sitios activos del catalizador existente.

En determinadas realizaciones, el modificador de donante de electrones es un compuesto de 1,3-diéter. Ejemplos no limitantes de compuestos adecuados de 1,3-diéter incluyen diéter dimetílico, diéter dietílico, diéter dibutílico, diéter metil etílico, diéter metil butílico, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-etil-2-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-

- ciclohexil-1,3-dietoxipropano, 2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dietoxipropano, 2-cumil-1,3-dietoxipropano, 2-(2-feniletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-t-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-n-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-n-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-n-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis (p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibencil-1,3-dietoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dibutoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-(3,7-dimetil)octil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-heptil-2-n-pentil-1,3-dimetoxipropano, 1,3-dimetoxi-2,2,4-trimetilpentano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. En determinadas realizaciones, uno de los grupos alcoxi en los compuestos de 1,3-diéter anteriormente mencionados puede estar sustituido con un grupo hidroxilo (OH).
- En determinadas realizaciones, el modificador de donante de electrones es un compuesto de 1,3-diol diéster. Ejemplos no limitantes de compuestos de diéster 1,3-diol adecuados incluyen dibenzoato de 2-n-propil-1,3-propilenglicol, dibenzoato de 2-n-butil-1,3-propilenglicol, dibenzoato de 1-fenil-1,3-propilenglicol, dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propilenglicol, dibenzoato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol, dibenzoato de 2-etil-1,3-di(terc-butil)-1,3-propilenglicol, dibenzoato 2-n-butil-2-etil-1,3-propilenglicol, dibenzoato de 2,2-dietil-1,3-propilenglicol, dibenzoato de 2-dimetoximetil-1,3-propilenglicol, dibenzoato de 2-metil-2-n-propil-1,3-propilenglicol, dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol, di(p-clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol, di(m-clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol, di(p-metoxibenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol, di(p-metilbenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol, benzoato de 2,2-diisobutil-1,3-propilenglicol, di(4-n-butilbenzoato) de 1,3-diisopropil-1,3-propilenglicol, dibenzoato de 2-etil-2-metil-1,3-propilenglicol, di(p-clorobenzoato) de 2,3,3-trimetil-1,3-butilenglicol, dibenzoato de 2-metil-1-fenil-1,3-butilenglicol, dibenzoato de 2,3-diisopropil-1,3-butilenglicol, dibenzoato de 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butilenglicol, dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-propil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-butil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol, di(p-clorobenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol, di(p-metilbenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol, di (p-metilbenzoato) de 2-n-butil-1,3-pentanodiol, di(p-terc-butilbenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-n-butil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-alil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-n-propil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-n-butil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-butil-3-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 2-etil-1,3-hexanodiol, dibenzoato de 2-n-propil-1,3-hexanodiol, dibenzoato de 2-n-butil-1,3-hexanodiol, dibenzoato de 4-etil-1,3-hexanodiol, dibenzoato de 4-metil-1,3-hexanodiol, dibenzoato de 3-metil-1,3-hexanodiol, dibenzoato de 3-etil-1,3-hexanodiol, dibenzoato de 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-hexanodiol, dibenzoato de 2-metil-hepta-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3-metil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 4-metil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 5-metil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 6-metil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 3-etil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 4-etil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 5-etil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 6-etil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 3-n-propil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 4-n-propil-hepta-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 5-n-propil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 6-n-propil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 3-n-butil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 4-n-butil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 5-n-butil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 6-n-butil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 3,5-dimetil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 3,5-di-n-butil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-dimetil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-dietil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-di-n-propil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-di-n-butil-hepta-6-en-2,4-diol, dibenzoato de 3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 5-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 6-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-etil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 5-etil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-n-butil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2,3-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2,4-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2,5-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3,3-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 6,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3,4-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3,5-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4,5-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 6,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-etil-2-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-etil-2-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 5-etil-2-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-etil-3-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-etil-3-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 5-etil-3-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-etil-4-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-etil-4-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 5-etil-4-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2-metil-3-n-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2-metil-4-n-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2-metil-5-n-propil-

3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-metil-3-n-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-metil-4-n-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-metil-5-n-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-metil-3-metil-3-n-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-metil-4-n-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-metil-5-n-propil-3,5-heptanodiol, di(p-clorobenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol, di(m-metilbenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol, dibenzoato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol, dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-metil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 4-etil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 4-n-propil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 5-n-propil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 4-n-butil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 4,4-di etil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 4,4-di-n-propil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 4-etil-4-metil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 3-fenil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 3-etil-2-metil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 4-etil-2-metil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 5-etil-2-metil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 6-etil-2-metil-3,5-octanodiol, dibenzoato de 5-metil-4,6-nonanodiol, dibenzoato de 5-etil-4,6-nonanodiol, dibenzoato de 5-n-propil-4,6-nonanodiol, dibenzoato de 5-n-butil-4,6-nonanodiol, dibenzoato de 5,5-dimetil-4,6-nonanodiol, dibenzoato de 5,5-di-etil-4,6-nonanodiol, dibenzoato de 5,5-di-n-propil-4,6-nonanodiol, dibenzoato de 5,5-di-n-butil-4,6-nonanodiol, dibenzoato de 4-etil-5-metil-4,6-nonanodiol, dibenzoato de 5-fenil-4,6-nonanodiol, dibenzoato de 4,6-nonanodiol, 1,1-bis (benzoiloximetil)-3-ciclohexeno, 9,9-bis (benzoiloximetil)fluoreno, 9,9-bis((m-metoxibenzoiloxi)metil)fluoreno, 9,9-bis((p-clorobenzoiloxi)metil)fluoreno, tetraquis (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol (Irganox 1010), tetrabenzoato de pentaeritritol y tribenzoato de 1,2,3-propanotriol.

En determinadas realizaciones, el modificador de donante de electrones es un compuesto de alcoxisilano que contiene al menos 2 grupos alcoxi. Ejemplos no limitantes de compuestos de alcoxisilano adecuados incluyen dicitropentildimetoxisilano, di-terc-butildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, methylcyclohexyldietoxysilano, di-n-butildimetoxisilano, etilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, di-n-propildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, diisobutildietoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltri-etoxisilano, etiltri-etoxisilano, tetrametoxisilano y tetraetoxisilano.

Después del tratamiento de un procatalizador de partida con un modificador de donante de electrones para formar una composición de procatalizador, se puede formar un catalizador final mediante combinación de la composición de procatalizador con un cocatalizador que consiste en al menos un compuesto organometálico como un alquilo o haloalquilo de aluminio, un haluro de alquilaluminio, un reactivo de Grignard, un hidruro de aluminio y metal alcalino, un borohidruro de metal alcalino, un hidruro de metal alcalino, un hidruro de metal alcalinotérreo o similares. La formación del catalizador final a partir de la reacción de la composición de procatalizador y el cocatalizador organometálico se puede llevar a cabo in situ, o justo antes de entrar en el reactor de polimerización. Por tanto, la combinación del cocatalizador y la composición de procatalizador se puede producir en una amplia variedad de condiciones. Tales condiciones pueden incluir, por ejemplo, el contacto bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas dentro del intervalo de 0 °C a 300 °C, preferentemente de 15 °C a 250 °C. En la preparación del producto de reacción de catalizador, no es necesario separar los componentes solubles en hidrocarburo a partir de los componentes insolubles en hidrocarburo. El tiempo de contacto entre la composición de procatalizador y el cocatalizador puede variar de manera deseable, por ejemplo, de 0 a 240 segundos, o más de 5 segundos, preferentemente de 5 a 120 segundos. Se pueden emplear varias combinaciones de estas condiciones.

En al menos un aspecto de la presente divulgación, el proceso para preparar las composiciones de procatalizador es un proceso en un solo recipiente sin separación ni purificación de ningún componente. En particular, el disolvente usado como diluyente para el soporte de haluro de magnesio permanece como parte de la suspensión de la composición final de procatalizador. Se cree que los componentes de catalizador en el soporte de haluro de magnesio, tales como $TiCl_4$ y haluros de alquilaluminio, pueden entrar en la fase de disolvente de hidrocarburo y finalmente establecer un equilibrio. La separación del material soluble del insoluble puede provocar un cambio en la composición del procatalizador y, por tanto, dar lugar a una diferencia en el rendimiento del catalizador. Además, tal separación puede incrementar el coste de fabricación.

En determinadas realizaciones de la presente divulgación, el modificador de donante de electrones que tiene la fórmula (I) se añade al procatalizador de partida antes de la activación por medio del cocatalizador. En realizaciones adicionales de la presente divulgación, el modificador de donante de electrones que tiene la fórmula (I) se añade al procatalizador de partida durante la activación por medio del cocatalizador. En realizaciones adicionales de la presente divulgación, el modificador de donante de electrones que tiene la fórmula (I) se añade al procatalizador de partida después de la activación por el cocatalizador.

En ciertas realizaciones, el proceso en un solo recipiente para preparar una composición de procatalizador comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar un compuesto de organomagnesio soluble en hidrocarburo o un complejo del mismo en un disolvente de hidrocarburo con un haluro metálico o no metálico activo para formar un soporte de haluro de magnesio;

(b) poner en contacto el soporte de haluro de magnesio y un compuesto que contiene al menos titanio para formar un compuesto de titanio sobre soporte; y

(c) poner en contacto el compuesto de titanio sobre soporte con un modificador de donante de electrones que tiene la fórmula (I) como se ha descrito con anterioridad.

En algunas realizaciones, la etapa (c) del proceso de un solo recipiente de la presente divulgación incluye la adición del modificador de donante de electrones al compuesto de titanio sobre soporte en una relación molar de donante/titanio de 0,01 a 100. En ciertas realizaciones, etapa (c) incluye la adición del modificador de donante de electrones al compuesto de titanio sobre soporte en una relación molar donante/titanio de 0,1 a 10 y curñado durante al menos 1 minuto. En algunas realizaciones, las etapas (a) a (c) se llevan a cabo a una temperatura de reacción de -50 °C a 100 °C. En determinadas realizaciones, las etapas (a) a (c) se llevan a cabo a una temperatura de reacción de 10 °C a 50 °C. En algunas realizaciones, el disolvente de hidrocarburo de la etapa (a) también está presente en las etapas (b) y (c).

Polimerización usando composiciones de procatalizador

Una vez que se han preparado las composiciones de procatalizador de la presente divulgación, son adecuadas para su uso en polimerizaciones de olefinas. En realizaciones particulares, estas son polimerizaciones en disolución (en las que la temperatura es suficientemente elevada para disolver el polímero en el vehículo), o similares, para preparar polímeros de polietileno (PE). Los polímeros de PE preparados pueden incluir polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad de alta resistencia a la fusión (HMS-HDPE) o combinaciones de los mismos. En general, esto se puede llevar a cabo generalmente en un medio de reacción, tal como una isoparafina u otros diluyentes de hidrocarburo alifático, mediante contacto de la olefina, o combinación de olefinas, con el medio de reacción en presencia de la composición de procatalizador y el cocatalizador. Las condiciones pueden ser las adecuadas para polimerizaciones en disolución.

Los polímeros de la presente invención pueden ser homopolímeros de alfa-olefina C2-C20, tales como etileno, propileno o 4-metil-1-penteno, o pueden ser interpolímeros de etileno o propileno con al menos una o más alfa-olefinas y/o monómeros acetilénicamente insaturados C2-C20 y/o diolefinas C4-C18. También pueden ser interpolímeros de etileno con al menos una de las alfa-olefinas C3-C20, diolefinas y/o monómeros acetilénicamente insaturados anteriores en combinación con otros monómeros insaturados. Los expertos en la técnica comprenderán que los monómeros seleccionados, de manera deseable, son los que no destruyen los catalizadores Ziegler-Natta convencionales. Por ejemplo, en una realización, se puede polimerizar etileno o una mezcla de etileno y de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 20 por ciento en peso (% en peso), por ejemplo, de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 15 % en peso, o como alternativa, de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 % en peso; o como alternativa, de un 0,1 a aproximadamente un 5 por ciento en peso de 1-hexeno, 1-octeno o una α -olefina superior similar, basado en el monómero total en el copolímero final, de manera satisfactoria usando el proceso de la presente divulgación.

En el proceso de polimerización que emplea el producto de reacción catalítico anteriormente mencionado, la polimerización se lleva a cabo añadiendo una cantidad catalítica de la composición de procatalizador a un reactor de polimerización que contiene los monómeros de α -olefina seleccionados. El reactor de polimerización se mantiene a temperaturas dentro del intervalo de 150 °C a 300 °C, preferentemente a temperaturas de polimerización en disolución, por ejemplo, de 150 °C a 250 °C, durante un tiempo de residencia, en ciertas realizaciones no limitantes, que varían de 5 minutos a 8 horas. Alternativamente, se pueden emplear tiempos de residencia más largos o más cortos. Generalmente, resulta deseable llevar a cabo la polimerización en ausencia de humedad y oxígeno y en presencia de una cantidad catalítica de producto de reacción catalítica que está típicamente dentro del intervalo de 0,0001 a aproximadamente 0,01 miligramos-átomos de metal de transición por litro de diluyente. Se entiende, sin embargo, que la concentración de catalizador más ventajosa depende de las condiciones de polimerización tales como temperatura, presión, disolvente y presencia de venenos de catalizador y que el intervalo anterior se proporciona únicamente con fines ilustrativos de una realización particular pero no limitante. Por ejemplo, las presiones pueden ser de 150 psi (1,03 MPa) a 3.000 psi (20,7 MPa). Sin embargo, la polimerización dentro del alcance de la presente divulgación puede tener lugar a presiones desde presión atmosférica hasta presiones determinadas por las capacidades del equipo de polimerización.

Generalmente, en el proceso de polimerización, se emplea un vehículo que puede ser un diluyente o disolvente orgánico inerte o un exceso de monómero. En general, resulta deseable tener precaución para evitar la sobresaturación del disolvente con el polímero. Si dicha saturación se produce antes de que el catalizador se agote, es posible que no se obtenga la eficacia total del catalizador. En realizaciones particulares, puede ser preferible que la cantidad de polímero del vehículo no exceda de un 30 por ciento, basado en el peso total de la mezcla de reacción. También puede ser muy deseable agitar los componentes de polimerización para lograr niveles deseables de control de temperatura y mejorar la uniformidad de la polimerización en toda la zona de polimerización. Por ejemplo, en el caso de reacciones relativamente más rápidas con catalizadores relativamente activos, se pueden proporcionar medios para calentar a reflujo el monómero y el diluyente, si se incluye diluyente, eliminando así parte del calor de reacción. En cualquier caso, se deberían proporcionar medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización. Por tanto, la polimerización se puede llevar a cabo por lotes o de forma continua, tal como, por ejemplo, haciendo pasar la mezcla de reacción a través de un tubo de reacción alargado que está en contacto externo con un medio de enfriamiento adecuado, para mantener la temperatura de reacción deseada, o haciendo pasar la mezcla de reacción a través de un reactor de rebose de equilibrio o conjunto de los mismos.

Se puede emplear cualquier reacción de (co)polimerización de etileno convencional para producir la composición de

polietileno de la invención. Tales reacciones de (co)polimerización de etileno convencionales incluyen, sin limitación, un proceso de polimerización en fase de suspensión, proceso de polimerización en fase de disolución y combinaciones de los mismos, usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, reactores por lotes en paralelo, series, y/o cualquier combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, el reactor de polimerización puede comprender dos o más reactores en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones, el reactor de polimerización es un reactor.

La polimerización se lleva a cabo de manera deseable como una polimerización continua, preferentemente una polimerización en disolución continua, en la que los componentes de catalizador, los monómeros y opcionalmente el disolvente, los adyuvantes, los agentes de neutralización y los coadyuvantes de polimerización se suministran de forma continua a la zona de reacción y el producto polimérico se elimina de forma continua a partir de la misma. Dentro del alcance del término "continuo" y la expresión "de forma continua" como se usan en el presente contexto están los procesos en los que hay adiciones intermitentes de reaccionantes y eliminación de productos en intervalos pequeños regulares o irregulares, de modo que, con el tiempo, el proceso global sea sustancialmente continuo. Se pueden emplear condiciones de reacción tanto homogéneas como de tipo flujo pistón.

Sin limitar en modo alguno el alcance de la invención, un medio para llevar a cabo dicho proceso de polimerización es el siguiente. En un reactor de tanque agitado, los monómeros objeto de polimerización se introducen de forma continua junto con cualquier disolvente o diluyente. El reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente por monómeros junto con cualquier disolvente o diluyente y polímero disuelto. Los disolventes preferidos incluyen hidrocarburos C₄₋₁₀ o mezclas de los mismos, especialmente alcanos tales como hexano o mezclas de alcanos, así como uno o más de los monómeros empleados en la polimerización.

Los catalizadores junto con el cocatalizador se introducen de forma continua o intermitente en la fase líquida del reactor o en cualquier parte reciclada de la misma. La temperatura y presión del reactor se pueden controlar ajustando la relación de disolvente/monómero, la velocidad de adición del catalizador, así como mediante serpentines de enfriamiento o calentamiento, camisas o ambos. La duración de la reacción está controlada por la velocidad de adición del catalizador. El contenido de etileno del producto polimérico viene determinado por la relación de etileno con respecto a comonómero en el reactor, que se controla manipulando las velocidades de alimentación respectivas de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico se controla, opcionalmente, controlando otras variables de polimerización tales como la temperatura, la concentración de monómero o la velocidad de alimentación de hidrógeno, como es bien conocido en la técnica. Al salir del reactor, el efluente se pone en contacto con un agente destructor del catalizador, tal como agua, vapor o alcohol. La disolución de polímero se calienta opcionalmente y el producto polimérico se recupera evaporando los monómeros gaseosos, así como el disolvente o diluyente residual a presión reducida y, si es necesario, llevando a cabo una desvolatilización adicional en un equipo tal como una extrusora de desvolatilización. En un proceso continuo, el tiempo medio de residencia del catalizador y el polímero en el reactor es generalmente de 1 minuto a 8 horas, y preferentemente de 5 minutos a 6 horas.

Alternativamente, la polimerización anterior se puede llevar a cabo en un reactor de bucle continuo con o sin un gradiente de monómero o catalizador establecido entre diferentes regiones del mismo, opcionalmente acompañado por la adición separada de catalizadores y operando en condiciones de polimerización en disolución adiabáticas o no adiabáticas o combinaciones de las condiciones de reactor anteriores. Ejemplos de reactores de bucle adecuados y una variedad de condiciones operativas adecuadas para su uso con los mismos se encuentran en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.977.251, 6.319.989 y 6.683.149.

El polímero resultante se puede tamizar en estado fundido de forma adicional. Posteriormente al proceso de fusión en la extrusora, la composición fundida se hace pasar a través de una o más tamices activos, colocados en series, teniendo cada tamiz activo un tamaño de retención micrónico de aproximadamente 2 µm a aproximadamente 400 µm (de 2 a 400 X 10⁻⁶ m), y preferentemente de aproximadamente 2 µm a aproximadamente 300 µm (de 2 a 300 X 10⁻⁶ m), y lo más preferentemente de aproximadamente 2 µm a aproximadamente 70 µm (de 2 a 70 X 10⁻⁶ m), con un flujo másico aproximadamente 5 a aproximadamente 100 libras/hora/pulgada² (de 1,0 a 20 kg/s/m²). Dicho tamizado adicional en estado fundido se describe en la patente de Estados Unidos N.º 6.485.662, que se incorpora como referencia en el presente documento en la medida en que divulga el tamizado en estado fundido.

El hidrógeno se emplea a menudo en la práctica de la presente divulgación, con el fin de controlar el peso molecular del polímero resultante. Para el propósito de la presente divulgación, resulta beneficioso emplear hidrógeno en la mezcla de polimerización en concentraciones que varían preferentemente de 0,001 a 1 mol por mol de monómero. Las mayores cantidades de hidrógeno dentro de este intervalo pueden resultar útiles para producir un polímero de peso molecular generalmente más bajo. En general, los expertos en la técnica saben que se puede añadir hidrógeno al recipiente de polimerización con una corriente de monómero o por separado, antes, durante o después de la adición del monómero al recipiente de polimerización. Sin embargo, en realizaciones preferidas es muy deseable asegurar que el hidrógeno se añada antes o durante la adición del catalizador, cuya actividad catalítica está dentro del intervalo de 20.000 a 3 millones de gramos de polímero por gramo de Ti, tal como, para ejemplo, de 60.000 a 2 millones de gramos de polímero por gramo de Ti.

Composición polimérica

- 5 Las composiciones poliméricas resultantes de la presente divulgación, basadas en los procesos de polimerización descritos anteriormente, pueden tener una densidad de polímero dentro del intervalo de 0,900 a 0,960 g/cc (por ejemplo, de 0,910 a 0,950 g/cc y/o de 0,910 a 0,945 g/cc). En determinadas realizaciones, las composiciones poliméricas resultantes comprenden una densidad de polímero que es al menos 0,003 g/cc más alta que una composición polimérica preparada mediante el proceso de un solo recipiente de la presente divulgación sin la etapa (c) (es decir, sin el contacto del procatalizador de titanio sobre soporte con un modificador de donante de electrones que tiene la fórmula (I)).
- 10 Las composiciones poliméricas resultantes de la presente divulgación pueden tener un contenido de fracción de alta densidad (HDF) en la separación por elución y cristalización (CEF) superior a un 15 por ciento en peso (por ejemplo, superior a un 20 por ciento en peso y/o superior a un 25 por ciento en peso). En determinadas realizaciones, las composiciones poliméricas resultantes tienen un contenido de HDF en CEF de al menos un 10 por ciento en peso más elevado que una composición polimérica preparada mediante el proceso de un solo recipiente de la presente divulgación sin la etapa (c) (es decir, sin poner en contacto el procatalizador de titanio sobre soporte con un modificador de donante de electrones que tiene la fórmula (I)).
- 15 Las composiciones poliméricas resultantes de la presente divulgación pueden tener una temperatura máxima de HDF (Tp3) igual o mayor que 98,0 °C (por ejemplo, igual o mayor que 98,5 °C, igual o mayor que 99,00 °C, igual o mayor que 99,25 °C y/o igual o mayor que 99,5 °C). En determinadas realizaciones, las composiciones poliméricas resultantes tienen una temperatura máxima de HDF (Tp3) al menos 0,5 °C más alta que una composición polimérica preparada mediante el proceso de un solo recipiente de la presente divulgación sin la etapa (c) (es decir, sin poner en contacto el procatalizador de titanio sobre soporte con un modificador de donante de electrones que tiene la fórmula (I)).
- 20 Las composiciones poliméricas resultantes pueden tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) (medida según el método GPC convencional) dentro del intervalo de 2,0 a 6,0, (por ejemplo, de 2,5 a 5 y/o de 2,5 a 4,75).
- 25 Las composiciones poliméricas resultantes de la presente divulgación pueden tener un índice de fusión (I_2) dentro del intervalo de 0,1 a 50 g/10 minutos (por ejemplo, de 0,5 a 25 g/10 minutos y/o de 0,5 a 10 g/10 minutos). En determinadas realizaciones, las composiciones poliméricas resultantes tienen una relación de flujo de fusión (I_1/I_2) dentro del intervalo de 6 a 12.
- 30 Las composiciones poliméricas resultantes de la presente divulgación pueden tener un peso molecular (M_w) dentro del intervalo de 50.000 a 300.000 dalton.
- Las composiciones poliméricas resultantes de la presente divulgación pueden tener una resistencia en estado fundido de 1,0 a 6,0 cN (por ejemplo, de 2,0 a 5,0 cN y/o de 3,0 a 4,5 cN).
- 35 Las composiciones poliméricas resultantes de la presente divulgación pueden tener una relación de viscosidad de 1,0 a 8,0 (por ejemplo, de 2,0 a 7,5 y/o de 3,0 a 7,0).
- Las composiciones poliméricas resultantes pueden contener de 0,1 a 300 ppm de un compuesto que tiene la fórmula (I) descrita con anterioridad. Además, las composiciones poliméricas resultantes pueden tener un valor más elevado de temperatura máxima de fusión (T_m) superior a 120 °C y un calor de fusión superior a 140 J/g. Además, las composiciones poliméricas resultantes pueden tener un porcentaje de cristalinidad superior a un 45 por ciento en peso.
- 40 Las composiciones poliméricas resultantes pueden comprender además componentes adicionales tales como otros polímeros y/o aditivos. Dichos aditivos incluyen, sin limitación, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesado, estabilizadores UV y combinaciones de los mismos. La composición polimérica resultante puede contener cualquier cantidad de aditivos. Las composiciones poliméricas resultantes pueden comprender de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 10 por ciento del peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso de la composición polimérica resultante que incluye tales aditivos. Se pueden usar antioxidantes, tales como Irgafos™ 168 e Irganox™ 1010, para proteger la composición polimérica resultante de la degradación térmica y/o oxidativa. Irganox™ 1010 es tetraquis (metileno(3,5-di-terc-butil-4hidroxihidrocinnamato) disponible de BASF. Irgafos™ 168 es fosfito de tris(2,4 di-terc-butilfenilo) disponible de BASF.
- 45 Los polímeros resultantes producidos de este modo pueden incluir una amplia variedad de productos que incluyen, entre otros, polietilenos de alta densidad (HDPE), plastómeros, polietilenos de densidad media (MDPE), polipropileno y copolímeros de polipropileno. Las operaciones de formación útiles para los polímeros pueden incluir, sin limitación, extrusión y coextrusión de películas, láminas, tubos y fibras, así como también se pueden obtener por medio de moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo rotativo. Las películas incluyen películas sopladas o moldeadas formadas por coextrusión o laminado, útiles como películas retráctiles, películas adhesivas, películas estirables, películas de sellado, películas orientadas, envasado de para bocadillos, bolsas resistentes, bolsas para comestibles, envases para alimentos horneados y congelados, envases médicos, revestimientos industriales, aplicaciones de películas agrícolas y membranas, por ejemplo, en aplicaciones de contacto con alimentos y sin contacto con alimentos. Las fibras incluyen operaciones de hilado en masa fundida, hilado en disolución y soplado en masa fundida para su uso en forma tejida y
- 50
- 55

no tejida en la fabricación de filtros, materiales textiles para pañales, prendas de ropa médicas y geotextiles. Los artículos sometidos a extrusión incluyen tubos médicos, revestimientos de cables y alambres, geomembranas y revestimientos para estanques. Los artículos moldeados incluyen construcciones de una o varias capas en forma de botellas, tanques, artículos huecos de gran tamaño, recipientes rígidos para alimentos y juguetes.

5 Ejemplos

Métodos de ensayo

Las muestras para las mediciones de densidad se prepararon de acuerdo con ASTM D 4703-10 Anexo A1 Procedimiento C. Se colocaron aproximadamente 7 g de muestra en un molde de "2" x 2 "x 135 mil de espesor (5,1 cm x 5,1 cm x 3,43 mm de espesor)", y este se prensó a 374 °F (190 °C) durante seis minutos a 3000 lb_F (13,3 kN). Luego, la presión se incrementó a 30.000 lb_F (133,4 kN) durante cuatro minutos. Esto fue seguido de enfriamiento a 15 °C por minuto, a 30,000 lb_F (133,4 kN) a aproximadamente una temperatura de 40 °C. La muestra de polímero de "2" x 2 "x 135 mil (5,1 cm x 5,1 cm x 3,43 mm de espesor)" (placa) se retiró del molde y se cortaron tres muestras de la placa con una troqueladora de ½ "x 1" (1,27 cm). Las mediciones de densidad se realizaron en una hora después de prensar la muestra, utilizando ASTM D792-08, Método B. La densidad se presentó como promedio de tres mediciones.

El índice de fusión (MI), o I2, se midió de acuerdo con ASTM D 1238-10, Condición 190 °C/2,16 kg, Procedimiento B, y se presentó en gramos eluidos cada 10 minutos (g/10 min). I10 se midió de acuerdo con ASTM D 1238-10, Condición 190 °C/10 kg, Procedimiento B, y se presentó en gramos eluidos cada 10 minutos (g/10 min).

Para los ensayos de espectroscopía mecánica dinámica (DMS), las resinas se moldearon por compresión en placas circulares de "3 mm de espesor x 1 pulgada (2,54 cm)" a 350 °F, durante 6.5 minutos, por debajo de 20,000 lb_F (88,9 kN) en aire. A continuación, se sacó la muestra de la prensa y se colocó sobre la encimera para que se enfriara. Se realizó un barrido de frecuencia a temperatura constante, usando un "Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (ARES)" de TA Instruments, equipado con placas paralelas de 25 mm (diámetro), bajo purga de nitrógeno. La muestra se colocó sobre la placa y se dejó fundir durante cinco minutos a 190 °C. A continuación, se cerraron las placas hasta un espacio de 2 mm, se recortó la muestra (se retiró la muestra extra que sobresale más allá de la circunferencia de la placa de "25 mm de diámetro"), y luego se inició el ensayo. El método tenía incorporado un retardo adicional de cinco minutos, para permitir el equilibrio de temperatura. Los experimentos se realizaron a 190 °C, en un rango de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de deformación fue constante a un 10 %. Se midieron la viscosidad compleja η^* , tan (δ) o tan delta, la viscosidad a 0,1 rad/s (V0.1), la viscosidad a 100 rad/s (V100) y la relación de viscosidad (V0.1/V100).

Las mediciones de la resistencia en masa fundida se realizaron en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), acoplado a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. La muestra fundida (aproximadamente de 25 a 30 gramos) se alimentó con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) de 30 mm de longitud, un diámetro de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Después de equilibrar las muestras a 190 °C durante 10 minutos, el pistón se hizo funcionar a una velocidad constante del pistón de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo normalizada fue 190 °C. La muestra se extrajo uniaxialmente a un conjunto de rodillos de aceleración, ubicados 100 mm por debajo de la matriz, con una aceleración de 2,4 mm/s². La fuerza de tracción se registró en función de la velocidad de captación de los rodillos de presión. Se utilizaron las siguientes condiciones en las mediciones de resistencia en masa fundida: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del recipiente = 12 mm. La resistencia en masa fundida se expresa como la fuerza de meseta (cN) antes de que se rompa la hebra.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se puede utilizar para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperaturas. Por ejemplo, se usa el TA Instruments Q2000 DSC, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un dispositivo automatizado de toma de muestra, para llevar a cabo este análisis. Durante el ensayo, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se prensa en estado fundido para dar lugar a una película delgada a aproximadamente 190 °C; a continuación, la muestra fundida se enfría al aire a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). La muestra de película se formó presionando una muestra de "0,5 a 0,9 gramos" a 190 °C a 20.000 lb_F (88,9 kN) y 10 segundos, para formar una película de "0,1 a 0,2 mil de espesor (de 0,0025 a 0,0051 mm)". Se extrajo una muestra de ensayo de 3-10 mg, de seis mm de diámetro de polímero enfriado, se pesó, se colocó en una cazoleta de aluminio (aproximadamente 50 mg) y se cerró con tapa. Luego se llevó a cabo un análisis para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determinó aumentando la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un flujo de calor frente a un perfil de temperatura. Primero, la muestra se calentó rápidamente a 180 °C y se mantuvo isotérmica durante cinco minutos para eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfrió a -40 °C, a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto, y se mantuvo isotérmica a -40 °C durante cinco minutos. A continuación, la muestra se calentó a 150 °C (esta es la rampa de "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analizó estableciendo puntos finales de la línea base desde el comienzo de la cristalización a -20 °C. La curva de calentamiento se analizó estableciendo puntos finales de la línea de base desde -20 °C hasta el final de

la fusión. Los valores determinados fueron la temperatura máxima de fusión (T_m), la temperatura máxima de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f) (en julios por gramo) y el % de cristalinidad calculado para muestras de polímero basadas en etileno utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ de Cristalinidad} = ((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100$$

- 5 El calor de fusión y las temperaturas máximas de fusión se presentan en la curva de segundo calentamiento. Las temperaturas máximas de cristalización se determinan a partir de la curva de enfriamiento.

10 Para la cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), el sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo GPC de alta temperatura PolymerChar GPC-IR (Valencia, España) equipado con un detector IR5 interno. El compartimento de horno del dispositivo automatizado de toma de muestra se ajustó a 160° Celsius y el compartimento de columna se ajustó a 150° Celsius. Las columnas utilizadas fueron 3 columnas de lecho mixto lineal Agilent "Mixed B" de 30 cm y 10 micrómetros y una precolumna de 10 μm . El disolvente cromatográfico utilizado fue 1,2,4 triclorobenceno y contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). La fuente de disolvente fue rociada con nitrógeno. El volumen de inyección utilizado fue de 200 microlitros y el caudal fue de 1,0 mililitro/minuto.

15 La calibración del conjunto de columnas GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular con pesos moleculares que variaban de 580 a 8.400.000 y se dispusieron en 6 mezclas de "cóctel" con al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron de Agilent Technologies. Los patrones de poliestireno se prepararon a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000, y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 grados Celsius con agitación suave durante 30 minutos. Los pesos moleculares de los picos estándar de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 1 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ec1})$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0.

25 Se utilizó un polinomio de quinto orden para ajustar los respectivos puntos de calibración de polietileno equivalentes. Se hizo un pequeño ajuste a Poliestireno (de aproximadamente 0,415 a 0,44) para corregir la resolución de la columna y los efectos de ensanchamiento de banda de modo que el NIST NBS 1475 normalizado se obtiene a 52.000 g/mol de M_w .

30 El recuento total de placas del conjunto de columnas GPC se realizó con Eicosano (preparado a 0,04 g en 50 mililitros de TCB y disuelto durante 20 minutos con agitación suave). El recuento de placas (Ecuación 2) y la simetría (Ecuación 3) se midieron en una inyección de 200 microlitros según las siguientes ecuaciones:

$$\text{Recuento de placa} = 5,54 * \left(\frac{RV_{\text{Pico max}}}{\text{Altura max a } 1/2 \text{ altura}} \right)^2 \quad (\text{Ec2})$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros, la *anchura de pico* está en mililitros, el *pico máximo* es la altura máxima del pico, y $1/2 \text{ altura}$ es la mitad de la altura del pico máximo.

$$\text{Simetría} = \frac{(RV_{\text{Pico max}} - RV_{\text{un décimo altura}}) - (RV_{\text{un décimo altura}} - RV_{\text{Pico Trasero}})}{(RV_{\text{Pico max}} - RV_{\text{Pico Delantero}}) - (RV_{\text{Pico Delantero}} - RV_{\text{un décimo altura}})} \quad (\text{Ec3})$$

35 dónde RV es el volumen de retención en mililitros y la *anchura de pico* está en mililitros, el *pico máximo* es la posición máxima del pico, *un décimo de altura* es 1/10 de la altura del pico máximo, *pico trasero* se refiere a la cola del pico en volúmenes de retención posteriores al pico máximo, y *pico delantero* se refiere al pico delantero en volúmenes de retención anteriores al pico máximo. El recuento de placa para el sistema cromatográfico debe ser superior a 24.000 y la simetría debe estar entre 0,98 y 1,22.

40 Las muestras se prepararon de manera semiautomática con el software PolymerChar "Instrument Control", en el que el peso deseado de las muestras fue de 2 mg/ml, y el disolvente (que contenía 200 ppm de BHT) se añadió a un vial con tampón pre-purgado con nitrógeno, a través del dispositivo automatizado de toma de muestra de alta temperatura PolymerChar. Las muestras se disolvieron durante 2 horas a 160° Celsius con agitación a "baja velocidad".

45 Los cálculos de M_n , M_w y M_z se basaron en los resultados de GPC utilizando el detector IR5 interno (canal de medición) del cromatógrafo PolymerChar GPC-IR de acuerdo con las Ecuaciones 4-6, utilizando el software PolymerChar GPCOne™, el cromatograma IR con corrección de línea base en cada punto de recogida de datos igualmente espaciado (i), y el peso molecular equivalente de polietileno obtenido a partir de la curva de calibración estándar estrecha para el punto (i) de la Ecuación 1.

$$M_n = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{\text{polietileno } i}} \right)} \quad (\text{Ec4})$$

$$M_w = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno } i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{Ec5})$$

$$M_z = \frac{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno } i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{\text{polietileno } i})} \quad (\text{Ec6})$$

Con el fin de evaluar las desviaciones a lo largo del tiempo, se introdujo un marcador de caudal (decano) en cada muestra por medio de una microbomba controlada con el sistema PolymerChar GPC-IR. Este marcador de caudal se utilizó para corregir linealmente el caudal de cada muestra mediante la alineación del pico de decano respectivo dentro de la muestra con el del pico de decano dentro de la calibración de patrones estrecha. Se supone entonces que cualquier cambio en el tiempo del pico de marcador de decano está relacionado con un cambio lineal tanto de caudal como de pendiente cromatográfica. Para facilitar la mayor precisión de una medición de RV del pico del marcador de flujo, se utiliza una rutina de ajuste de mínimos cuadrados para ajustar el pico del cromatograma de concentración del marcador de flujo a una ecuación cuadrática. La primera derivada de la ecuación cuadrática se usa a continuación para resolver la verdadera posición del pico. Después de calibrar el sistema basándose en un pico marcador de flujo, se calcula el caudal efectivo (como medición de la pendiente de calibración) según la Ecuación 7. El procesado del pico marcador de flujo se realizó mediante el software PolymerChar GPCOne™.

$$Caudal_{\text{efectivo}} = Caudal_{\text{nominal}} \times \frac{\text{Marcador Flujo Calibración}}{\text{Marcador Flujo Observado}} \quad (\text{Ec7})$$

La tecnología de separación por elución y cristalización (CEF) se lleva a cabo de acuerdo con Monrabal y col., Macromol. Symp. 257, 71 a 79 (2007). El instrumento CEF está equipado con un detector IR-4 o IR-5 (como el comercializado en PolymerChar, España) y un detector de dispersión de luz de doble ángulo Modelo 2040 (como el comercializado en Precision Detectors). Se instala una columna de protección de 10 micrómetros de 50 mm x 4,6 mm (como la comercializada en PolymerLabs) antes del detector IR-4 o IR-5 en el horno detector. Se obtienen ortodichlorobenceno (ODCB, 99 % calidad anhidra) y 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) (como el comercializado en Sigma-Aldrich). También se obtiene gel de sílice 40 (tamaño de partícula 0,2-0,5 mm) (como el que se comercializa en EMD Chemicals). El gel de sílice se seca en un horno de vacío a 160 °C durante al menos dos horas antes de su uso. Se burbujea ODCB con nitrógeno seco (N₂) durante una hora antes de su uso. El nitrógeno seco se obtiene haciendo pasar nitrógeno a <90 psig (<0,62 MPa) sobre CaCO₃ y tamices moleculares de 5Å. Se seca ODCB adicionalmente añadiendo cinco gramos de sílice seca a dos litros de ODCB o bombeando a través de una columna o columnas rellenas con sílice seca entre 0,1 ml/min y 1,0 ml/min. Se agregan ochocientos miligramos de BHT a dos litros de ODCB si no se usa gas inerte como N₂ para purgar el vial de muestra. En lo sucesivo, ODCB seco con o sin BHT se denomina "ODCB-m". Se prepara una disolución de muestra, usando el dispositivo automatizado de toma de muestra, disolviendo una muestra de polímero en ODCB-m a 4 mg/ml con agitación a 160 °C durante 2 horas. Se inyectan 300 µl de la disolución de muestra en la columna. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3 °C/min de 110 °C a 30 °C, equilibrio térmico a 30 °C durante 5 minutos (incluido el Tiempo de Elución de la Fracción Soluble que se establece en 2 minutos) y elución a 3 °C/min de 30 °C a 140 °C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos de la señal IR-4 o IR-5 se recogen en un punto de datos/segundo.

La columna CEF está rellena de perlas de vidrio a 125 µm ± 6 % (como las comercializadas con lavado ácido de MO-SCI Specialty Products) con tubos de acero inoxidable de 1/8 de pulgada (0,32 cm) de acuerdo con el documento U.S. 8.372.931. El volumen de líquido interno de la columna CEF está entre 2,1 ml y 2,3 ml. La calibración de temperatura se realiza usando una mezcla de polietileno lineal 1475a de Material de Referencia Normalizado NIST (1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB-m. La calibración consta de cuatro etapas: (1) calcular el volumen de retardo definido como la compensación de temperatura entre la temperatura de elución máxima medida de Eicosano menos 30,00 °C; (2) restar la compensación de temperatura de la temperatura de elución a partir de los datos de temperatura inicial de CEF. Cabe señalar que esta compensación de temperatura es función de las condiciones experimentales, tales como temperatura de elución, caudal de elución, etc.; (3) crear una curva de calibración lineal que transforme la temperatura de elución en un intervalo de 30,00 °C y 140,00 °C de modo que el polietileno lineal NIST 1475a tenga una temperatura máxima de 101,00 °C y eicosano tenga una temperatura máxima de 30,00 °C, (4) para la fracción soluble medida

isotérmicamente a 30 °C, la temperatura de elución se extrapola linealmente usando la tasa de calentamiento de elución de 3 °C/min. Las temperaturas máximas de elución presentadas se obtienen de manera que la curva de calibración de contenido de comonomero observada concuerde con las presentadas en el documento USP 8.372.931.

5 El porcentaje en peso de la fracción de purga (PF; Wt1), componente de copolímero (Wt2) y la fracción de alta densidad (HDF; Wt3) se definen como los picos de polímero en los siguientes 3 intervalos de temperatura: 25 - 34,5, 34,5 - 92 y 92 - 120 °C, respectivamente. Tp2 y Tp3 son las temperaturas máximas de copolímero y HDF en el CEF, respectivamente.

Composiciones de procatalizador

10 Se utilizan los siguientes materiales y procedimientos para la preparación de las composiciones de procatalizador de muestra de la presente divulgación.

15 Soporte de haluro de magnesio: Cada una de las composiciones de procatalizador de muestra de la presente divulgación se prepara comenzando primero con la preparación de un soporte de haluro de magnesio. El soporte de haluro de magnesio se prepara como se muestra a continuación. Se diluye una disolución de n-butiletilmagnesio al 20 % en heptano se diluye hasta 0,20 M usando Isopar E disponible de Exxon. Se añade lentamente HCl a la disolución de n-butiletilmagnesio con agitación a 30 °C hasta que la relación Cl/Mg alcanza 2,04. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en 30±3 °C durante toda la reacción. Se obtiene una suspensión de MgCl₂ sin separar el sólido del líquido.

20 Procatalizadores de partida: Después de la preparación del soporte de haluro de magnesio, se preparan cinco procatalizadores de partida (PCAT-1, PCAT-2, PCAT-3, PCAT-4 y PCAT-5) como "precursores" (es decir, catalizadores de trabajo antes del tratamiento por medio de modificadores de donante de electrones) para las composiciones de procatalizador de muestra de la presente divulgación. Los cinco procatalizadores de partida se preparan como se muestra a continuación:

25 Procatalizador de partida 1 ("PCAT-1"): Se añade lentamente una disolución de dicloruro de etilaluminio (EADC) al 15 % en heptano a la suspensión de MgCl₂ mencionada anteriormente a 30 °C con agitación hasta que la relación EADC/Mg sea de 0,3. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en 30±3 °C durante la adición. Se deja curar la mezcla a 30 °C durante 4 horas. Posteriormente, se añade lentamente una disolución de isopropóxido de titanio (IV) al 51% en heptano a la mezcla a 30 °C con agitación hasta que la relación Ti/Mg alcanza 0,075. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en 30±3 °C durante la adición. Se deja curar la mezcla a 30 °C durante al menos 8 horas. El disolvente Isopar E se utiliza para enjuagar con el fin de garantizar la precisión de la formulación de catalizador. La concentración final de Ti para el catalizador terminado es de 0,12 M.

35 Procatalizador de partida 2 ("PCAT-2"): se añade lentamente a la suspensión de MgCl₂ anteriormente mencionada una disolución de dicloruro de etilaluminio (EADC) en heptano (EADC/MgCl₂ = 12/40). Después de dejar que la mezcla reaccione a temperatura ambiente con agitación durante la noche, una mezcla recién preparada de TiCl₄ y VOCl₃ en Isopar E se introduce lentamente (TiCl₄/VOCl₃/MgCl₂ = 3,5/2,0/40). La mezcla se vuelve a agitar a temperatura ambiente durante la noche.

40 Procatalizador de partida 3 ("PCAT-3"): se añade lentamente a la suspensión de MgCl₂ anteriormente mencionada una disolución de dicloruro de etilaluminio (EADC) en heptano (EADC/MgCl₂ = 12/40). Después de dejar que la mezcla reaccione a temperatura ambiente con agitación durante la noche, se introduce lentamente una mezcla recién preparada de TiCl₄ y VOCl₃ en Isopar E (TiCl₄/VOCl₃/MgCl₂ = 3,5/2,0/40), seguido de de tetraquis (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)circonio, una disolución de (Zr(TMHD)₄) en Isopar E (Zr(TMHD)₄/MgCl₂ = 0,5/40). La mezcla se agita durante la noche.

45 Procatalizador de partida 4 ("PCAT-4"): se añade lentamente a la suspensión de MgCl₂ anteriormente mencionada una disolución de dicloruro de etilaluminio (EADC) en heptano (EADC/MgCl₂ = 16/40). Después de dejar que la mezcla reaccione a temperatura ambiente con agitación durante la noche, se introduce lentamente una mezcla recién preparada de TiCl₄ y VOCl₃ en Isopar E (TiCl₄/VOCl₃/MgCl₂ = 5,0/2,0/40). La mezcla se vuelve a agitar a temperatura ambiente durante la noche.

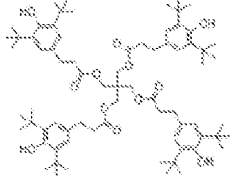
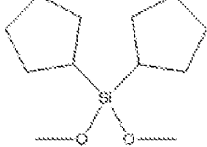
50 Procatalizador de partida 5 ("PCAT-5"): se añade lentamente a la suspensión de MgCl₂ anteriormente mencionada una disolución de dicloruro de etilaluminio (EADC) en heptano (EADC/MgCl₂ = 10/40). Después de dejar que la mezcla reaccione a temperatura ambiente con agitación durante la noche, se introduce lentamente una mezcla recién preparada de TiCl₄ y VOCl₃ en Isopar E (TiCl₄/VOCl₃/MgCl₂ = 1/2/40), seguido de tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)circonio, una disolución de (Zr(TMHD)₄) en Isopar E (Zr(TMHD)₄/MgCl₂ = 0,5/40). La mezcla se agita durante la noche.

55 Cabe señalar que el disolvente Isopar E usado como diluyente para preparar el soporte de haluro de magnesio permanece como parte de la suspensión para cada uno de los procatalizadores de partida terminados. Por consiguiente, cada uno de los procatalizadores de partida se prepara mediante una síntesis en un solo recipiente sin separación ni purificación de ningún componente.

5 Modificadores de donantes de electrones: Para formar las composiciones de procatalizador de muestra de la presente divulgación, se trata cada uno de los cinco procatalizadores de partida con un modificador donante de electrones añadiendo lentamente una disolución de modificador de donante de electrones en Isopar E al procatalizador de partida con agitación a temperatura ambiente. Las mezclas de reacción se dejan curar durante al menos 12 horas antes de su uso. En otras palabras, para formar las composiciones de procatalizador de muestra de la presente divulgación, los modificadores de donante de electrones se añaden directamente a los procatalizadores de partida con la intención de modificar los sitios activos de catalizador existente. Los modificadores de donante de electrones A a K, como se muestra en la Tabla 1, se usan en los ejemplos de la presente divulgación.

Tabla 1

Donante Nº.	Nombre	Estructura
A	4,4-bis (metoximetil) -2,6-dimetil heptano	
B	1,2-dimetoxietano	
C	1,2-dimetoxibenceno	
D	2-isobutil-2- (metoximetil) -4-metilpentan-1-ol	
E	2,2-diisobutilpropano-1,3-diol	
F	1,3-dimetoxi-2,2-dimetilpropano	
G	1,3-dimetoxi-2,2,4-trimetilpentano	
H	2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona	
I	9,9-bis (metoximetil) -9H-fluoreno	

Donante Nº.	Nombre	Estructura
J	Irganox 1010	
K	diciclopentildimetoxisilano	

Se preparan y usan veinticinco composiciones de procatalizador de muestra y se usan en los ejemplos divulgados en el presente documento en base a combinaciones de los cinco procatalizadores de partida con modificadores de donante de electrones A a K. Las formulaciones para estas composiciones de procatalizador de muestra se describen a continuación en la Tabla 2.

5

Tabla 2

Composición de procatalizador	Procatalizador de Partida	MgCl ₂ (mol)	EADC (mol)	Ti (O-i-Pr) ₄ (mol)	TiCl ₄ (mol)	VOCl ₃ (mol)	Zr(TMHD) ₄ (mol)	Modificador de donante de electrones	Modificador de donante de electrones (mol)	Donante/Ti (mol/mol)
PCAT-1-A	PCAT-1	40	12	3	--	--	--	A	3	1
PCAT-1-B	PCAT-1	40	12	3	--	--	--	B	3	1
PCAT-1-C	PCAT-1	40	12	3	--	--	--	C	3	1
PCAT-1-J	PCAT-1	40	12	3	--	--	--	J	3	1
PCAT-1-K	PCAT-1	40	12	3	--	--	--	K	1,5	0,5
PCAT-1-K	PCAT-1	40	12	3	--	--	--	K	3	1
PCAT-1-K	PCAT-1	40	12	3	--	--	--	K	4,5	1,5
PCAT-1-K	PCAT-1	40	12	3	--	--	--	K	6	2
PCAT-1-K	PCAT-1	40	12	3	--	--	--	K	9	3
PCAT-2-A	PCAT-2	40	12	--	3,5	2	--	A	3,5	1
PCAT-2-B	PCAT-2	40	12	--	3,5	2	--	B	3,5	1
PCAT-2-C	PCAT-2	40	12	--	3,5	2	--	C	3,5	1
PCAT-2-D	PCAT-2	40	12	--	3,5	2	--	D	3,5	1
PCAT-2-E	PCAT-2	40	12	--	3,5	2	--	E	3,5	1
PCAT-2-F	PCAT-2	40	12	--	3,5	2	--	F	3,5	1
PCAT-2-G	PCAT-2	40	12	--	3,5	2	--	G	3,5	1
PCAT-2-H	PCAT-2	40	12	--	3,5	2	--	H	3,5	1
PCAT-2-I	PCAT-2	40	12	--	3,5	2	--	I	3,5	1
PCAT-3-A	PCAT-3	40	12	--	3,5	2	0,5	A	3,5	1
PCAT-3-B	PCAT-3	40	12	--	3,5	2	0,5	B	3,5	1
PCAT-3-C	PCAT-3	40	12	--	3,5	2	0,5	C	3,5	1
PCAT-4-A	PCAT-4	40	16	--	5	2	--	A	5	1
PCAT-4-B	PCAT-4	40	16	--	5	2	--	B	5	1

Composición de procatalizador	Procatalizador de Partida	MgCl ₂ (mol)	EADC (mol)	Ti (O-i-Pr) ₄ (mol)	TiCl ₄ (mol)	VOCl ₃ (mol)	Zr(TMHD) ₄ (mol)	Modificador de donante de electrones	Modificador de donante de electrones (mol)	Donante/Ti (mol/mol)
PCAT-4-C	PCAT-4	40	16	--	5	2	--	C	5	1
PCAT-5-C	PCAT-5	40	10	--	1	2	0,5	C	1	1

Polimerización en reactor por lotes

Las primeras 24 muestras de composiciones de procatalizador se evalúan en la polimerización en reactor por lotes.

5 Los procesos convencionales de polimerización en reactor por lotes se realizan en un reactor agitado de un galón (3,8 l), que se carga con 250 g de 1-octeno y 1330 g de Isopar E (con una cantidad total de 1580 g). El reactor se calienta a 190 °C y luego se satura con etileno en presencia de 40 mmol de hidrógeno. El procatalizador de partida, cocatalizador (triethylaluminio (TEA)) y, opcionalmente, una disolución de modificador de donante de electrones en Isopar E se mezclan e inmediatamente se añaden al reactor. La presión del reactor se mantiene a 450 psi (3,1 MPa) con flujo de etileno para compensar el consumo de etileno durante la polimerización. Después de 10 minutos de tiempo de reacción, se abre la válvula de la parte inferior del reactor y el contenido del reactor se transfiere a una caldera de vidrio. Luego, la mezcla se vierte en una cazoleta con revestimiento Mylar, se enfría y se deja reposar en una campana extractora durante la noche para eliminar la mayor parte del solvente por evaporación. A continuación, la resina se seca en un horno de vacío.

15 Además de las operaciones convencionales, se realizan barridos de octeno para las composiciones de procatalizador de muestra. Las condiciones de polimerización para los barridos de octeno son idénticas a las condiciones de polimerización de las operaciones convencionales, excepto que las cantidades de 1-octeno e Isopar E varían. La cantidad de 1-octeno añadido varía de 0 a 800 g, y la cantidad de Isopar E varía en consecuencia de modo que la cantidad total de 1-octeno e Isopar E se mantiene constante en 1580 g.

20 Los resultados de las evaluaciones de polimerización en reactor por lotes (operaciones convencionales y barridos de octeno) se proporcionan a continuación en las Tablas 3-8. Los ejemplos marcados con asterisco son ejemplos comparativos. Los ejemplos no marcados con asterisco son ejemplos de trabajo de la presente divulgación.

25 La eficiencia del catalizador ("Eff") se calcula en base a la cantidad de etileno consumida durante la polimerización por g de Ti usado en la composición de procatalizador (g/g de Ti). También se proporcionan datos de CEF para los ejemplos. Específicamente, Wt1 se refiere a la fracción de purga (PF), Wt2 se refiere al componente de copolímero y Wt3 se refiere a la fracción de alta densidad (HDF). La fracción de purga, el componente de copolímero y la fracción de alta densidad se definieron como picos de polímero en 3 intervalos de temperatura: 25-34,5, 34,5-92 y 92-120 °C, respectivamente. Los resultados siguientes también proporcionan la temperatura máxima de HDF (Tp3) y la temperatura máxima del copolímero (Tp2). También se proporciona el peso molecular promedio expresado en peso (Mw) del polímero de GPC.

30 Tabla 3

Ejemplo	Procatalizador	Carga de Ti (mmol)	TEA/Ti (mol/mol)	1-Octeno (g)	Eficiencia (g etileno/g Ti)	Densidad (g/cc)	Mw	Wt1 (%)	Wt2 (%)	Wt3 (%)	Tp2 (oC)	Tp3 (oC)
1*	PCAT-1	0,0030	6	0	471123	0,9523	127673	0,6	3,9	95,5		101,6
2*	PCAT-1	0,0030	6	50	340245	0,9373	105591	0,4	19,4	80,2	86,0	98,8
3*	PCAT-1	0,0030	6	100	331102	0,9309	100794	0,9	44,2	54,9	86,0	98,4
4*	PCAT-1	0,0030	6	250	254424		90605	5,8	67,1	27,1	82,3	98,4
5*	PCAT-1	0,0030	6	300	254227		87973	12,8	67,7	19,6	78,2	98,3
6*	PCAT-1	0,0030	6	350	245539	0,9115	85064	14,1	67,3	18,7	74,4	98,5
7*	PCAT-1	0,0030	6	400	248676	0,9091	84592	15,3	67,0	17,8	69,6	98,4
8*	PCAT-1	0,0030	6	500	373247	0,9013	81942	25,6	58,6	15,8	63,6	98,6
9*	PCAT-1	0,0030	6	550	359907	0,9000	76756	24,8	58,8	16,4	60,9	98,6
10*	PCAT-1	0,0030	6	600	356579	0,8984	75497	34,0	51,4	14,6	59,0	98,4
11*	PCAT-1-A	0,0100	6	0	102806	0,9525	145333	0,8	0,0	99,2		102,0

ES 2 866 924 T3

Ejemplo	Procatalizador	Carga de Ti (mmol)	TEA/Ti (mol/mol)	1-Octeno (g)	Eficiencia (g etileno/g Ti)	Densidad (g/cc)	Mw	Wt1 (%)	Wt2 (%)	Wt3 (%)	Tp2 (oC)	Tp3 (oC)
12	PCAT-1-A	0,0100	6	150	90955	0,9368	132704	1,3	20,2	78,5	86,0	100,2
13	PCAT-1-A	0,0100	6	200	80808	0,9309	130860	1,6	30,1	68,3	85,9	100,0
14	PCAT-1-A	0,0100	6	250	81812	0,9306	127766	3,8	33,8	62,4	85,8	100,0
15	PCAT-1-A	0,0100	6	400	70706		125633	7,1	37,0	56,0	84,2	99,9
16	PCAT-1-A	0,0100	6	450	76206	0,9242	123403	9,2	37,2	53,6	84,6	99,9
17	PCAT-1-A	0,0100	6	500	72688	0,9192	120935	11,9	37,3	50,8	85,7	99,9
18	PCAT-1-A	0,0100	6	600	66773	0,9173	121550	10,2	42,6	47,3	85,0	99,6
19	PCAT-1-A	0,0100	6	650	66489	0,9170	122918	11,8	40,3	47,9	85,0	99,6
20	PCAT-1-A	0,0100	6	700	64560	0,9170	119942	20,1	39,6	40,3	83,3	99,5
21*	PCAT-1-B	0,0150	6	0	42505	0,9497	108470	2,7	1,3	95,9		101,7
22*	PCAT-1-B	0,0150	6	150	35288	0,9229	89117	3,6	56,5	39,9	84,6	99,0
23*	PCAT-1-B	0,0150	6	200	23232	0,9201	82559	4,0	64,3	31,6	81,2	98,8
24*	PCAT-1-B	0,0150	6	250	29772	0,9175	84377	4,8	67,1	28,1	78,0	99,0
25*	PCAT-1-B	0,0150	6	400	30966	0,9122	80571	10,0	67,4	22,6	63,3	99,1
26*	PCAT-1-B	0,0150	6	450	26377	0,9082	78128	12,1	66,1	21,8	60,0	99,2
27*	PCAT-1-B	0,0150	6	500	25432	0,9072	79893	21,4	59,3	19,4	56,1	99,0
28*	PCAT-1-B	0,0150	6	550	25373	0,9065	78794	25,7	55,5	18,8	54,6	99,1
29*	PCAT-1-B	0,0150	6	600	23413	0,9042	77898	31,4	50,3	18,3	53,8	99,2
30*	PCAT-1-B	0,0150	6	650	20198	0,9000	76434	39,5	42,7	17,9	54,0	99,2
31*	PCAT-1-B	0,0150	6	700	22668	0,9002	78362	35,7	45,0	19,3	55,3	99,3
32*	PCAT-1-C	0,0010	6	0	95513	0,9507	136003	0,7	0,0	99,3		101,9
33*	PCAT-1-C	0,0010	6	150	90715	0,9268	122001	2,5	48,3	49,2	87,6	99,1
34*	PCAT-1-C	0,0010	6	200	95387	0,9181	119022	4,0	56,6	39,3	86,0	99,0
35*	PCAT-1-C	0,0010	6	250	104269	0,9172	119249	3,3	60,7	36,0	83,6	99,0
36*	PCAT-1-C	0,0010	6	400	101895	0,9096	110156	11,2	63,7	25,1	73,4	99,1
37*	PCAT-1-C	0,0010	6	450	96732	0,9069	110836	18,7	60,4	20,9	69,2	98,9
38*	PCAT-1-C	0,0010	6	550	95676	0,9003	108850	18,5	60,2	21,3	64,9	99,0
39*	PCAT-1-C	0,0010	6	600	97962	0,8964	110020	20,7	58,3	21,0	64,0	98,9
40*	PCAT-1-C	0,0010	6	650	90657	0,8952	111223	32,4	50,2	17,3	59,4	98,8
41*	PCAT-1-C	0,0010	6	700	85040	0,8959	108834	25,1	54,2	20,6	58,9	99,0

Como se aprecia en la Tabla 3, se realizan barridos de octeno de 0 a 700 g de 1-octeno para las composiciones de procatalizador PCAT-1-A, PCAT-1-B y PCAT-1-C, así como para el procatalizador de partida PCAT- 1 sin tratamiento de modificadores de donante de electrones.

Tabla 4

Ejemplo	Procatalizador	Carga de Ti (mol/mol)	TEA/Ti (mol/mol)	1-Octeno (g)	Eficiencia (g etileno/g Ti)	Densidad (g/cc)	Mw	Wt1 (%)	Wt2 (%)	Wt3 (%)	Tp2 (oC)	Tp3 (oC)
42*	PCAT-2	0,0030	10	0	539314	0,9484	142777	0,8	1,2	98,0		101,7
43*	PCAT-2	0,0030	10	100	610393	0,9301	115820	1,0	38,7	60,4	86,0	98,7
44*	PCAT-2	0,0023	10	200	614808	0,9211	90147	2,5	63,0	34,6	84,8	98,3
45*	PCAT-2	0,0023	10	300	671732	0,9094	106165	7,2	67,0	25,8	81,3	98,3
46*	PCAT-2	0,0023	10	400	525265	0,9038	101498	14,1	60,9	25,0	75,6	98,6
47*	PCAT-2	0,0023	10	500	402609	0,8954	97186,8	26,7	53,6	19,6	66,1	98,5
48*	PCAT-2	0,0023	10	600	294894	0,8851	93908,4	27,2	53,3	19,5	61,8	98,5
49*	PCAT-2	0,0023	10	700	201499	0,8892	90362,1	34,6	48,2	17,3	57,8	98,5
50*	PCAT-2-A	0,0100	10	0	170877	0,9509	144080	0,5	1,5	98,0		101,5
51	PCAT-2-A	0,0069	10	100	233432	0,9389	132852	1,0	14,1	84,9	86,0	100,2
52	PCAT-2-A	0,0069	10	200	269705	0,9328	134467	2,5	31,5	66,0	85,9	99,7
53	PCAT-2-A	0,0069	10	300	228227	0,9289	128418	8,1	35,5	56,4	85,6	99,6
54	PCAT-2-A	0,0069	10	400	188415	0,9244	124735	5,1	41,0	53,9	85,1	99,5
55	PCAT-2-A	0,0069	10	500	163764	0,9223	121590	12,2	40,4	47,4	85,1	99,6
56	PCAT-2-A	0,0069	10	600	145720	0,9198	116648	12,2	45,0	42,8	85,0	99,6
57	PCAT-2-A	0,0069	10	700	135282	0,9170	121881	13,6	42,9	43,4	84,5	99,5
58*	PCAT-2-B	0,0058	10	0	190728	0,9487	129941	1,4	6,0	92,6		101,2
59*	PCAT-2-B	0,0069	10	100	146016	0,9327	108918	0,6	34,7	64,7	86,0	99,2
60*	PCAT-2-B	0,0069	10	200	90597	0,9211	104840	4,7	55,0	40,3	84,5	99,0
61*	PCAT-2-B	0,0069	10	300	77116	0,9128	101780	7,7	60,6	31,7	81,2	99,1
62*	PCAT-2-B	0,0081	10	400	68310	0,9055	96613,7	14,6	57,0	28,4	73,0	99,0
63*	PCAT-2-B	0,0081	10	500	49670	0,9019	91514,9	38,6	43,4	18,0	61,3	98,9
64*	PCAT-2-B	0,0081	10	600	74866	0,8945	92856	39,4	42,2	18,3	57,1	98,9
65*	PCAT-2-B	0,0081	10	700	69458	0,8939	91059,1	48,3	36,3	15,4	56,8	98,9
66*	PCAT-2-C	0,0081	10	0	294293		137697	1,3	1,7	97,0		101,1
67*	PCAT-2-C	0,0058	10	100	294930	0,9311	119800	1,4	31,5	67,1	86,0	99,4
68*	PCAT-2-C	0,0058	10	200	232442	0,9232	117080	3,7	50,7	45,6	85,4	99,0
69*	PCAT-2-C	0,0058	10	300	238742	0,9096	111892	8,3	57,1	34,6	83,7	98,9
70*	PCAT-2-C	0,0058	10	400	266183	0,9076	108527	12,7	58,5	28,8	82,5	98,9
71*	PCAT-2-C	0,0058	10	500	274129	0,8944	107677	19,9	56,3	23,7	67,4	99,1
72*	PCAT-2-C	0,0058	10	700	203092	0,8914	100269	35,7	47,1	17,2	63,6	99,0

Como se aprecia en la Tabla 4, se realizan barridos de octeno de 0 a 700 g de 1-octeno para las composiciones de procatalizador PCAT-2-A, PCAT-2-B y PCAT-2-C, así como para el procatalizador de partida PCAT- 2 sin tratamiento de modificadores de donante de electrones.

Tabla 5

Ejemplo	Procatalizador	Carga de Ti (mmol)	TEA/Ti (mol/mol)	1-Octeno (g)	Eficiencia (g etileno/g Ti)	Densidad (g/cc)	Mw	Wt1 (%)	Wt2 (%)	Wt3 (%)	Tp2 (oC)	Tp3 (oC)
73*	PCAT-3	0,0030	10	0	208918	0,9462	138570	1,8	5,2	92,9		101,0
74*	PCAT-3	0,0030	10	100	186151	0,9318	117023	1,3	36,6	62,0	85,9	99,3
75*	PCAT-3	0,0030	10	200	177975	0,9234	112074	2,6	55,6	41,8	84,9	99,1
76*	PCAT-3	0,0030	10	300	166566	0,9168	103685	13,5	57,7	28,8	82,7	99,1
77*	PCAT-3	0,0030	10	400	396676	0,9136	103636	10,2	62,0	27,8	82,0	99,2
78*	PCAT-3	0,0030	10	500	429241	0,9068	97291,5	12,8	61,7	25,5	81,8	99,1
79*	PCAT-3	0,0030	10	600	362441	0,9019	92830,4	34,1	47,6	18,4	64,7	99,0
80*	PCAT-3-A	0,0058	10	0	195366	0,9471	121445	1,3	3,8	94,9		101,3
81	PCAT-3-A	0,0030	10	100	215359	0,9369	133689	1,3	23,1	75,6	86,0	100,1
82	PCAT-3-A	0,0030	10	200	214610	0,9310	125387	2,1	35,0	62,9	85,9	100,0
83	PCAT-3-A	0,0030	10	300	184554	0,9279	122480	7,5	41,7	50,8	85,6	100,0
84	PCAT-3-A	0,0030	10	400	175279	0,9236	124404	5,0	44,8	50,2	84,8	99,9
85	PCAT-3-A	0,0030	10	500	157033	0,9199	117374	17,7	44,2	38,1	84,4	99,6
86	PCAT-3-A	0,0030	10	600	141614	0,9173	110354	31,5	37,9	30,6	83,3	99,5
87	PCAT-3-A	0,0030	10	700	117198	0,9130	118288	35,5	34,7	29,8	83,8	99,4
88*	PCAT-3-B	0,0092	10	0	85888	0,9532	129811	0,8	1,8	97,3		101,8
89*	PCAT-3-B	0,0092	10	100	73909	0,9345	110592	1,0	33,2	65,7	86,0	99,5
90*	PCAT-3-B	0,0115	10	200	60527	0,9279	105843	4,3	51,1	44,6	84,0	99,2
91*	PCAT-3-B	0,0115	10	300	78489	0,9220	98319,8	6,4	58,8	34,8	81,9	99,2
92*	PCAT-3-B	0,0115	10	400	60327	0,9161	83894,7	16,6	54,4	29,0	82,7	99,3
93*	PCAT-3-B	0,0115	10	500	42820	0,9085	90931	28,2	49,1	22,7	63,3	99,3
94*	PCAT-3-B	0,0115	10	700	38937	0,9013	85860,8	32,2	43,7	24,1	80,9	99,2
95*	PCAT-3-C	0,0115	10	0	319038		125265	0,7	2,1	97,2		100,9
96*	PCAT-3-C	0,058	10	100	263112	0,9287	121783	1,4	36,6	62,0	86,0	99,1
97*	PCAT-3-C	0,0058	10	200	334587	0,9219	120163	4,0	54,3	41,7	84,3	99,2
98*	PCAT-3-C	0,0058	10	300	309197	0,9172	110129	9,5	56,9	33,5	82,7	99,0
99*	PCAT-3-C	0,0058	10	400	263758	0,9118	103519	14,2	58,9	26,9	80,2	99,2
100*	PCAT-3-C	0,0058	10	500	289033	0,9055	104340	16,3	59,4	24,3	66,4	99,1
101*	PCAT-3-C	0,0058	10	600	269341	0,8965	93752,7	32,6	49,1	18,3	63,9	99,1
102*	PCAT-3-C	0,0058	10	700	251499	0,8949	82240	53,0	34,1	12,9	62,6	99,0

Como se aprecia en la Tabla 5, se realizan barridos de octeno de 0 a 700 g de 1-octeno para las composiciones de procatalizador PCAT-3-A, PCAT-3-B y PCAT-3-C, así como para el procatalizador de partida PCAT-3 sin tratamiento de modificadores de donantes de electrones.

Tabla 6

Ejemplo	Procatalizador	Carga de Ti (mmol)	TEA/Ti (mol/mol)	1-Octeno (g)	Eficiencia (g etileno/g Ti)	Densidad (g/cc)	Mw	Wt1 (%)	Wt2 (%)	Wt3 (%)	Tp2 (oC)	Tp3 (oC)
103	PCAT-4	0,0033	10	0	232731	0,9506	128834	0,6	3,8	95,7		101,6
104*	PCAT-4	0,0033	10	100	239576	0,9340	102001	0,7	31,4	67,8	86,0	99,7
105*	PCAT-4	0,0033	10	200	300520	0,9268	98974,8	3,8	53,3	43,0	85,3	99,4
106*	PCAT-4	0,0033	10	300	227657	0,9212	98239,6	3,4	59,0	37,6	83,7	99,4
107*	PCAT-4	0,0033	10	400	155506	0,9157	95283,8	12,1	60,4	27,4	80,8	99,2
108*	PCAT-4	0,0033	10	600	147035	0,9057	95417,1	28,7	50,2	21,0	66,7	99,1
109*	PCAT-4	0,0033	10	700	154527	0,8986	88428,9	33,9	46,4	19,7	64,6	99,1
110*	PCAT-4	0,0033	10	800	143983	0,8929	78197	47,4	37,3	15,3	63,8	99,0
111*	PCAT-4-A	0,0077	10	0	85996	0,9518	146528	1,8	1,7	96,4		102,1
112	PCAT-4-A	0,0077	10	100	101108	0,9405	131418	1,1	17,8	81,1	86,0	100,4
113	PCAT-4-A	0,0077	10	200	77497	0,9354	129004	2,6	31,7	65,7	86,0	100,0
114	PCAT-4-A	0,0077	10	300	68111	0,9914	117565	4,0	41,6	54,4	86,0	100,0
115	PCAT-4-A	0,0077	10	400	62042	0,9293	119459	5,3	40,1	54,5	85,8	100,1
116	PCAT-4-A	0,0077	10	500	62609	0,9264	119254	8,8	42,1	49,2	85,6	100,0
117	PCAT-4-A	0,0077	10	600	62159	0,9236	112213	5,7	42,5	51,9	85,9	100,0
118	PCAT-4-A	0,0077	10	700	56243	0,9212	122232	25,2	38,6	36,2	86,0	99,9
119	PCAT-4-A	0,0077	10	800	53520	0,9160	109403	37,0	35,2	27,8	83,5	99,8
120*	PCAT-4-B	0,0122	10	0	29895	0,9505	115939	1,0	2,8	96,2		101,6
121*	PCAT-4-B	0,0122	10	100	24854	0,9376	96547,1	1,9	34,7	63,5	86,0	99,8
122*	PCAT-4-B	0,0122	10	200	14138	0,9253	90924,6	3,8	49,4	46,8	84,6	99,5
123*	PCAT-4-B	0,0122	10	300	7306	0,9198	87250,8	6,3	55,1	38,6	84,0	99,4
124*	PCAT-4-B	0,0122	10	400	6335	0,9164	87189,3	8,9	56,2	34,9	83,5	99,5
125*	PCAT-4-B	0,0122	10	500	478	0,9130	81985	23,5	50,3	26,2	62,4	99,3
126*	PCAT-4-B	0,0122	10	600	663	0,9094	85874,1	24,9	47,6	27,5	82,4	99,4
127*	PCAT-4-B	0,0122	10	700	590	0,9085	86301,2	33,0	41,6	25,5	82,7	99,4
128*	PCAT-4-B	0,0122	10	800	477	0,9060	81233,9	28,3	43,4	28,3	82,7	99,5
129*	PCAT-4-C	0,0077	10	0	238280	0,9482	127299	0,7	2,4	96,9		100,9
130*	PCAT-4-C	0,0077	10	100	233393	0,9333	115093	1,0	31,7	67,3	86,0	99,1
131*	PCAT-4-C	0,0077	10	200	227974	0,9280	111414	3,4	47,5	49,1	85,7	99,1
132*	PCAT-4-C	0,0077	10	300	227910	0,9210	108143	12,1	51,2	36,7	83,3	98,9
133*	PCAT-4-C	0,0077	10	400	219936	0,9163	102612	14,2	56,3	29,5	82,9	98,9
134*	PCAT-4-C	0,0077	10	500	199315	0,9140	101936	19,6	53,8	26,6	83,0	98,9
135*	PCAT-4-C	0,0077	10	600	208130	0,9095	95163,9	38,2	43,0	18,8	63,5	98,7
136*	PCAT-4-C	0,0077	10	800	225345	0,9026	80314,8	50,2	34,4	15,4	58,9	98,8

Como se aprecia en la Tabla 6, se realizan barridos de octeno de 0 a 800 g de 1-octeno para las composiciones de procatalizador PCAT-4-A, PCAT-4-B y PCAT-4-C, así como para el procatalizador de partida PCAT-4 sin tratamiento de modificadores de donantes de electrones.

Tabla 7

Ejemplo	Procatalizador	Carga de Ti (mmol)	TEA/Ti (mol/mol)	1-Octeno (g)	Eficiencia (g etileno/g Ti)	Densidad (g/cc)	Mw	Wt1 (%)	Wt2 (%)	Wt3 (%)	Tp2 (oC)	Tp3 (oC)
137*	PCAT-2*	0,0026	10	250	508188	0,9202	102062	6,10	67,65	26,24	83,57	98,98
138	PCAT-2-A	0,0030	10	250	139296	0,9305	140951	2,54	33,93	63,53	86,80	100,15
139	PCAT-2-D	0,0028	10	250	484661		130305	2,39	53,30	44,31	85,72	99,41
140*	PCAT-2-E	0,0017	10	250	597811	0,9221	120621	5,38	58,49	36,13	84,82	99,05
141*	PCAT-2-F	0,0018	10	250	394693	0,9216	124617	2,75	56,77	40,47	84,97	98,86
142	PCAT-2-G	0,0018	10	250	382471	0,9236	125419	3,64	52,70	43,66	85,25	99,26
143*	PCAT-2-H	0,0022	10	250	512591		106091	5,10	67,15	27,75	83,10	98,77
144	PCAT-2-I	0,0032	10	250	174644	0,9261	133325	2,62	34,73	62,65	86,02	100,00

Como se aprecia en la Tabla 7, se realizan operaciones convencionales (250 g de 1-octeno) para las composiciones de procatalizador PCAT-2-D, PCAT-2-E, PCAT-2-F, PCAT-2-G, PCAT-2-H, PCAT-2-I. También se realizan operaciones convencionales adicionales para la composición de procatalizador PCAT-2-A y el procatalizador de partida PCAT-2 sin tratamiento de modificadores de donante de electrones.

5

Tabla 8A

Ejemplo	Procatalizador	Eficiencia (g etileno/g Ti)	Densidad (g/cc)	Mw	Wt1 (%)	Wt2 (%)	Wt3 (%)	Tp2 (oC)	Tp3 (oC)
145*	PCAT-1	465450	0,9195	100849	1,57	63,38	35,01	83,64	98,62

Tabla 8B

Ejemplo	Procatalizador	Donante Ti (mol/mol)	Donante de electrones	Eficiencia (g etileno/g Ti)	Densidad (g/cc)	Mw	Wt1 (%)	Wt2 (%)	Wt3 (%)	Tp2 (oC)	Tp3 (oC)
146	PCAT-1	1	J	103249		140550	5,27	39,29	55,45	85,2	99,37
147	PCAT-1	0,5	K	232730	0,9277	102795	2,82	52,07	45,05	85,1	98,94
148	PCAT-1	1	K	213031	0,9293	119258	2,48	48,81	48,85	85,45	99,09
149	PCAT-1	1,5	K	178431		120324	0,66	43,97	55,32	86,56	99,25
150	PCAT-1	2	K	177935		126005	1,82	42,74	55,41	86,49	99,37
151	PCAT-1	3	K	157762		126392	3,86	39,48	56,63	86,57	99,37

10 Para los ejemplos enumerados en las Tablas 8A y 8B, la polimerización en reactor por lotes se lleva a cabo usando 250 g de 1-octeno, 0,005 mmol de carga de Ti de PCAT-1 sin tratar, una relación TEA/Ti de 8 y un modificador de donante de electrones J o K.

15 Con referencia a los ejemplos 1-136 en las Tablas 3-6, se observa pérdida de actividad del catalizador para todos los procatalizadores modificados con donante de electrones. Sin embargo, como se aprecia en los ejemplos de trabajo 12-20, 51-57, 81-87 y 112-119, el modificador de donante de electrones A muestra de manera sorprendente e inesperada una alta selectividad para suprimir la formación de copolímero y la fracción de purga (PF) mientras reduce el contenido de comonomero en la fracción de alta densidad (HDF) al exhibir una temperatura pico más alta (Tp3). Como se aprecia en las Tablas 3-6, bajo las mismas condiciones de polimerización, los procatalizadores de partida tratados con el modificador A de donante de electrones muestran un aumento significativo de la densidad de polímero (véase también las Figuras 1A a 1D) y el contenido de HDF (véase también las Figuras 2A a 2D) con respecto a los ejemplos comparativos. Además, las temperaturas máximas de HDF para los ejemplos de trabajo 12-20, 51-57, 81-87 y 112-119 son considerablemente más altas que las de los ejemplos comparativos con los procatalizadores de partida no tratados y los procatalizadores de partida tratados con modificador de donante de electrones B y C (véanse también las Figuras 3A a 3D).

25 Por consiguiente, el modificador A de donante de electrones tiene de manera sorprendente e inesperada un impacto marcadamente diferente sobre las propiedades del polímero. La actividad perdida para los procatalizadores de partida tratados con el modificador A de donante de electrones se dirige principalmente al componente de copolímero, lo que

da como resultado una disminución significativa del contenido de copolímero y un aumento sustancial de HDF y la temperatura máxima de HDF Debido a que el modificador A del donante de electrones parece envenenar principalmente los sitios de copolimerización, la densidad total del polímero, así como el peso molecular, aumentan significativamente. Esto es cierto en el intervalo de diferentes cantidades de 1-octeno. De hecho, cuanto más alto es el nivel de 1-octeno en la reacción de polimerización, mayor es la ganancia de densidad general del polímero, mientras que el cambio de densidad general del polímero es mínimo para los modificadores de donante de electrones B y C en un amplio intervalo de niveles de 1-octeno.

Con referencia a la Tabla 7, se observan los efectos de las estructuras moleculares de los modificadores de donante de electrones sobre el procatalizador PCAT-2 de partida. Específicamente, como se aprecia en los ejemplos 138-140, la sustitución de uno de ambos grupos metoxi en la molécula de modificador de donante de electrones reduce la capacidad del modificador para aumentar la HDF (Wt3), la densidad total del polímero y la temperatura máxima de HDF (Tp3). Comparando el ejemplo de trabajo 138 con el ejemplo comparativo 141 y el ejemplo comparativo 141 con el ejemplo de trabajo 142, se aprecia que el aumento del volumen de los sustituyentes en la posición 3 o en la posición 2 de la cadena principal del diéter aumenta la capacidad del modificador de donante de electrones para aumentar el HDF (Wt3), la densidad total del polímero y la temperatura máxima del HDF (Tp3). De hecho, los ejemplos de trabajo 138 y 144 están destinados a modificadores de donante de electrones con sustituyentes voluminosos en la posición 3 de la cadena principal, y ambos demuestran la capacidad de aumentar HDF (Wt3), la densidad general del polímero y la temperatura máxima de HDF (Tp3). Además, como se aprecia en el ejemplo comparativo 143, aunque el modificador H del donante de electrones tenga átomos de oxígeno unidos a las posiciones 1,3 (similar al modificador A de donante de electrones), la estructura de la cetona limita las capacidades del modificador H de donante de electrones en comparación con el modificador de donante de electrones.

Con referencia a las Tablas 8A y 8B, los datos demuestran que se pueden introducir modificadores de donante de electrones junto con el procatalizador de partida durante la polimerización o activación por medio del cocatalizador, en lugar de añadir primero los modificadores de donante de electrones a los procatalizadores de partida. Los modificadores de donante de electrones J y K muestran ambos la capacidad de aumentar el HDF (Wt3), el peso molecular y la temperatura máxima del HDF (Tp3). Además, la Tabla 8B demuestra que la capacidad de aumentar HDF (Wt3), la densidad total del polímero, el peso molecular y la temperatura máxima de HDF (Tp3) mejora cuando se añade una mayor cantidad del modificador donante de electrones al procatalizador de partida.

Por consiguiente, la presente divulgación se refiere al descubrimiento sorprendente e inesperado de nuevas composiciones de procatalizador formadas mediante el tratamiento con determinados modificadores de donante de electrones que suprimen sustancialmente las reacciones de copolimerización y, por tanto, producen polímeros de mayor densidad con bajo nivel de incorporación de comonómero para la polimerización mediante proceso en disolución.

Como se aprecia en las tablas anteriores, la subestructura de C-O-C-C-O-C parece ser la más eficaz para suprimir la formación de copolímero, especialmente para aquellos con sustituyentes relativamente voluminosos en la cadena principal C-C-C. Por el contrario, los compuestos con subestructura C-O-C-C-O-C no poseen tal capacidad. Se especula que la selectividad para desactivar los sitios de copolimerización viene determinada por la longitud del puente entre los 2 átomos quelantes. Otras moléculas con una longitud de puente adecuada también pueden producir una elevada selectividad en cuanto a la reducción de formación de copolímeros. Un puente que contiene heteroátomos, tal como Si, Ge, P y S, puede funcionar de manera similar al puente C-C-C. Además, se pueden usar análogos estructurales, tales como R2N-, R2P- y RS-, para reemplazar uno de los dos grupos éter (RO-) de la molécula de 1,3-diéter y proporcionar un rendimiento similar.

Polimerización continua en reactor individual

Además de la polimerización en reactor por lotes, se llevan a cabo otros ejemplos con evaluaciones de polimerización continua de reactor individual y de reactor doble. Para la polimerización continua en reactor individual, se evalúan las composiciones de procatalizador de muestra PCAT-2-A, PCAT-4A y PCAT-5-C, así como los procatalizadores de partida PCAT-1, PCAT-2, PCAT-4 y PCAT-5.

La polimerización continua en reactor individual se lleva a cabo de la siguiente manera. Todas las materias primas (monómero y comonómero) y el disolvente de proceso (un disolvente parafínico y cicloparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho adecuado para mantener una única fase líquida en todo el intervalo de condiciones de reacción) se purifican con tamices moleculares antes de introducirlos en el entorno de reacción. El hidrógeno de alta pureza se suministra mediante una tubería compartida y se seca con un tamiz molecular. La corriente de alimentación de monómero del reactor se presuriza mediante un compresor mecánico hasta un valor por encima de la presión de reacción. La alimentación de disolvente se presuriza mediante una bomba hasta un valor por encima de la presión de reacción. La alimentación de comonómero se presuriza mediante una bomba hasta un valor por encima de la presión de reacción. Las corrientes de monómero, comonómero, disolvente e hidrógeno se combinan y se introducen en el reactor. Los componentes del catalizador individuales (procatalizadores de partida o composiciones de procatalizador de muestra y el cocatalizador) se diluyen manualmente por lotes con disolvente purificado y se comprimen a un valor de presión de reacción por encima de la presión de reacción. El cocatalizador es trietilaluminio. Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico y se controlan de forma independiente con bombas

ES 2 866 924 T3

dosificadoras. Las condiciones del proceso para cada ejemplo de polimerización se recogen en las Tablas 9A y 9B.

El reactor de polimerización continua en disolución consiste en un reactor de tanque con agitación continua, adiabático y lleno de líquido (CSTR). Es posible el control independiente de todas las alimentaciones de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes catalíticos. La temperatura de la corriente de alimentación total al reactor (disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno) se controla haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación total al reactor de polimerización se inyecta en el reactor en punto concreto. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización separados de las otras alimentaciones. Un agitador en el reactor es responsable de mezclar de los reactivos de forma continua. Un baño de aceite proporciona el ajuste fino del control de temperatura del reactor.

- 5 El reactor de polimerización continua en disolución consiste en un reactor de tanque con agitación continua, adiabático y lleno de líquido (CSTR). Es posible el control independiente de todas las alimentaciones de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes catalíticos. La temperatura de la corriente de alimentación total al reactor (disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno) se controla haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación total al reactor de polimerización se inyecta en el reactor en punto concreto. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización separados de las otras alimentaciones. Un agitador en el reactor es responsable de mezclar de los reactivos de forma continua. Un baño de aceite proporciona el ajuste fino del control de temperatura del reactor.
- 10 El efluente final del reactor penetra en una zona donde se desactiva con la adición y reacción con un reactivo adecuado (normalmente agua). En esta misma ubicación de salida del reactor también se podrían agregar otros aditivos. Tras la desactivación del catalizador y cualquier adición de aditivo, el efluente del reactor penetra en un sistema de desvolatilización donde el polímero se elimina de la corriente no polimérica. La corriente no polimérica se elimina del sistema. La masa fundida polimérica aislada se granula y se recoge.
- 15 El Co-Catalizador Co-Cat-C es trietilaluminio. El disolvente es SBP 100/140 disponible de Shell.

Tabla 9A

Número de operación	Configuración del reactor	Tipo de comonómero	Temperatura de alimentación del reactor 1	Relación de flujo másico de /disolvente de alimentación del reactor 1/etileno	Relación de flujo másico de comonómero de alimentación del reactor 1/etileno	Relación de flujo másico de hidrógeno de alimentación del reactor 1/etileno	Temperatura del reactor 1
		Tipo	° C	g/g	g/g	g/g	° C
1	Individual	Octeno-1	28	5,7	0,53	4,5E-05	185
2	Individual	Octeno-1	23	5,8	0,48	5,5E-05	185
3	Individual	Octeno-1	20	5,2	0,82	6,3E-05	185
4	Individual	Octeno-1	24	5,7	0,44	3,4E-05	185
5	Individual	Octeno-1	23	5,7	0,43	5,1E-05	185
6	Individual	Octeno-1	20	5,5	0,49	6,0E-05	185
7	Individual	Octeno-1	20	4,0	1,99	1,6E-04	185
8	Individual	Octeno-1	25	5,7	0,37	3,9E-05	185
9	Individual	Octeno-1	20	5,5	0,54	5,1E-05	185
10	Individual	Octeno-1	20	4,9	1,00	6,4E-05	184
11	Individual	Octeno-1	20	4,0	1,99	1,7E-04	185

Tabla 9B

Número de operación	Presión del reactor 1	Conversión de etileno del reactor 1	Tipo de catalizador del reactor 1	Modificador de donante de electrones del reactor 1	Tipo de co-catalizador del reactor 1	Relación molar de co-catalizador con respecto a catalizador del reactor 1 (relación de componentes de Al con respecto a Ti)	Tiempo de residencia del reactor 1
	barg (MPa)	%	Tipo		Tipo	mol/mol	min
1	28 (2,8)	92,3	PCAT-1	--	Co-Cat-C	4,0	5,1
2	28 (2,8)	91,8	PCAT-1	--	Co-Cat-C	4,0	5,1
3	28 (2,8)	87,0	PCAT-1	--	Co-Cat-C	4,0	5,2
4	28 (2,8)	92,0	PCAT-2	--	Co-Cat-C	10,0	5,1
5	28 (2,8)	92,1	PCAT-2	--	Co-Cat-C	5,7	5,2
6	28 (2,8)	92,0	PCAT-2	--	Co-Cat-C	6,0	5,2
7	28 (2,8)	87,0	PCAT-2-A	A	Co-Cat-C	16,0	5,2

ES 2 866 924 T3

Número de operación	Presión del reactor 1	Conversión de etileno del reactor 1	Tipo de catalizador del reactor 1	Modificador de donante de electrones del reactor 1	Tipo de co-catalizador del reactor 1	Relación molar de co-catalizador con respecto a catalizador del reactor 1 (relación de componentes de Al con respecto a Ti)	Tiempo de residencia del reactor 1
	barg (MPa)	%	Tipo		Tipo	mol/mol	min
8	28 (2,8)	92,0	PCAT-5	--	Co-Cat-C	13,0	5,2
9	28 (2,8)	92,0	PCAT-5-C	C	Co-Cat-C	18,0	5,2
10	28 (2,8)	87,0	PCAT-4	--	Co-Cat-C	8,0	5,2
11	28 (2,8)	87,1	PCAT-4-A	A	Co-Cat-C	16,0	5,2

Tabla 10

	Tp1 (°C)	Tp2 (°C)	Tp3 (°C)	Wt1 (%)	Wt2 (%)	Wt3 (%)
Operación 1	28,49	81,85	99,04	4,29	67,8	27,87
Operación 2	28,44	83,86	98,36	2,55	71,75	25,64
Operación 3	28,49	83,36	98,76	3,56	63,89	32,49
Operación 4	28,49	83,26	98,77	3,17	69,22	27,55
Operación 5	28,44	83,38	99,33	2,71	70,69	26,55
Operación 6	28,59	84,87	99,16	1,81	68,38	29,75
Operación 7	28,39	85,56	99,55	9,84	38,29	51,83
Operación 8	28,54	84,56	98,85	1,76	72,46	25,71
Operación 9	28,49	84,19	98,69	2,35	72,39	25,20
Operación 10	28,39	82,22	98,97	5,18	65,54	29,23
Operación 11	28,44	84,56	99,78	8,74	36,67	54,55

Tabla 11

Polimerización continua en reactor individual												
	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	I2 (g/10 min)	I10/I2	Densidad (g/cc)	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	Calor de fusión (J/g)	% Crist.	Tc1 (°C)
Operación 1	30.746	125.240	397.168	4,07	0,89	7,61	0,9199	123,8	121,6	141,3	48,4	107,9
Operación 2	37.049	126.729	379.091	3,42	0,90	7,57	0,9197	122,6	119,6	144,7	49,6	106,4
Operación 3	31.347	119.859	370.999	3,82	0,95	7,96	0,9218	123,6	N/A	149,1	51,1	107,1
Operación 4	36.979	125.743	387.639	3,40	0,94	7,05	0,9200	123,0	120,1	140,7	48,2	106,7
Operación 5	41.819	119.381	298.328	2,85	0,88	6,86	0,9197	123,8	120,4	146,1	50,0	106,9
Operación 6	39.582	115.017	290.269	2,91	0,98	6,73	0,9220	124,0	121,1	150,6	51,6	108,1
Operación 7	25.576	104.092	243.804	4,07	0,90	8,53	0,9277	126,0	N/A	159,6	54,7	112,2
Operación 8	43.904	115.206	273.016	2,62	1,00	6,60	0,9206	123,5	120,7	144,2	49,4	107,0
Operación 9	39.681	111.487	265.897	2,81	1,02	6,88	0,9199	123,1	119,9	145,6	49,9	105,9
Operación 10	32.559	113.140	293.468	3,47	1,02	7,13	0,9186	123,6	N/A	144,2	49,4	106,2
Operación 11	24.496	111.381	309.489	4,55	0,93	8,29	0,9293	126,5	N/A	160,8	55,1	113,0

NA = No aplica

Tabla 12

	Resistencia en masa fundida (cN)	Viscosidad a 0,1 rad/s (Pa-s, 190 °C)	Viscosidad a 1 rad/s (Pa-s, 190 °C)	Viscosidad a 10 rad/s (Pa-s, 190 °C)	Viscosidad a 100 rad/s (Pa-s, 190 °C)	Relación de viscosidad (Viscosidad a 0,1 rad/s/Viscosidad a 100 rad/s) (190 °C)	Tan Delta a 0,1 rad/s (190 °C)
Operación 1	3,6	9.039	7.394	4.543	1.802	5,02	10,55
Operación 2	3,4	8.741	7.237	4.569	1.863	4,69	11,56
Operación 3	3,6	8.518	6.956	4.313	1.750	4,87	10,70
Operación 4	3,0	8.279	7.095	4.654	1.940	4,27	14,66
Operación 5	3,2	8.509	7.275	4.821	2.036	4,18	13,75
Operación 6	3,0	7.905	6.782	4.573	1.985	3,98	13,81
Operación 7	4,3	11.635	7.469	4.040	1.577	7,38	4,09
Operación 8	3,0	7.560	6.596	4.557	2.017	3,75	15,95
Operación 9	3,0	7.599	6.522	4.405	1.916	3,97	13,83
Operación 10	3,0	7.755	6.574	4.263	1.773	4,37	13,37
Operación 11	4,1	10.926	7.299	4.087	1.625	6,72	4,59

5 Como se aprecia en las Tablas 10, 11 y 12, los procatalizadores de partida tratados con el modificador A de donante de electrones muestran un aumento significativo en la densidad de polímero, el contenido de HDF, la temperatura máxima de HDF, la distribución del peso molecular, la temperatura de fusión, el calor de fusión, el porcentaje de cristalinidad, la temperatura de cristalización, la resistencia en masa fundida, la viscosidad a 0,1 rad/s y la relación de viscosidad y una disminución de la viscosidad a 100 rad/s y tan delta a 0,1 rad/s incluso a una relación de flujo másico de comonomero/etileno mucho más elevada en comparación con los procatalizadores de partida sin tratamiento con modificador de donante de electrones y los procatalizadores de partida tratados con el modificador de donante de electrones C. En consecuencia, al igual que con los resultados de la polimerización en reactor por lotes, la evaluación de la polimerización continua en reactor individual indica que determinados modificadores de donante de electrones exhiben de manera sorprendente e inesperada una elevada selectividad en cuanto a la supresión de la formación de copolímero y muestran un aumento significativo en la densidad de polímero y el contenido de HDF.

15 Además, como se aprecia en las Figuras 4A-C, los procatalizadores de partida tratados con el modificador de donante de electrones A muestran mejores propiedades de viscosidad en comparación con los procatalizadores de partida sin tratamiento con modificador de donante de electrones y los procatalizadores de partida tratados con el modificador de donante de electrones C. Estas propiedades de viscosidad mejoradas incluyen un aumento de la sensibilidad a cizalladura, o una mayor disminución de la viscosidad al aumentar la frecuencia, como se aprecia en las Figuras 4A-C y como se aprecia por una relación de viscosidad más alta en la Tabla 12.

20 En consecuencia, al igual que con la evaluación de la polimerización del reactor por lotes, los resultados de la polimerización continua en reactor individual muestran el descubrimiento sorprendente e inesperado de nuevas composiciones de procatalizador formadas a través del tratamiento con determinados modificadores de donante de electrones que suprimen sustancialmente las reacciones de copolimerización y, por lo tanto, producen polímeros de mayor densidad con bajo nivel. de incorporación de comonomero para la polimerización mediante proceso de disolución.

Polimerización continua en reactor doble

30 Se llevan a cabo más ejemplos comparativos y de trabajo en una configuración de reactor continuo de reactor doble. Específicamente, se preparan los siguientes ejemplos comparativos y de trabajo de la siguiente manera. Todas las materias primas (monómero y comonomero) y el disolvente del proceso (un disolvente parafínico y cicloparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho adecuado para mantener una única fase líquida en todo el intervalo de condiciones de reacción) se purifican con tamices moleculares antes de introducirlos en el entorno de reacción. El hidrógeno de alta pureza se suministra mediante una tubería compartida y se seca con un tamiz molecular. Las corrientes de alimentación de monómero del reactor se presurizan mediante un compresor mecánico por encima de la presión de reacción. Las corrientes de alimentación de disolvente se presurizan mediante una bomba por encima de la presión de reacción. La alimentación de comonomero se presuriza mediante una bomba por encima de la presión de reacción. Los componentes de catalizador individuales se diluyen manualmente por lotes hasta concentraciones específicas de componente con disolvente purificado y se presurizan por encima de la presión de reacción. Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico y se controlan de forma independiente con bombas dosificadoras.

Los reactores de polimerización en disolución continua constan de dos reactores de tanque con agitación continua (CSTR), adiabáticos y llenos de líquido alineados en una configuración en serie. Es posible un control independiente de todas las alimentaciones nuevas de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes catalíticos. La temperatura de la corriente de alimentación nueva total a los reactores (disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno) se controla haciendo pasar las corrientes de alimentación a través de intercambiadores de calor. Las alimentaciones nuevas totales a los reactores de polimerización se inyectan en los reactores en un punto concreto de cada reactor. Los componentes del catalizador se inyectan en los reactores de polimerización separados de las otras alimentaciones. Las condiciones de proceso para cada reactor son de acuerdo con la Tabla 13. Un agitador en cada reactor es responsable de mezclar los reactivos de forma continua. Un baño de aceite proporciona un ajuste fino del control de temperatura del reactor. En la configuración de reactor doble en serie, el efluente del primer reactor de polimerización sale del primer reactor y se añade al segundo reactor separado de las nuevas alimentaciones al segundo reactor.

El efluente del segundo reactor penetra en una zona donde se desactiva con la adición y la reacción con un reactivo adecuado (normalmente agua). En este mismo punto de salida del reactor también se pueden agregar otros aditivos. Tras la desactivación del catalizador y cualquier adición de aditivo, el efluente del reactor entra en un sistema de desvolatilización donde el polímero se elimina de la corriente no polimérica. La corriente no polimérica se elimina del sistema. La masa fundida polimérica aislada se somete a formación de pellas y se recoge.

El catalizador Cat-A es bis((2-oxoil-3-(3,5-bis-(1,1-dimetiletil)fenil)-5-(metil)fenil)-(5-2-metil)propano-2-il)2-fenoxi)-1,3-propanodiol circonio (IV) dimetilo, como se divulga en el documento WO 2007/136494, que se incorpora por referencia en su totalidad en la presente memoria.

El co-catalizador Co-Cat-A es una mezcla de sales de metildi(alquil C₁₄₋₁₈)amonio de tetraquis (pentafluorofenil)borato, preparadas por medio de reacción de una trialquilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, disponible de Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li[B(C₆F₅)₄], sustancialmente como se divulga en la patente de Estados Unidos Nº. 5.919.9883, Ej. 2., que se adquieren en Boulder Scientific y se utilizan sin purificación adicional.

El co-catalizador Co-Cat-B fue MMAO-3A adquirido de Akzo Nobel y se usó sin purificación adicional.

El co-catalizador Co-Cat-C es trietilaluminio. El disolvente es SBP 100/140.

Las condiciones de reacción se proporcionan en la Tabla 13 y las propiedades medidas de los polímeros resultantes se proporcionan en las Tablas 14, 15 y 16.

Tabla13

Número de operación		Operación 12	Operación 13	Operación 14
Configuración del reactor		Serie doble	Serie doble	Serie doble
Tipo de comonómero	Tipo	Octeno-1	Octeno-1	Octeno-1
Temperatura de alimentación del reactor 1	°C	7	7	7
Relación de flujo másico de disolvente de alimentación nuevo/etileno del reactor 1	kg/kg	9,9	9,7	9,7
Relación de flujo másico de comonómero de alimentación nuevo/etileno del reactor 1	kg/kg	0,35	0,48	0,46
Relación de flujo másico de hidrógeno de alimentación nuevo/etileno del reactor 1	kg/kg	1,9E-04	1,5E-04	1,6E-04
Temperatura del reactor 1	°C	125	125	125
Presión del reactor 1	barg (MPa)	28 (2,8)	28 (2,8)	28 (2,8)
Tiempo de residencia del reactor 1	min	7,4	8,1	8,1
Conversión de etileno del reactor 1	%	89,1	89,7	89,4
Tipo de catalizador del reactor 1	Tipo	Cat-A	Cat-A	Cat-A
Tipo de co-catalizador del reactor 1	Tipo	Co-Cat-A	Co-Cat-A	Co-Cat-A
Relación molar de co-catalizador 1 con respecto a catalizador del reactor 1 (relación de B con respecto a componente metálico)	mol/mol	1,2	1,2	1,2
Tipo de co-catalizador 2 del reactor 1	Tipo	Co-Cat-B	Co-Cat-B	Co-Cat-B
Relación molar del cocatalizador 2 con respecto a catalizador del reactor 1 (relación de Al con respecto a componente metálico)	mol/mol	22	23	60
Temperatura de alimentación del reactor 2	°C	20	20	20

Número de operación		Operación 12	Operación 13	Operación 14
Relación de flujo másico de disolvente de alimentación nuevo/etileno del reactor 2	kg/kg	3,5	3,5	3,5
Relación de flujo másico de comonomero de alimentación nuevo/etileno del reactor 2	kg/kg	0	0	0
Relación de flujo másico de hidrógeno de alimentación nuevo/etileno del reactor 2	kg/kg	8,3E-05	2,6E-04	2,0E-04
Temperatura del reactor 2	°C	185	185	185
Presión del reactor 2	barg (MPa)	28 (2,8)	28 (2,8)	28 (2,8)
Tiempo de residencia del reactor 2	min	4,4	4,7	4,7
Conversión de etileno del reactor 2	%	87	86	86,2
Tipo de catalizador del reactor 2	Tipo	PCAT-5	PCAT-4A	PCAT-2A
Tipo de co-catalizador del reactor 2	Tipo	Co-Cat-C	Co-Cat-C	Co-Cat-C
Relación molar de co-catalizador 1 con respecto a catalizador del reactor 2 (relación de Al con respecto a componente de Ti)	mol/mol	10	16	16

Tabla 14

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	I2 (g/10 min)	I10/I2	Densidad (g/cc)	Tm1 (°C)	Calor de fusión (J/g)	% Crist.	Tc1 (°C)
Operación 12	41.576	108.779	212.412	2,62	0,88	8,62	0,9294	125,5	158,1	54,1	111,5
Operación 13	35.357	110.389	226.254	3,12	0,86	7,38	0,9312	127,2	167,7	57,4	112,1
Operación 14	34.031	110.154	232.610	3,24	0,93	7,24	0,9329	127,6	172,0	58,9	111,6

Tabla 15

	Tp1 (° C)	Tp2 (° C)	Tp3 (° C)	Wt1 (%)	Wt2 (%)	Wt3 (%)
Operación 12	29,61	81,48	98,57	0,30	42,57	57,1
Operación 13	29,76	75,62	100,17	0,39	42,54	57,05
Operación 14	29,71	76,43	100,21	0,40	42,59	56,99

5

Tabla 16

	Resistencia en masa fundida (cN)	Viscosidad a 0,1 rad/s (Pa-s, 190 °C)	Viscosidad a 1 rad/s (Pa-s, 190 °C)	Viscosidad a 10 rad/s (Pa-s, 190 °C)	Viscosidad a 100 rad/s (Pa-s, 190 °C)	Relación de viscosidad (Viscosidad 0,1 rad/s/ Viscosidad 100 rad/s) (190 °C)	Tan Delta a 0,1 rad/s (190 °C)
Operación 12	4,0	9.492	7.241	4.680	2.050	4,63	6,86
Operación 13	3,8	10.367	7.635	4.797	2.001	5,18	6,39
Operación 14	3,6	9.383	7.052	4.503	1.914	4,90	7,11

10

15

Como se aprecia en las Tablas 14, 15 y 16, los procatalizadores de partida tratados con el modificador A de donante de electrones muestran un aumento en la separación del pico de copolímero (Tp2) y el pico de HDF (Tp3), distribución del peso molecular, temperatura de fusión, calor de fusión, porcentaje de cristalinidad y relación de viscosidad, así como una disminución de la viscosidad a 100 rad/s en comparación con los procatalizadores de partida sin tratamiento de modificador de donante de electrones. Por consiguiente, la evaluación de la polimerización continua en reactor doble indica que el modificador A de donante de electrones muestra de manera sorprendente e inesperada una alta selectividad para suprimir la formación de copolímero y muestra un aumento significativo de la densidad de polímero y el contenido de HDF. En este sentido, los resultados de la polimerización continua en reactor doble muestran el descubrimiento sorprendente e inesperado de nuevas composiciones de procatalizador con baja capacidad de

5 incorporación de comonomero que se pueden usar en la producción de PE mediante proceso en disolución que requieren un reactor vinculado para producir una parte de polímero con alto nivel de comonomero y otro reactor para producir una parte de polímero con bajo nivel de comonomero. Una reducción adicional en la incorporación de comonomero mejoraría la capacidad para aumentar las diferencias entre esas dos partes de polímero con el fin de lograr mejoras en las propiedades del polímero global.

En consecuencia, estos catalizadores proporcionan la capacidad adicional para expandir la ventana de diseño de la producción de PE, incluida la producción de PE que requiere que uno de los reactores vinculados produzca una parte de polímero polimérica con alto nivel de comonomero y otro reactor para producir una parte de polímero con bajo nivel de comonomero.

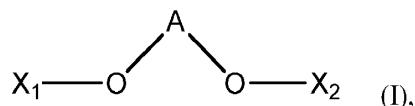
REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para preparar una composición de procatalizador que comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar un compuesto de organomagnesio soluble en hidrocarburos o un complejo del mismo en un disolvente de hidrocarburo con un haluro metálico o no metálico activo para formar un soporte de haluro de magnesio;

5 (b) poner en contacto el soporte de haluro de magnesio y un compuesto que contiene titanio para formar un procatalizador de titanio sobre soporte; y

(c) poner en contacto el procatalizador de titanio sobre soporte con un modificador de donante de electrones que tiene la fórmula (I):



10 donde:

A es $-\text{CR}^1\text{R}^2\text{CR}^3\text{R}^4\text{CR}^5\text{R}^6-$ o $-\text{SiR}^7\text{R}^8-$;

cada uno de X_1 y X_2 es hidrógeno, R o $\text{C}(=\text{O})\text{R}$;

R es un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que está opcionalmente sustituido con uno o más halógenos o al menos un grupo funcional que comprende al menos un heteroátomo; y

15 cada uno de R^1 a R^8 es hidrógeno o un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que opcionalmente se compone de al menos un heteroátomo,

donde el número total de átomos distintos de hidrógeno en R^1 a R^6 o R^7 a R^8 es mayor que 2, donde R^1 a R^6 o R^7 a R^8 forma opcionalmente una estructura cíclica,

y

20 donde X_1 y X_2 no son ambos hidrógeno.

2.- El proceso de la reivindicación 1, donde que X_1 y X_2 son grupos alquilo, donde cada uno de R^1 , R^2 , R^5 y R^6 es hidrógeno, y donde cada uno de R^3 , R^4 , R^7 y R^8 es un hidrocarbilo ramificado o cíclico.

3.- El proceso de la reivindicación 1, donde el grupo $\text{X}_1\text{-O}$, el grupo $\text{X}_2\text{-O}$, o ambos grupos están sustituidos con un grupo funcional que comprende al menos un heteroátomo seleccionado entre N, O, P y S.

25 4.- El proceso de la reivindicación 1, donde la etapa (c) incluye la adición del modificador de donante de electrones al procatalizador de titanio sobre soporte en una relación de donante/titanio de 0,01 a 100.

5.- El proceso de la reivindicación 4, donde la etapa (c) incluye la adición del modificador de donante de electrones al procatalizador de titanio sobre soporte en una relación de donante/titanio de 0,1 a 10 y curado durante al menos 1 minuto.

30 6.- El proceso de la reivindicación 1, donde se usa un haluro metálico en las etapas (a), (b) y/o (c).

7.- El proceso de la reivindicación 6, donde el haluro metálico es un haluro de aluminio.

8.- El proceso de la reivindicación 1, donde el disolvente de hidrocarburo de la etapa (a) también está presente en las etapas (b) y (c).

35 9.- Un proceso en disolución para la polimerización de etileno y al menos un monómero polimerizable adicional para formar una composición polimérica, comprendiendo el proceso:

poner en contacto etileno y el monómero polimerizable adicional con una composición catalítica en condiciones de polimerización;

donde la composición catalítica comprende una composición de procatalizador y un cocatalizador de alquil-aluminio;

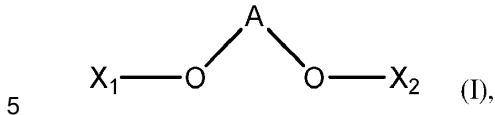
donde el monómero polimerizable adicional es una α -olefina C_{3-20} ; y

40 donde la composición de procatalizador se prepara de acuerdo con un proceso que comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar un compuesto de organomagnesio soluble en hidrocarburos o un complejo del mismo en un disolvente de hidrocarburo con un haluro metálico o no metálico activo para formar un soporte de haluro de magnesio;

(b) poner en contacto el soporte de haluro de magnesio y un compuesto que contiene titanio para formar un procatalizador de titanio sobre soporte; y

(c) poner en contacto el procatalizador de titanio sobre soporte con un modificador de donante de electrones que tiene la fórmula (I):



donde:

A es $-\text{CR}^1\text{R}^2\text{CR}^3\text{R}^4\text{CR}^5\text{R}^6-$ o $-\text{SiR}^7\text{R}^8-$;

cada uno de X_1 y X_2 es hidrógeno, R o $\text{C}(=\text{O})\text{R}$;

10 R es un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que está opcionalmente sustituido con uno o más halógenos o al menos un grupo funcional que comprende al menos un heteroátomo; y

cada uno de R^1 a R^8 es hidrógeno o un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que opcionalmente se compone de al menos un heteroátomo,

donde el número total de átomos distintos de hidrógeno en R^1 a R^6 o R^7 a R^8 es mayor que 2,

donde R^1 a R^6 o R^7 a R^8 opcionalmente forma una estructura cíclica, y en la que X_1 y X_2 no son ambos hidrógeno.

15 10.- El proceso de la reivindicación 9, donde X_1 y X_2 son grupos alquilo, donde cada uno de R^1 , R^2 , R^5 y R^6 es hidrógeno, y donde cada uno de R^3 , R^4 , R^7 y R^8 es un hidrocarbilo ramificado o cíclico.

11.- El proceso de la reivindicación 9, donde el grupo $\text{X}_1\text{-O}$, el grupo $\text{X}_2\text{-O}$, o ambos grupos están sustituidos con un grupo funcional que comprende al menos un heteroátomo.

FIG. 1A

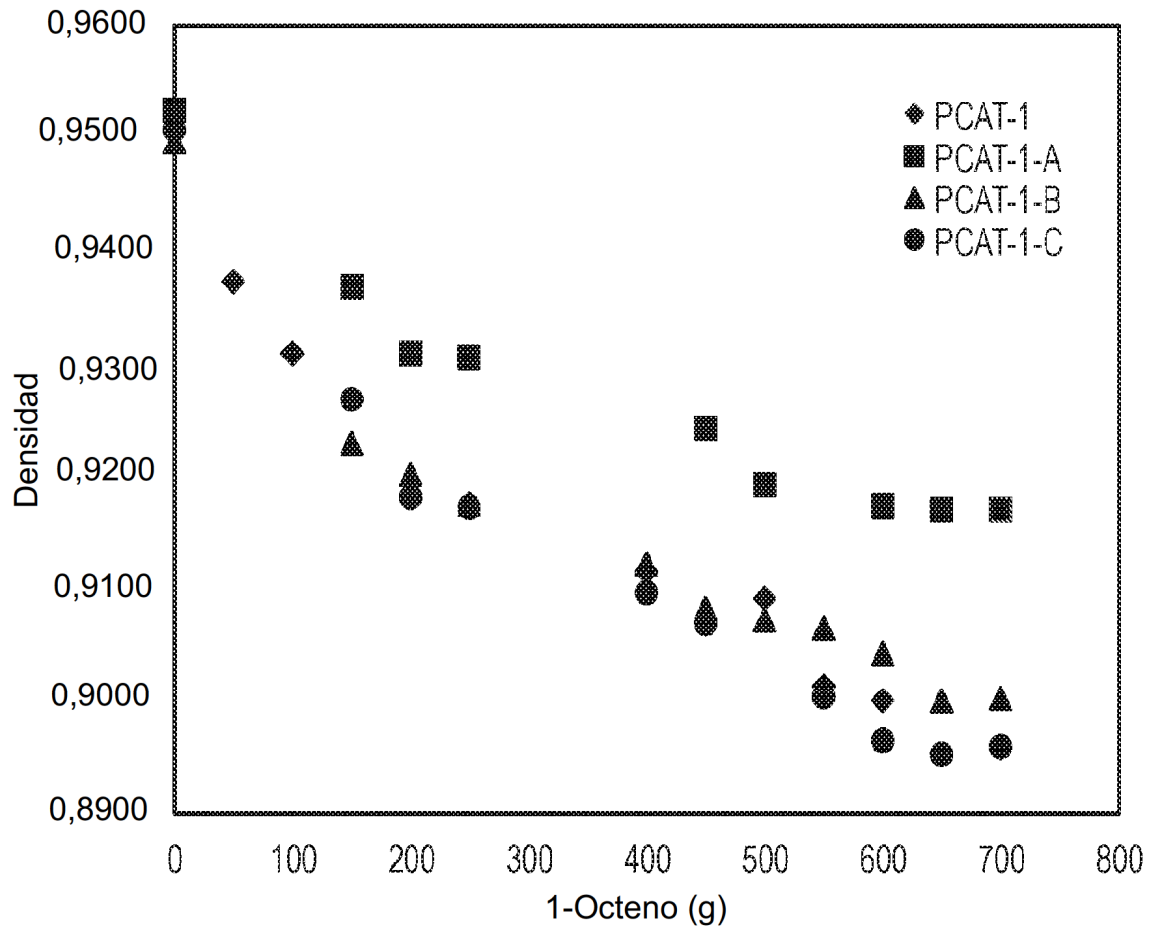


FIG. 1B

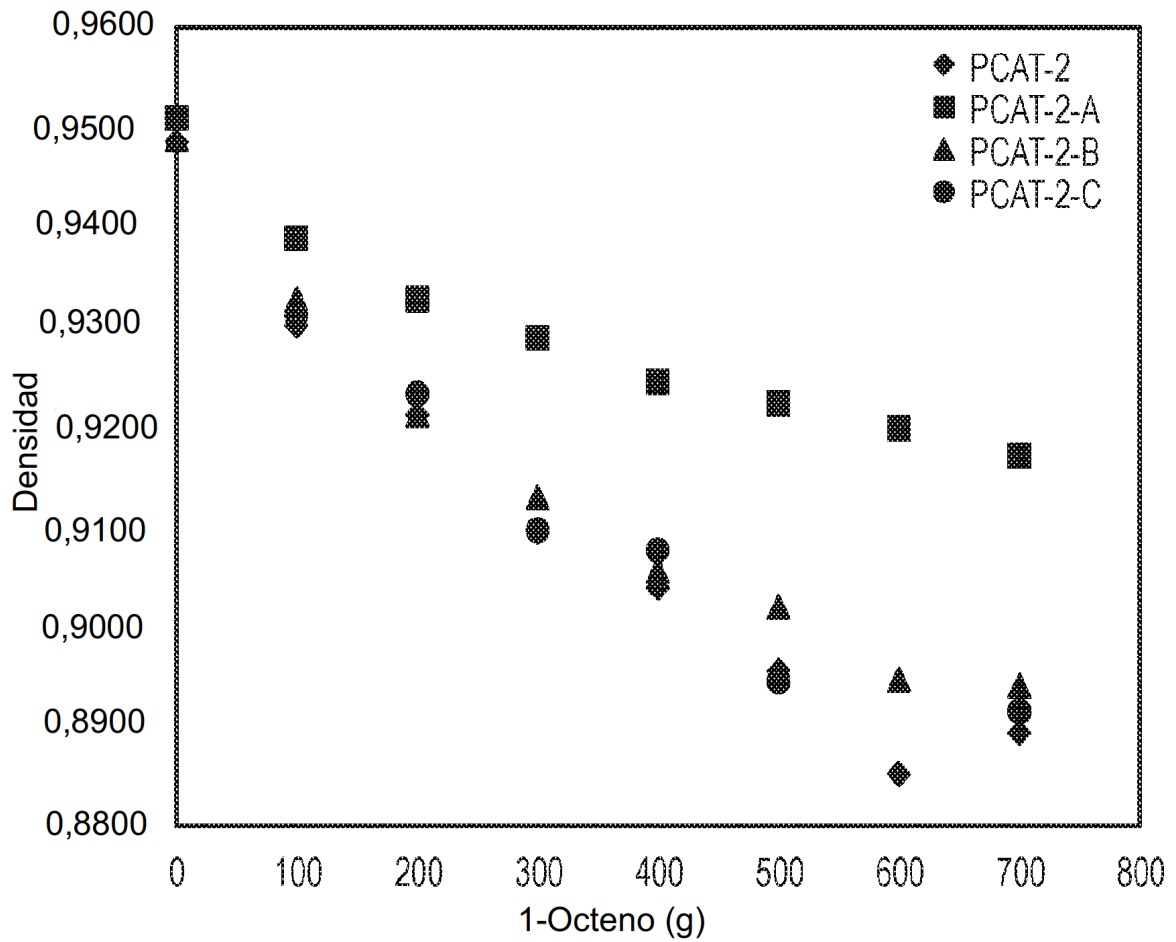


FIG. 1C

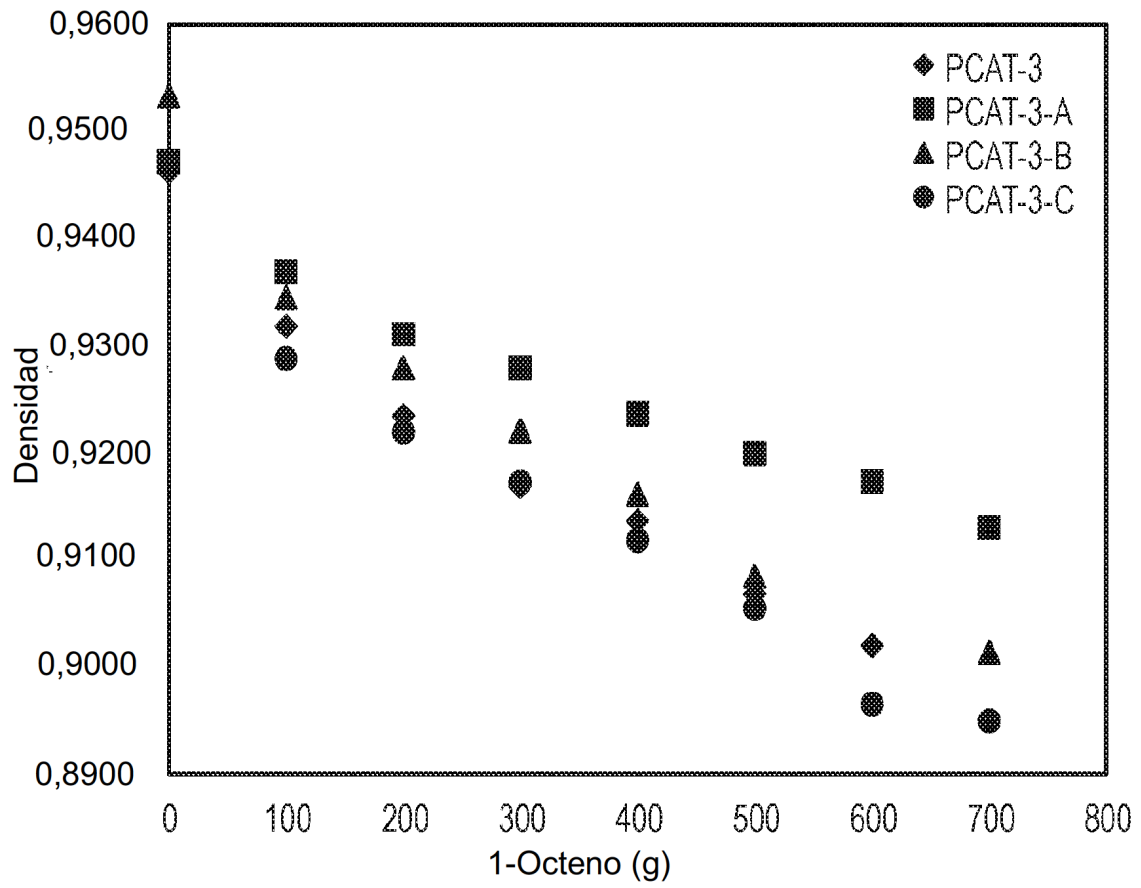


FIG. 1D

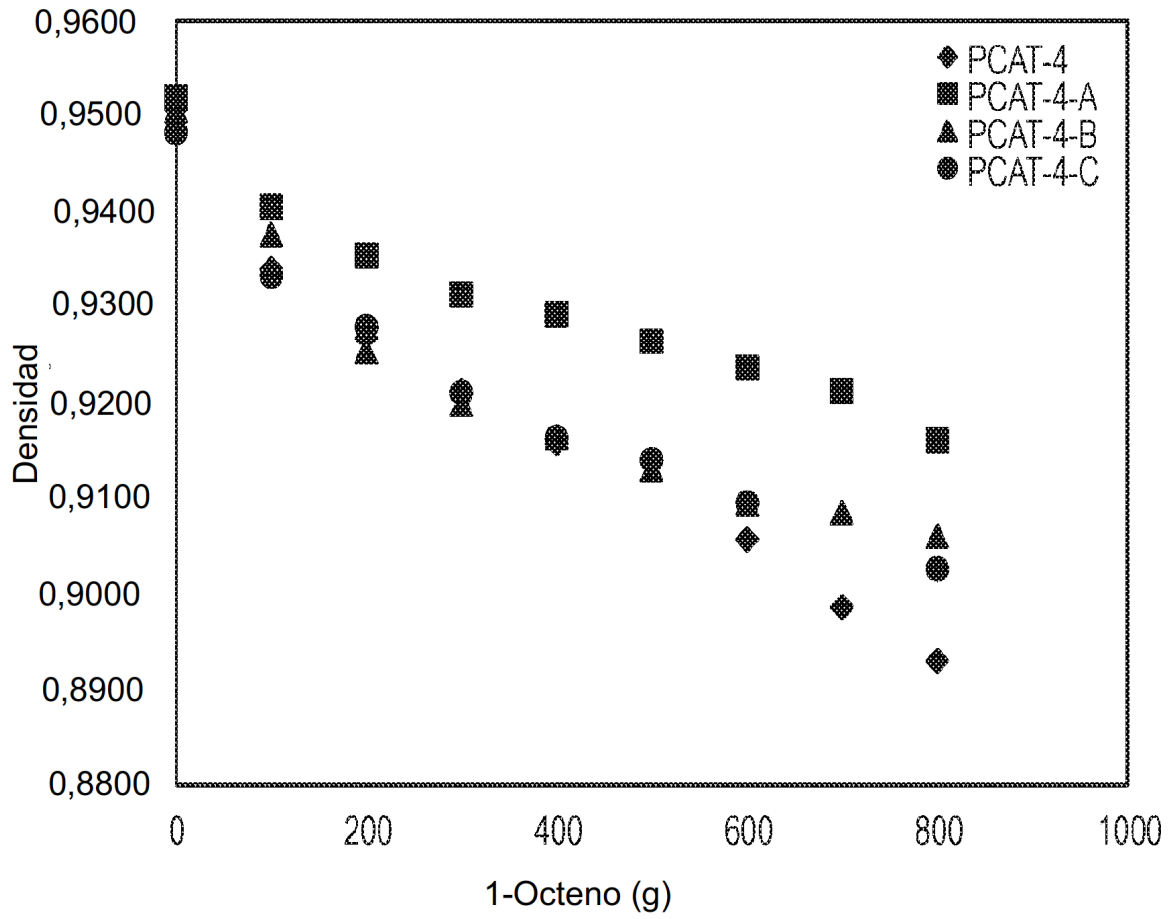


FIG. 2A

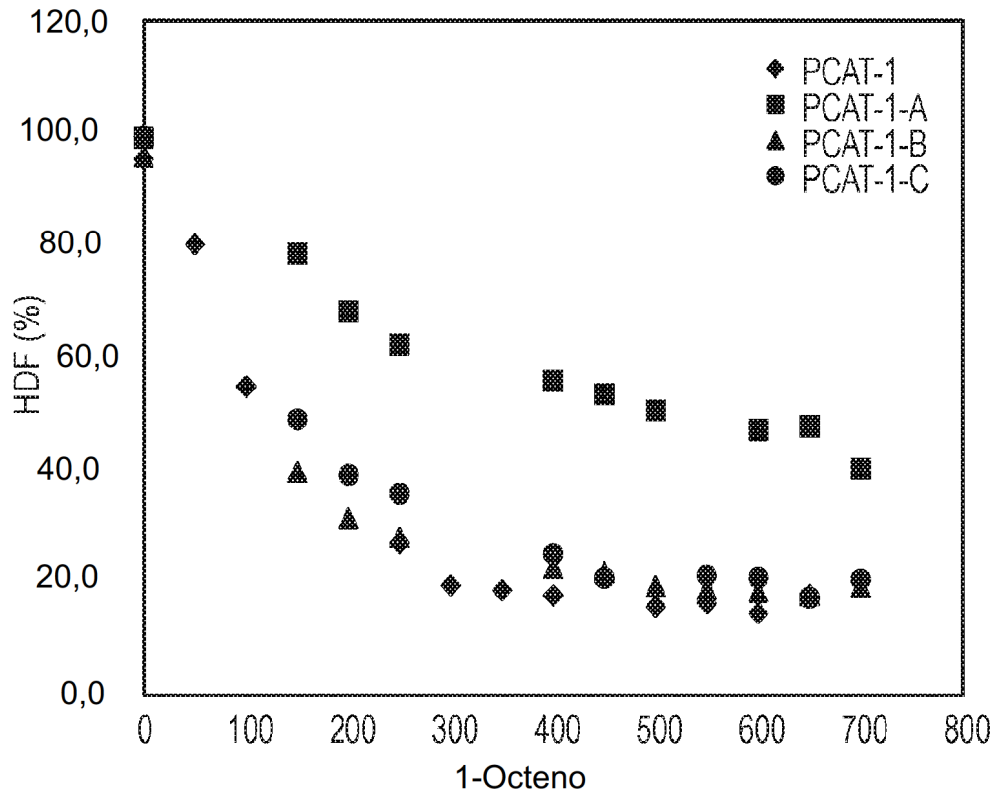


FIG. 2B

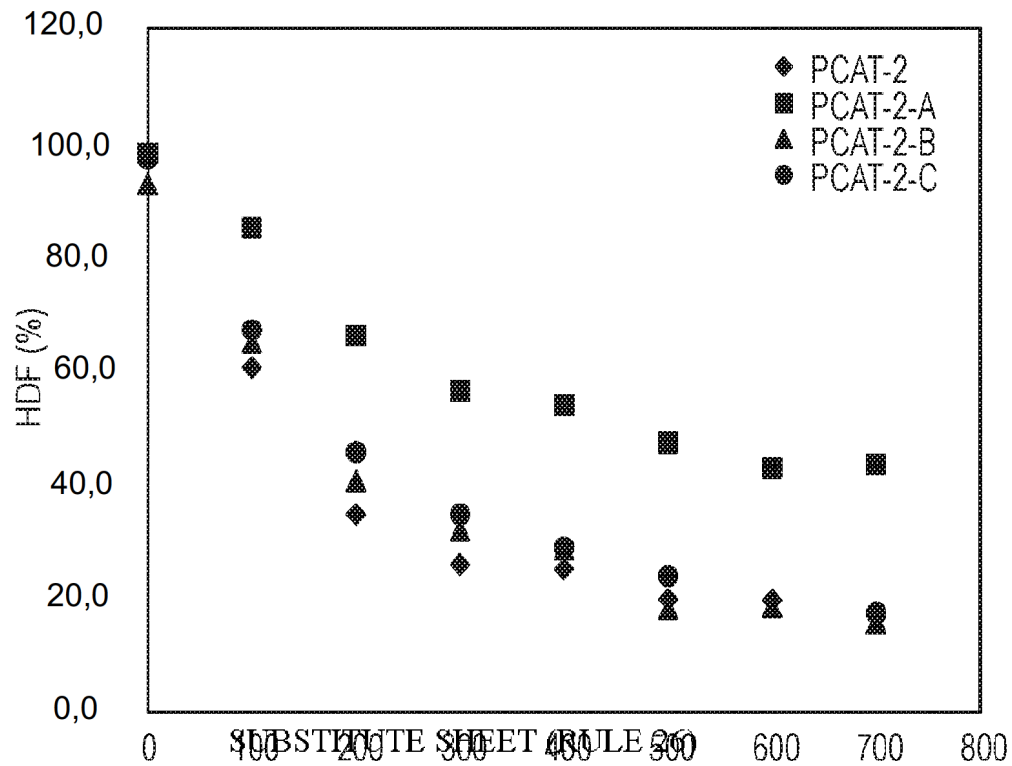


FIG. 2C

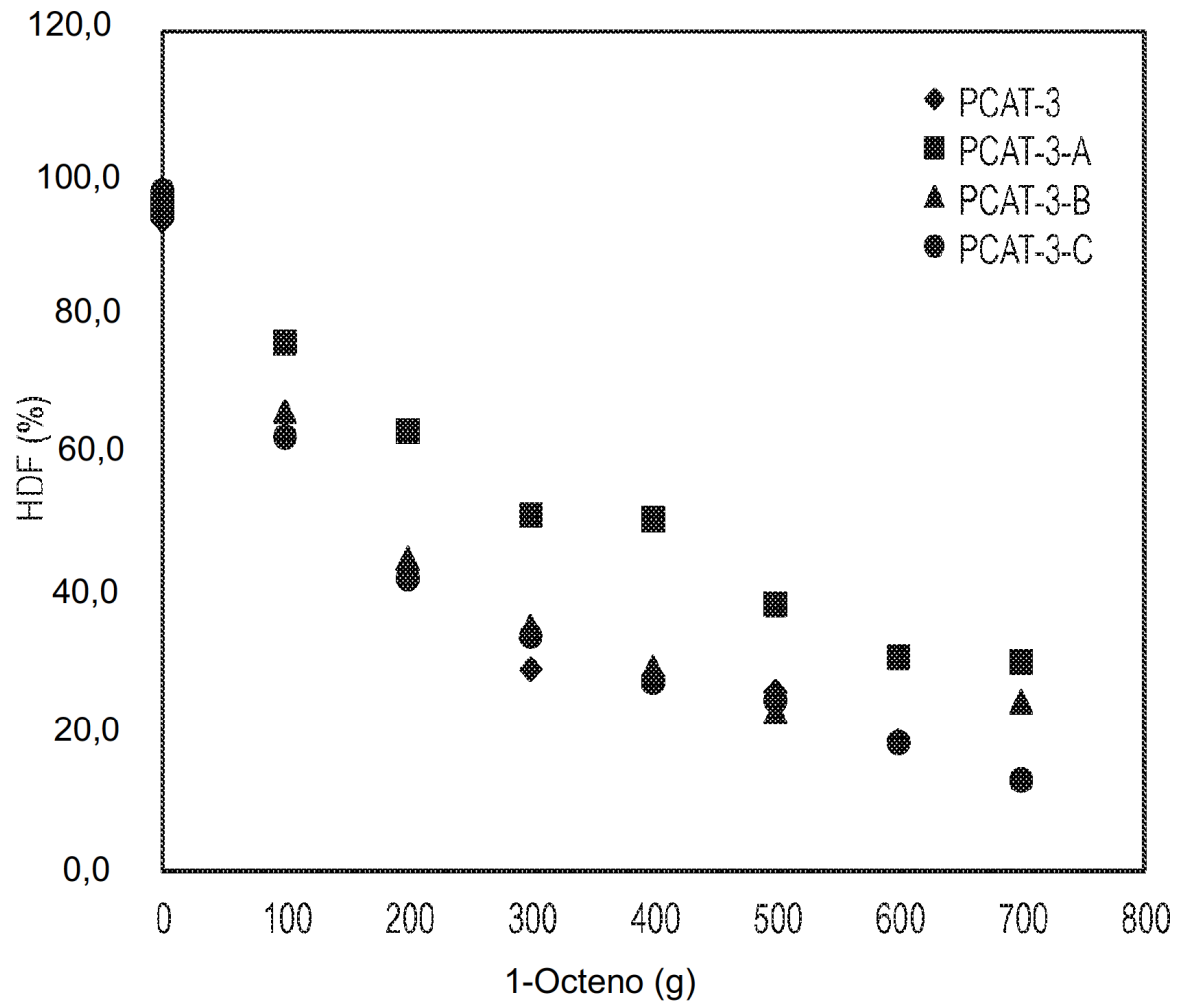


FIG. 2D

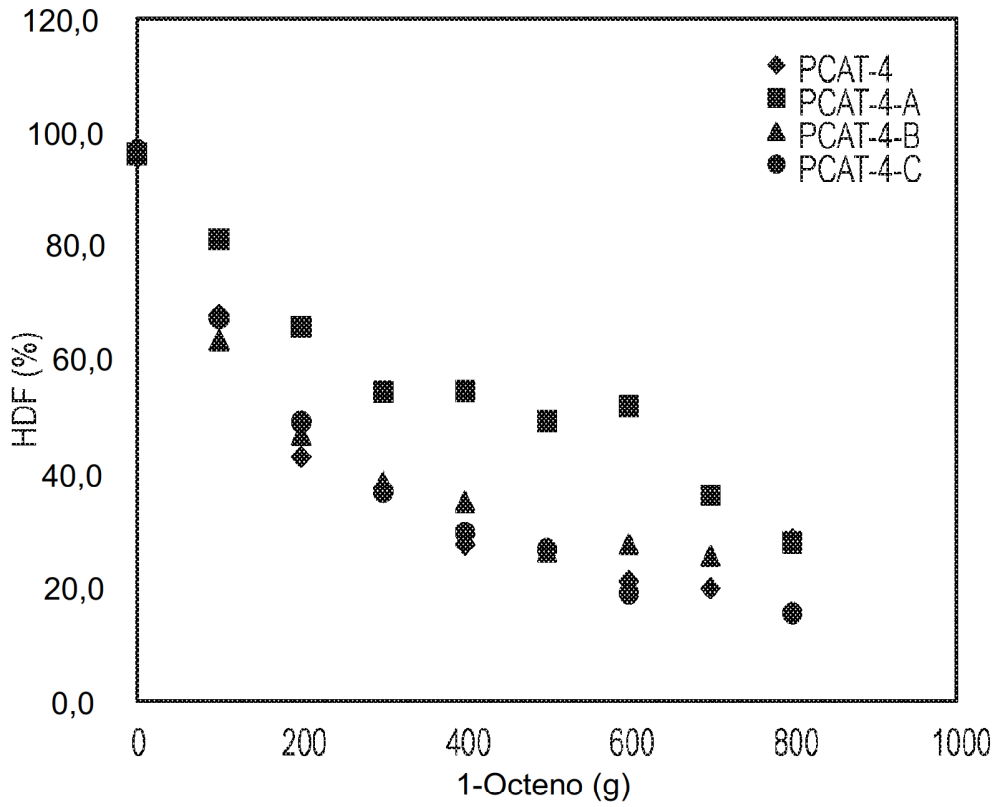


FIG. 3A

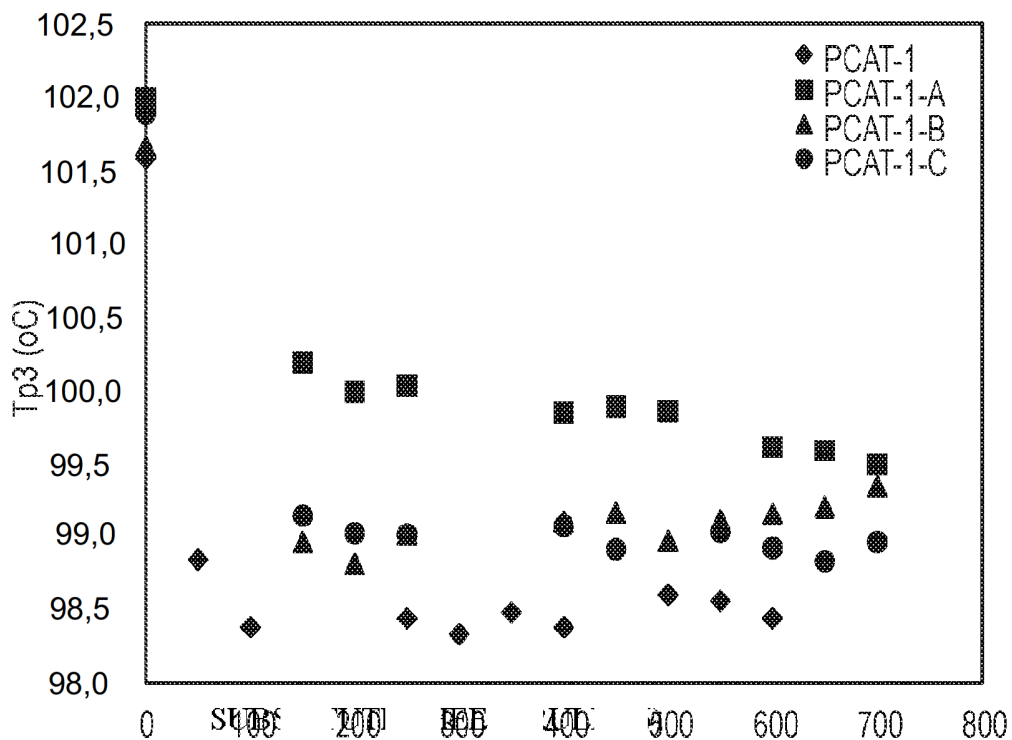


FIG. 3B

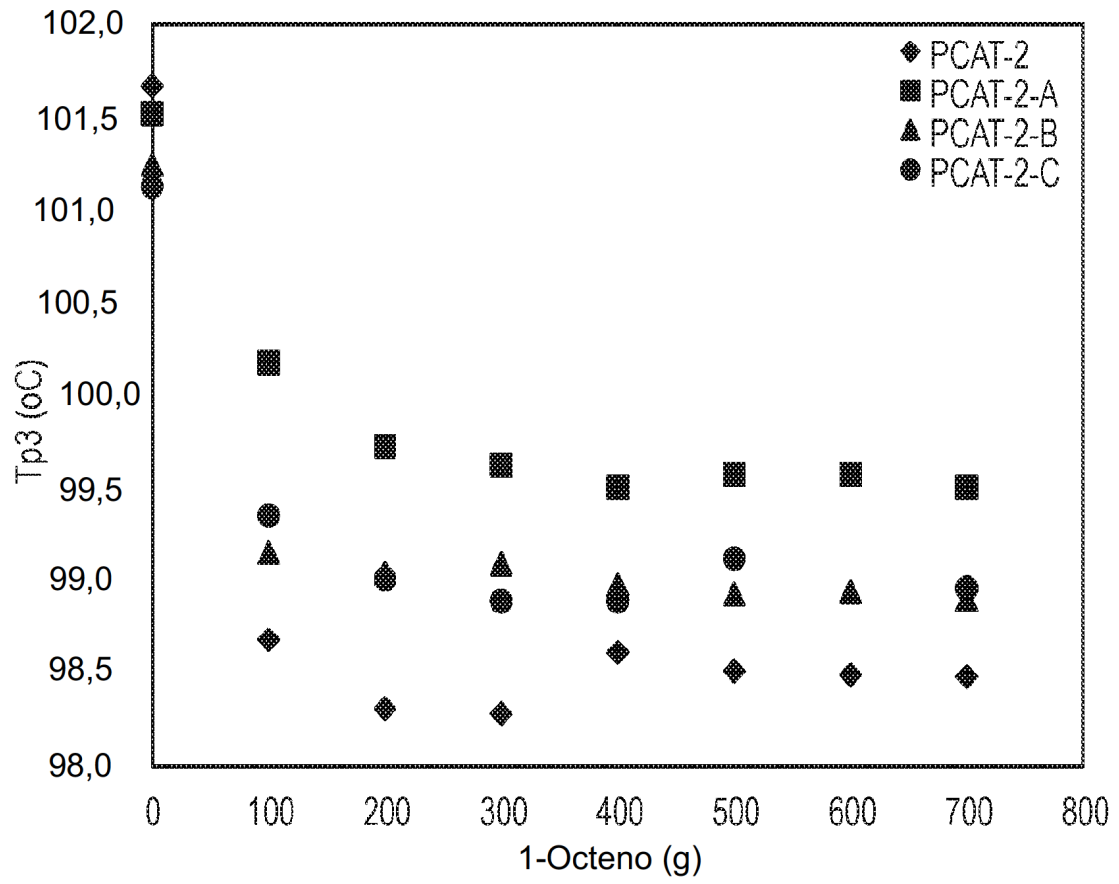


FIG. 3C

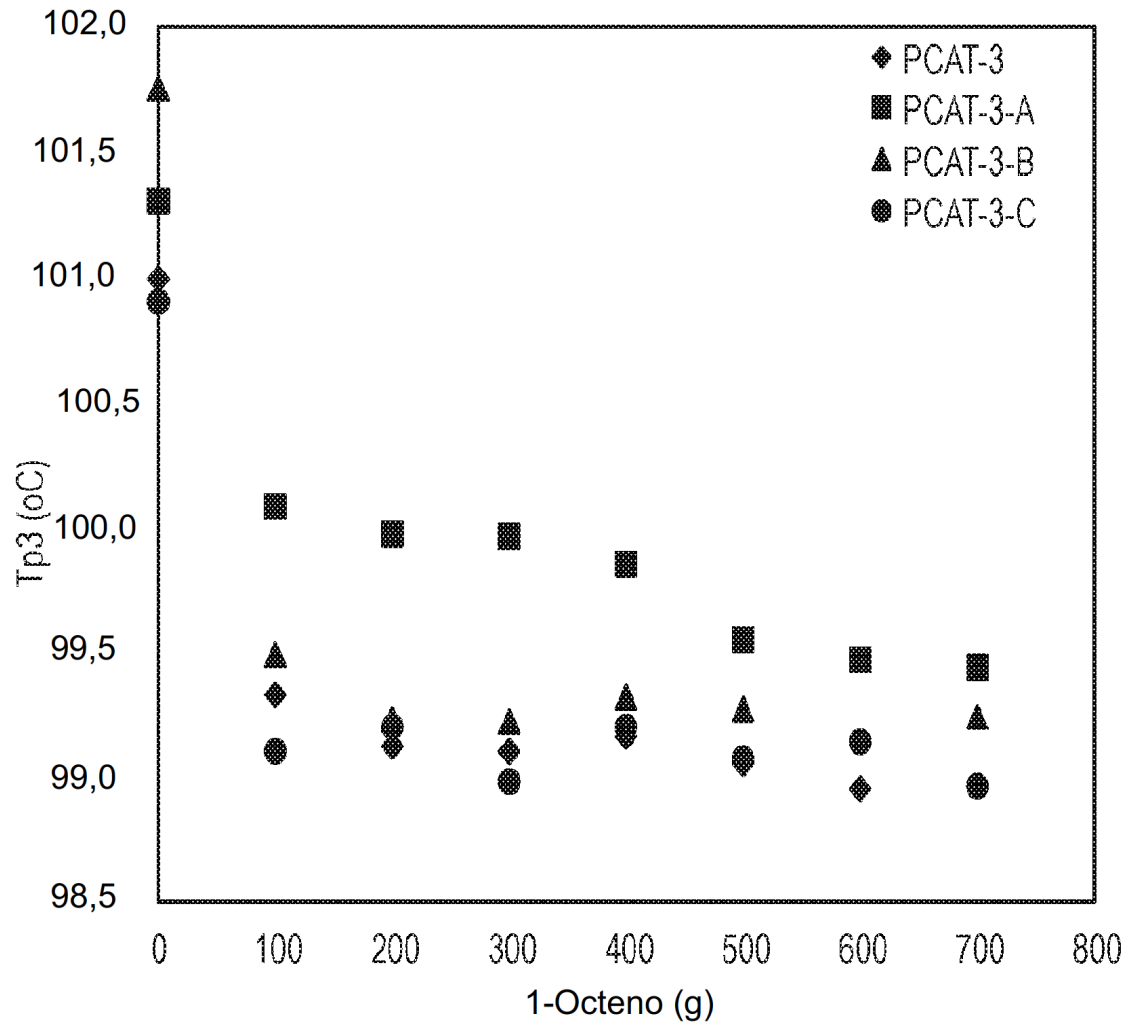


FIG. 3D

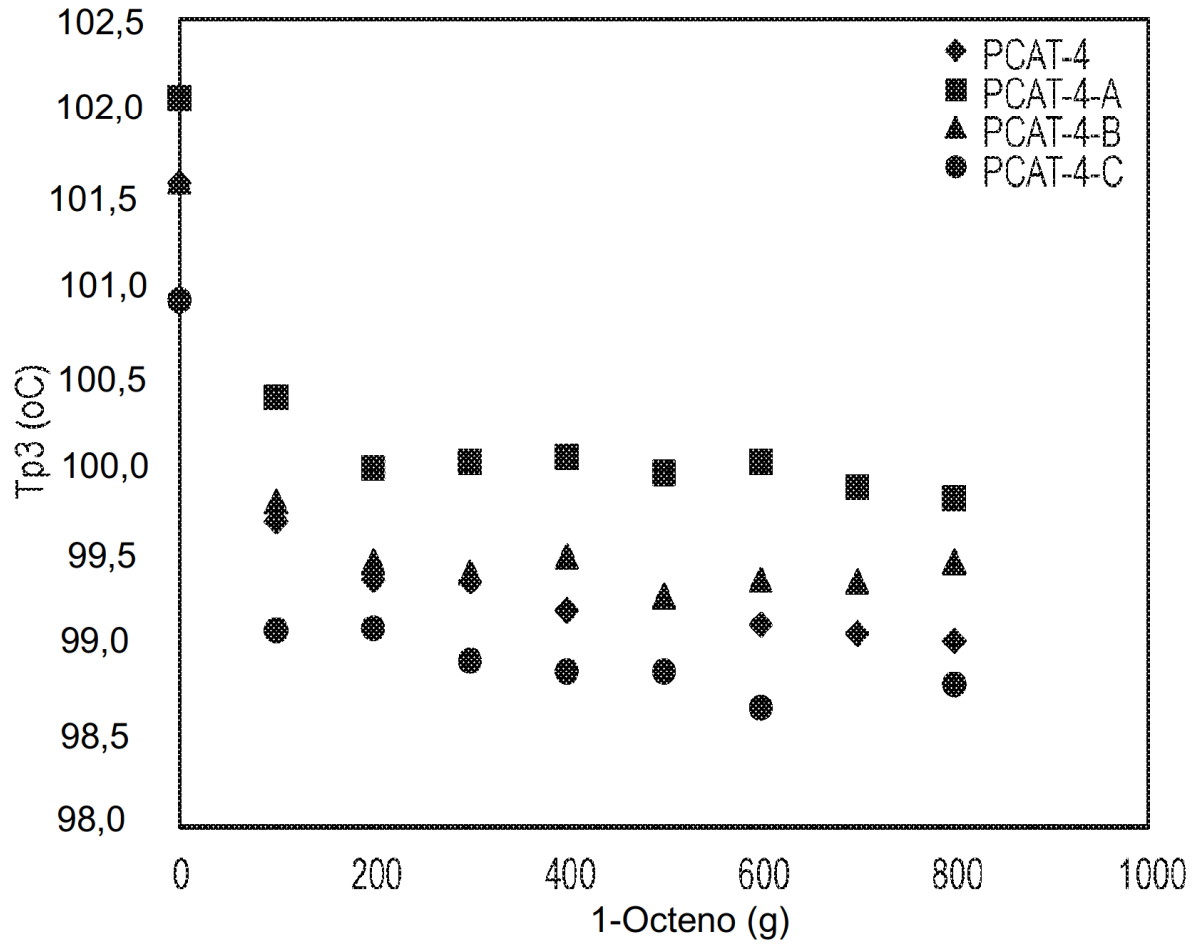


FIG. 4A

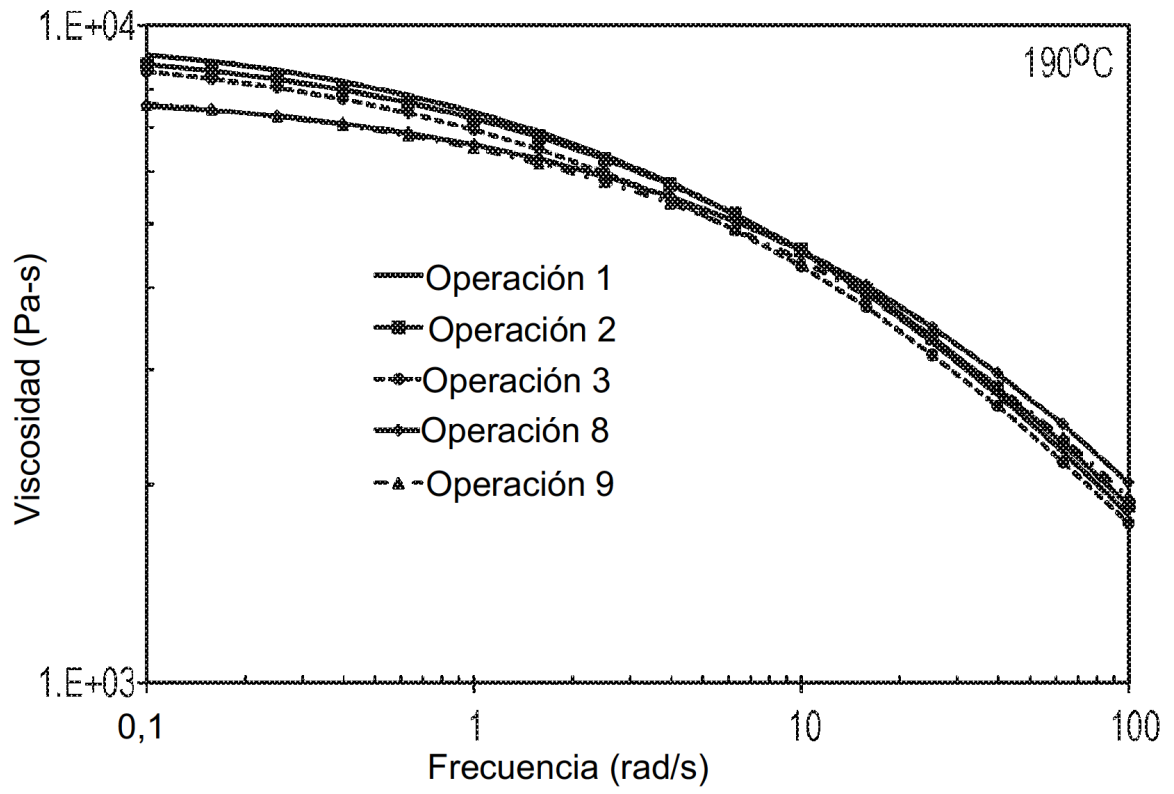


FIG. 4B

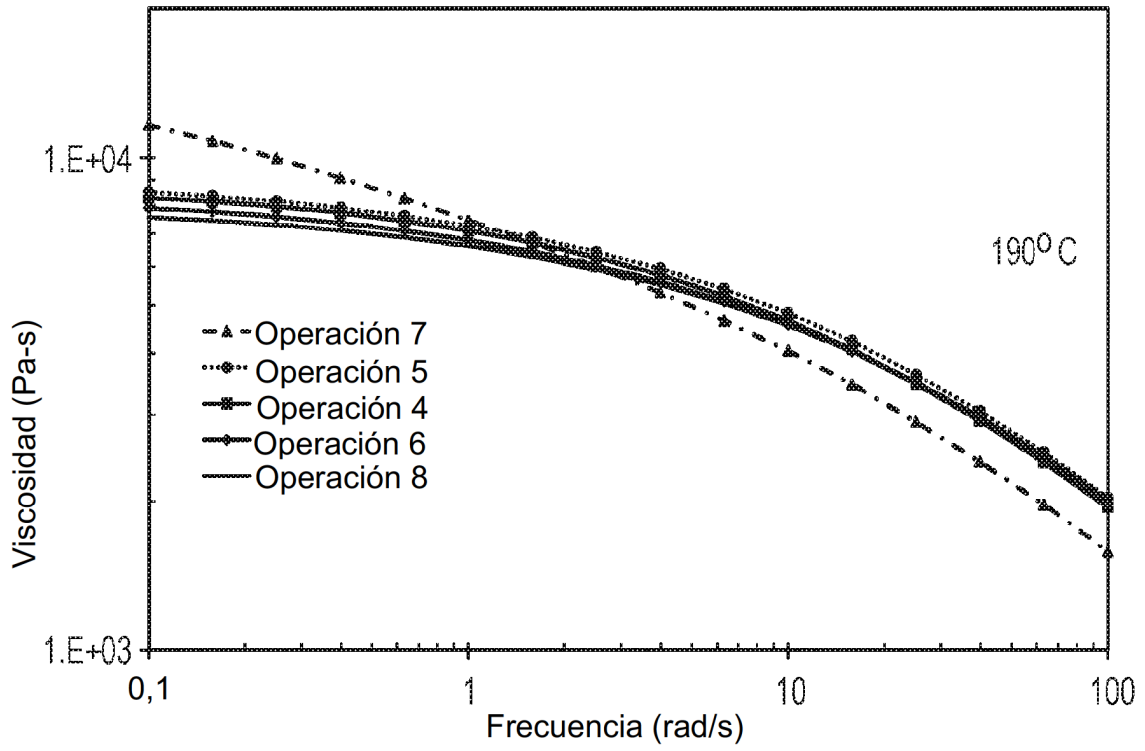


FIG. 4C

