

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 585**

51 Int. Cl.:

C07C 67/14 (2006.01)
C07C 69/76 (2006.01)
C07C 69/78 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)
C08F 4/649 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2009 E 09789941 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2323968**

54 Título: **Donador interno para catalizadores de polimerización de olefina**

30 Prioridad:

29.07.2008 US 181907

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

31.05.2013

73 Titular/es:

BASF CORPORATION (100.0%)
100 Campus Drive
Florham Park, NJ 07932, US

72 Inventor/es:

CHANG, MAIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 405 585 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

Donador interno para catalizadores de polimerización de olefina

Campo técnico

5 Se describen donadores de electrones internos, métodos de elaboración de donadores de electrones internos, componentes catalizadores sólidos de titanio, sistemas catalizadores que contienen componentes catalizadores sólidos de titanio, métodos de elaboración de componentes catalizadores sólidos de titanio, y métodos de polimerización o copolimerización de una olefina alfa usando un sistema catalizador que contiene un componente del catalizador sólido de titanio.

Antecedentes

10 Las poliolefinas son una clase de polímeros derivados de olefinas simples. Los métodos conocidos de fabricación de poliolefinas implican el uso de catalizadores de polimerización tipo Ziegler-Natta. Estos catalizadores polimerizan monómeros de vinilo utilizando un haluro de metal de transición para proporcionar un polímero estereorregulado.

15 Existen numerosos catalizadores de polimerización tipo Ziegler-Natta. Los catalizadores tienen diferentes características y/o conducen a la producción de poliolefinas que tienen diversas propiedades. Por ejemplo, ciertos catalizadores tienen una alta actividad mientras que otros catalizadores tienen baja actividad, y de manera similar ciertos catalizadores tienen una larga vida, mientras que otros catalizadores tienen una vida corta. Por otra parte, las poliolefinas elaboradas con el uso de catalizadores de polimerización tipo Ziegler-Natta varían en estereorregularidad, distribución de peso molecular, resistencia al impacto, fluidez en estado fundido, rigidez, capacidad de sellado térmico, isotacticidad, y similares.

20 El documento WO 2007/018909 A1 describe sistemas de catalizadores y métodos de fabricación de los sistemas catalizadores para la polimerización de una olefina que contiene un componente del catalizador sólido de titanio que contiene un compuesto inorgánico de titanio, un aducto de alcohol de magnesio elaborado a partir de un compuesto de inorgánico de magnesio y un alcohol, y un soporte poroso que tiene al menos una determinada área superficial específica, un determinado volumen de poro, y un cierto tamaño promedio de partícula. El sistema catalizador de acuerdo con el documento WO 2007/018909 A1 puede contener además un compuesto de organoaluminio y, opcionalmente, un compuesto de organosilicio. El componente del catalizador sólido de titanio puede comprender también un donador interno de electrones. También se divulgan métodos de elaboración de poliolefinas.

30 Los catalizadores útiles de polimerización tipo Ziegler-Natta fabricados a través de un método de precipitación se elaboran mediante un compuesto orgánico de magnesio como material de partida. El compuesto orgánico de magnesio conduce a la formación de una partícula deseable de catalizador de forma esférica. El reemplazo del compuesto orgánico de magnesio como material de partida con un haluro de magnesio notablemente menos costoso da como resultado una partícula de catalizador con una morfología que es difícil de controlar y esférica o el uso de procesos costosos tales como congelación por atomización (proceso donde se mezcla $MgCl_2$ con etanol, se calienta para formar una mezcla fundida, y luego se la atomiza a través de una boquilla en forma de un líquido frío o de un gas).

Resumen

40 A continuación se presenta un resumen simplificado de la innovación con el fin de proporcionar un conocimiento básico de algunos aspectos de la innovación. Este resumen no es una visión amplia de la innovación. No se pretende ni identificar elementos clave o críticos de la innovación ni delimitar el alcance de la innovación. Más bien, el único fin de este resumen es presentar algunos conceptos de la innovación en una forma simplificada como un prelude de la descripción más detallada que se presenta a continuación.

45 Lo que se describe aquí son compuestos de diariloato de 1,8-naftilo donadores de electrones internos y métodos de elaboración y uso de los diariloatos de 1,8-naftilo. Los compuestos de diariloato de 1,8-naftilo donadores de electrones internos proporcionan al menos una actividad mejorada del catalizador, mejor respuesta al hidrógeno, y un mayor control sobre una composición polimérica cuando se utilizan en un componente del catalizador sólido de titanio de un sistema catalizador de polimerización de olefina.

50 Se proporcionan aquí componentes catalizadores sólidos de titanio para uso en polimerización olefínica, sistemas catalizadores de polimerización de olefinas, métodos de elaboración de componentes catalizadores sólidos de titanio, y métodos de polimerización y copolimerización de olefinas que implican el uso de los componentes catalíticos sólidos de titanio. Los componentes catalizadores sólidos de titanio contienen un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio, y un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones. El sistema catalizador puede contener un componente del catalizador sólido de titanio, un compuesto de organoaluminio, y un compuesto de organosilicio. El componente catalizador de titanio se puede elaborar poniendo en contacto un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio con un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones.

La innovación de la invención también proporciona métodos de polimerización o copolimerización de una olefina. Los métodos implican poner en contacto una olefina con un sistema catalizador que contiene un componente del catalizador sólido de titanio, un compuesto de organoaluminio; y un compuesto de organosilicio. El componente del catalizador sólido de titanio contiene un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones.

- 5 Para la realización de los fines anteriores y relacionados, la innovación implica las características que se describen a continuación en su totalidad y particularmente señaladas en las reivindicaciones. La siguiente descripción y los dibujos adjuntos exponen en detalle ciertos aspectos ilustrativos e implementaciones de la innovación. Estos son indicativos, sin embargo, sólo de algunas de las diversas maneras en que se pueden emplear los principios de la innovación. Otros objetivos, ventajas y características nuevas de la innovación se pondrán de manifiesto a partir de
- 10 la siguiente descripción detallada de la innovación cuando se considera en combinación con los dibujos.

Breve resumen de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático de alto nivel de un sistema de polimerización de olefinas de acuerdo con un aspecto de la innovación de la invención.

- 15 La Figura 2 es un diagrama esquemático de un reactor de polimerización de olefinas de acuerdo con un aspecto de la innovación de la invención.

La Figura 3 es un diagrama esquemático de alto nivel de un sistema para la elaboración de un copolímero de impacto de acuerdo con un aspecto de la innovación de la invención.

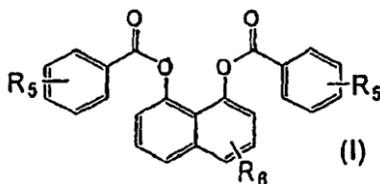
Descripción detallada

- 20 Se describen compuestos de diariloato de 1,8-naftilo, métodos de elaboración de compuestos de diariloato de 1,8-naftilo. El objetivo de la invención se refiere a métodos de uso de compuestos de diariloato de 1,8-naftilo como donadores de electrones internos, componentes catalizadores sólidos de titanio para uso en polimerización olefínica, sistemas catalizadores de polimerización de olefinas, métodos para la elaboración de componentes catalizadores sólidos de titanio, y métodos de polimerización y copolimerización de olefinas que implican el uso de un componente del catalizador sólido de titanio.

- 25 Los compuestos de diariloato de 1,8-naftilo tienen tres grupos arilo unidos por enlaces éster (tres grupos arilo conectados por dos enlaces éster, tales como un compuesto arilo enlazado por éster de naftilo enlazado por éster de arilo).

- 30 Aunque no se desea estar ligado por ninguna teoría, se cree que los compuestos de diariloato de 1,8-naftilo tienen una estructura química que permite el enlazamiento tanto a un compuesto de titanio como a un compuesto de magnesio, ambos típicamente presentes en un componente del catalizador sólido de titanio de un sistema catalizador de polimerización de olefina. Los compuestos de diariloato de 1,8-naftilo también actúan como donadores de electrones internos, debido a las propiedades de donación de electrones de los compuestos, en un componente del catalizador sólido de titanio de un sistema catalizador de polimerización de olefina.

Los compuestos adecuados de diariloato de 1,8-naftilo están representados por la Fórmula química (I):



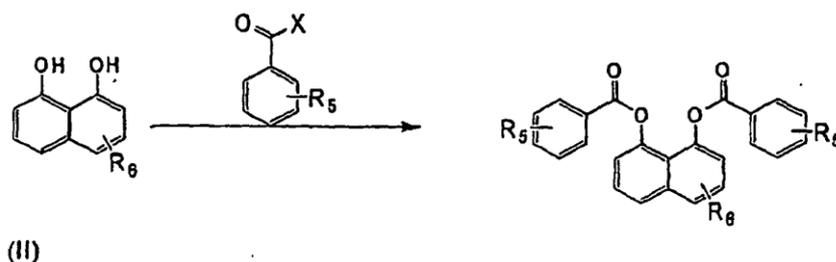
- 35 en donde cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, arilalquilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono, o alquilarilo que tienen de 7 a 18 átomos de carbono. En otra realización, cada R es independientemente hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, fenilo, arilalquilo que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, o alquilarilo que tiene 7 a 12 átomos de carbono.

- 40 Ejemplos generales de compuestos de diariloato de 1,8-naftilo incluyen di(alquilbenzoatos) de 1,8-naftilo; di(dialquilbenzoatos) de 1,8-naftilo; di(trialquilbenzoatos) de 1,8-naftilo; di(arilbenzoatos) de 1,8-naftilo; di(halobenzoatos) de 1,8-naftilo; di(dihalobenzoatos) de 1,8-naftilo; di(alquilhalobenzoatos) de 1,8-naftilo; y similares.

- 45 Ejemplos específicos de compuestos de diariloato de 1,8-naftilo incluyen dibenzoato de 1,8-naftilo; di-4-metilbenzoato de 1,8-naftilo; di-3-metilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2-metilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-etilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-n-propilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-isopropilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-n-butilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-isobutilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-t-butilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-fenilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-fluorobenzoato de 1,8-naftilo; di-3-fluorobenzoato de 1,8-naftilo; di-2-fluorobenzoato de 1,8-naftilo; di-4-clorobenzoato de 1,8-naftilo; di-3-clorobenzoato de 1,8-naftilo; di-2-clorobenzoato de 1,8-naftilo; di-4-bromobenzoato de 1,8-naftilo; di-3-bromobenzoato de 1,8-naftilo; di-2-bromobenzoato de 1,8-naftilo; di-4-ciclohexilbenzoato de 1,8-

naftilo; di-2,3-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2,4-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2,5-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2,6-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-3,4-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-3,5-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2,3-diclorobenzoato de 1,8-naftilo; di-2,4-diclorobenzoato de 1,8-naftilo; di-2,5-diclorobenzoato de 1,8-naftilo; di-2,6-diclorobenzoato de 1,8-naftilo; di-3,4-diclorobenzoato de 1,8-naftilo; di-3,5-diclorobenzoato de 1,8-naftilo; di-3,5-di-t-butilbenzoato de 1,8-naftilo; y similares.

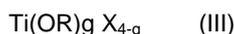
Los compuestos de diariloato de 1,8-naftilo se pueden elaborar de cualquier forma adecuada, tal como por medio de reacción de un naftil alcohol con un haluro ácido de arilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono. A este respecto, un alcohol adecuado de naftilo está representado por la Fórmula química (II):



10 en donde cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, arilalquilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono, o alquilarilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono; y X es halógeno. También es posible que cada R sea independientemente hidrógeno, alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, fenilo, arilalquilo que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, o alquilarilo que tiene 7 a 12 átomos de carbono; y X es F, Cl, Br, o I.

15 Un aspecto de la innovación es el de componentes catalizadores sólidos de titanio que contienen un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio, y un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones. El uso de los compuestos de diariloato de 1,8-naftilo donadores de electrones internos contribuye a la mejora de las características de desempeño de los catalizadores resultantes, tales como una actividad alta / mejorada del catalizador, respuesta al hidrógeno alta / mejorada, y la capacidad de producir poliolefina con valores deseados / controlables de solubles en xileno, índices de flujo bajo condiciones de fusión deseadas / controlables (mejor control de la polimerización), y similares.

20 El componente del catalizador sólido de titanio es un componente catalizador muy activo que contiene un compuesto de titanio; un compuesto de magnesio y un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones. Los compuestos de titanio utilizados en la preparación del componente del catalizador sólido de titanio incluyen, por ejemplo, un compuesto tetravalente de titanio representado por la Fórmula (III)



25 en donde cada R representa independientemente un grupo hidrocarburo, preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, y $0 \leq g \leq 4$. Los ejemplos específicos del compuesto de titanio incluyen los tetrahaluros de titanio tales como TiCl_4 , TiBr_4 y TiI_4 ; trihaluros de alcoxítitanio tales como $\text{Ti(OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ y $\text{Ti(O-i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Br}$; dihaluros de dialcoxítitanio tales como $\text{Ti(OCH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ y $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$; monohaluros de trialcoxítitanio tales como $\text{Ti(OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ y $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$; y tetraalcoxítitanios tales como $\text{Ti(OCH}_3)_4$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$, y $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_4$. Los compuestos de titanio pueden utilizarse individualmente o en soluciones de compuestos hidrocarbonados o hidrocarburos halogenados.

35 Los compuestos de magnesio utilizados en la preparación del componente del catalizador sólido de titanio incluyen, por ejemplo, un compuesto de magnesio que no puede ser reducido. En una realización, el compuesto de magnesio que no puede ser reducido es un compuesto de magnesio que contiene halógeno. Los ejemplos específicos del compuesto de magnesio que no puede ser reducido incluyen haluros de magnesio tales como cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, yoduro de magnesio y magnesio fluoruro; haluros de alcoxi magnesio tales como cloruro de metoxi magnesio, cloruro de etoxi magnesio, cloruro de isopropoxi magnesio, cloruro de butoxi magnesio y cloruro de octoxi magnesio; haluros de ariloxi magnesio tales como cloruro de fenoxi magnesio y cloruro de metilfenoxi magnesio; alcoxi magnesios tales como etoxi magnesio, isopropoxi magnesio, butoxi magnesio, n-octoxi magnesio y el 2-etilhexoxi magnesio; ariloxi magnesios tales como fenoxi magnesio y dimetilfenoxi magnesio, y sales de ácido carboxílico de magnesio tales como laurato de magnesio y estearato de magnesio. Estos compuestos de magnesio pueden estar en estado líquido o sólido.

En un aspecto, los compuestos de magnesio que contienen halógeno, tales como cloruro de magnesio, cloruros de ariloxi magnesio y cloruros de ariloxi magnesio, no se emplean como el compuesto de magnesio.

Cuando se prepara el componente del catalizador sólido de titanio, se usa / añade un diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones. El componente del catalizador sólido de titanio se puede elaborar poniendo en

contacto un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio con un donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo. En una realización, el componente del catalizador sólido de titanio se elabora poniendo en contacto un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio en presencia de un donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo. En otra realización, el componente del catalizador sólido de titanio se prepara formando un soporte de catalizador a base de magnesio opcionalmente con el compuesto de titanio y opcionalmente con el donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo, y poniendo en contacto el soporte catalizador a base de magnesio con el compuesto de titanio y el donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo. En aún otra realización, el componente del catalizador sólido de titanio se elabora poniendo en contacto un soporte de catalizador a base de magnesio con el compuesto de titanio para formar una mezcla, a continuación, poniendo en contacto la mezcla con el donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo. En aún otra realización, el componente del catalizador sólido de titanio se elabora poniendo en contacto un soporte de catalizador a base de magnesio con el compuesto de titanio para formar una mezcla, luego poniendo en contacto la mezcla con el donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo, luego poniendo en contacto nuevamente la mezcla con el donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo. Tal contacto repetido con el donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo puede ocurrir una vez, dos veces, tres veces, cuatro veces o más, sucesivamente o con otros actos realizados entre el contacto con dosis adicionales del donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo.

En una realización, el compuesto catalizador sólido de titanio incluye un donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo, pero no incluye otros donadores internos de electrones. En otra realización, el compuesto catalizador sólido de titanio incluye otro donador interno de electrones además de un donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo. Por ejemplo, cuando se prepara el componente del catalizador sólido de titanio, se pueden utilizar / añadir otros donadores internos de electrones tales como un ftalato de dialquilo, succinato de dialquilo, y/o diéter además de un donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo.

Ejemplos de otros donadores internos de electrones incluyen donadores de electrones que contienen oxígeno tales como ésteres de ácido orgánico. Ejemplos específicos incluyen butilmalonato de dietilo, dibutilmalonato de dietilo, 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dietilo, 1,2-ciclohexanodicarboxilato de di-2-etilhexilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, benzoato de octilo, benzoato de ciclohexilo, benzoato de fenilo, benzoato de bencilo, toluato de metilo, toluato de etilo, toluato de amilo, etilbenzoato de etilo, anisato de metilo, anisato de etilo, etoxibenzoato de etilo, ftalato de dietilo, ftalato de dipropilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo, succinato de dietilo, succinato de dipropilo, succinato de diisopropilo, succinato de dibutilo, succinato de diisobutilo, succinato de dioctilo, succinato de diisononilo, y compuestos diéter tales como compuestos 1,3-diéter.

Los donadores internos de electrones pueden ser utilizados individualmente o en combinación. En el empleo del donador interno de electrones, no tienen que ser utilizados directamente como materiales de partida, pero también se pueden utilizar compuestos convertibles en los donadores de electrones en el transcurso de la preparación de los componentes catalizadores de titanio como materiales de partida.

Cuando se elabora el compuesto catalizador sólido de titanio, se pueden utilizar compuestos epoxi. Por ejemplo, un componente del catalizador sólido de titanio se prepara poniendo en contacto un compuesto de magnesio con un compuesto epoxi. Los compuestos epoxi incluyen compuestos que tienen al menos un grupo epoxi en forma de monómeros, dímeros, oligómeros y polímeros. Ejemplos de compuestos epoxi incluyen compuestos epoxi alifáticos, compuestos epoxi alicíclicos, compuestos epoxi aromáticos, o similares. Ejemplos de compuestos epoxi alifáticos incluyen compuestos epoxi alifáticos halogenados, compuestos epoxi alifáticos que tienen un grupo ceto, compuestos epoxi alifáticos que tienen un enlace éter, compuestos epoxi alifáticos que tienen un enlace éster, compuestos epoxi alifáticos que tienen un grupo amino terciario, compuestos epoxi alifáticos que tienen un grupo ciano, o similares. Ejemplos de compuestos epoxi alicíclicos incluyen compuestos epoxi alicíclicos halogenados, compuestos epoxi alicíclicos que tienen un grupo ceto, compuestos epoxi alicíclicos que tienen un enlace éter, compuestos epoxi alicíclicos que tienen un enlace éster, compuestos epoxi alicíclicos que tienen un grupo amino terciario, compuestos epoxi alicíclicos que tienen un grupo ciano, o similares. Ejemplos de compuestos epoxi aromáticos incluyen compuestos epoxi aromáticos halogenados, compuestos epoxi aromáticos que tienen un grupo ceto, compuestos epoxi aromáticos que tienen un enlace éter, compuestos epoxi aromáticos que tienen un enlace éster, compuestos epoxi aromáticos que tienen un grupo amino terciario, compuestos epoxi aromáticos que tienen un grupo ciano, o similares.

Ejemplos específicos de compuestos epoxi incluyen epifluorohidrina, epiclorohidrina, epibromohidrina, óxido de hexafluoropropileno, 1,2-epoxi-4-fluorobutano, 1-(2,3-epoxipropil)-4-fluorobenceno, 1-(3,4-epoxibutil)-2-fluorobenceno, 1-(2,3-epoxipropil)-4-clorobenceno, 1-(3,4-epoxibutil)-3-clorobenceno, o similares. Ejemplos específicos de compuestos epoxi alicíclicos halogenados incluyen óxido de 4-fluoro-1,2-ciclohexeno, 6-cloro-2,3-epoxibiciclo[2.2.1]heptano, o similares. Ejemplos específicos de compuestos epoxi aromáticos halogenados incluyen óxido de 4-fluoroestireno, 1-(1,2-epoxipropil)-3-trifluorobenceno, o similar.

En una realización, cuando el componente del catalizador sólido de titanio se forma, se usa un tensoactivo. El tensoactivo puede contribuir a muchas de las propiedades beneficiosas del componente del catalizador sólido de titanio y al sistema de catalizador. Ejemplos general de tensoactivos incluyen tensoactivos poliméricos, tales como poliacrilatos, polimetacrilatos, polialquil metacrilatos, y similares. Un polialquil metacrilato es un polímero que puede

contener uno o más monómeros de metacrilato, tales como al menos dos monómeros diferentes de metacrilato, al menos tres diferentes monómeros de metacrilato, etc. Además, los polímeros de acrilato y de metacrilato pueden contener otros monómeros diferentes a los monómeros de acrilato y de metacrilato, en tanto que el tensoactivo polimérico contiene al menos aproximadamente 40% en peso de monómeros de acrilato y de metacrilato.

- 5 En una realización, se pueden utilizar tensoactivos no iónicos y/o aniónicos. Ejemplos de tensoactivos no iónicos y/o de tensoactivos aniónicos incluyen ésteres de fosfato, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de arilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de alquil benceno lineales, alquilfenoles, alcoholes etoxilados, ésteres carboxílicos, alcoholes grasos, ésteres grasos, aldehídos grasos, cetonas grasas, nitrilos de ácido graso, benceno, naftaleno, antraceno, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, colofonia, terpeno, fenol, o similares. De hecho, son efectivos una cantidad de
10 agentes tensoactivos anhídridos. En algunos casos, la ausencia de un tensoactivo anhídrido provoca la formación de partículas de soporte de catalizador muy pequeñas, mientras que el uso excesivo crea materia en forma de paja algunas veces denominada como agujas.

15 El componente del catalizador sólido de titanio se puede formar poniendo en contacto el compuesto de magnesio, el compuesto de titanio, y el donador interno de electrones por medio de métodos conocidos usados para preparar un componente catalizador de titanio altamente activo.

Varios ejemplos del método para producir el componente del catalizador sólido de titanio se describen brevemente a continuación.

- (1) El soporte catalítico a base de magnesio opcionalmente con el donador interno de electrones, se hace reaccionar con el compuesto de titanio en la fase líquida.
- 20 (2) El soporte catalítico a base de magnesio y los compuestos de titanio se hacen reaccionar en presencia del donador interno de electrones para precipitar el complejo sólido de titanio.
- (3) El producto de reacción obtenido en (2) se hace reaccionar adicionalmente con el compuesto de titanio.
- (4) El producto de reacción obtenido en (1) o en (2) se hace reaccionar adicionalmente con el donador interno de electrones y el compuesto titanio.
- 25 (5) El producto obtenido en (1) a (4) se trata con un halógeno, un compuesto halogenado o un hidrocarburo aromático.
- (6) Un soporte catalítico a base de magnesio se hace reaccionar con el donador interno de electrones opcional, el compuesto de titanio y/o un hidrocarburo que contiene halógeno.
- 30 (7) El soporte catalítico a base de magnesio se hace reaccionar con el compuesto de titanio en la fase líquida, se filtra y se lava. El producto de reacción se hace reaccionar adicionalmente con el donador interno de electrones y el compuesto de titanio, luego se activa con compuesto adicional de titanio en un medio orgánico.

35 En las realizaciones para la elaboración del componente del catalizador sólido de titanio de acuerdo con los ejemplos (2), (3), (4) y, (5) la solución a base de magnesio se mezcla con un compuesto de titanio tal como tetrahialuro de titanio líquido para formar un precipitado sólido en presencia opcional de un precipitante auxiliar. Se puede añadir un anhídrido policarboxílico antes, durante o después de la precipitación de los sólidos y cargarlo sobre el sólido.

40 El proceso de precipitación de sólidos se puede llevar a cabo al menos por medio de tres métodos. Un método implica la mezcla de un compuesto de titanio tal como un tetrahialuro de titanio líquido con una solución a base de magnesio a una temperatura en el rango aproximadamente de -40 grados Celsius hasta aproximadamente 0 grados Celsius, y la precipitación de los sólidos mientras que la temperatura se eleva lentamente hasta un rango aproximadamente de 30 grados Celsius hasta aproximadamente 120 grados Celsius, tal como aproximadamente de 60 grados Celsius hasta aproximadamente 100 grados Celsius. El segundo método implica la adición de un compuesto de titanio gota a gota en una solución a base de magnesio a temperatura baja o a temperatura ambiente para precipitar inmediatamente los sólidos. El tercer método involucra la adición de un primer compuesto de titanio
45 gota a gota en una solución a base de magnesio y la mezcla de un segundo compuesto de titanio con el soporte de magnesio. En estos métodos, puede estar presente en forma deseable un donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo en el sistema de reacción. El donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo puede ser añadido ya sea después de que se obtiene la solución a base de magnesio o después de que se forma el soporte catalítico a base de magnesio. Alternativamente, se pueden añadir precipitantes auxiliares para formar la
50 base de magnesio soporte catalítico a base de magnesio.

55 El precursor catalizador se puede formar de la siguiente forma. En un disolvente tal como tolueno, se observa una solución que contiene magnesio y titanio después de la adición de un agente de halogenación tal como $TiCl_4$ a temperaturas relativamente más frías, tal como -25 grados Celsius hasta aproximadamente 0 grados Celsius. Se forma entonces una fase oleosa, que puede ser dispersada en la fase hidrocarbonada que es estable hasta aproximadamente 40 grados Celsius. El material de magnesio resultante se convierte en un semisólido en este

punto y se determina ahora la morfología de la partícula. El semisólido se convierte en un sólido entre aproximadamente 40 grados Celsius y aproximadamente 80 grados Celsius.

5 Para facilitar la obtención de partículas sólidas uniformes, se puede llevar a cabo el proceso de precipitación en forma lenta. Cuando se aplica el segundo método de adición de haluro de titanio gota a gota a temperatura baja o a temperatura ambiente, el proceso puede tener lugar durante un período aproximadamente de 1 hora hasta aproximadamente 6 horas. Cuando se aplica el primer método de elevación de la temperatura en forma lenta, la velocidad de incremento de la temperatura puede estar en el rango aproximadamente de 4 grados Celsius hasta aproximadamente 125 grados Celsius por hora.

10 Se separa primero el precipitado sólido de la mezcla. En el precipitado sólido así obtenido pueden arrastrarse una variedad de complejos y de subproductos, de tal manera que puede ser necesario un tratamiento adicional en algunos casos. En una realización, se trata el precipitado sólido con un compuesto de titanio para remover sustancialmente los subproductos del precipitado sólido.

15 Se puede lavar el precipitado sólido con un diluyente inerte y luego se lo trata con un compuesto de titanio o una mezcla de un compuesto de titanio y un diluyente inerte. El compuesto de titanio utilizado en este tratamiento puede ser idéntico o diferente que el compuesto de titanio utilizado para la formar del precipitado sólido. La cantidad utilizada de compuesto de titanio es aproximadamente de 1 hasta aproximadamente 20 moles, tal como aproximadamente de 2 hasta aproximadamente 15 moles, por mol de compuesto de magnesio en el soporte. La temperatura de tratamiento oscila aproximadamente de 50 grados Celsius hasta aproximadamente 150 grados Celsius, tal como aproximadamente de 60 grados Celsius hasta aproximadamente 100 grados Celsius. Si se utiliza una mezcla de tetrahaluro de titanio y diluyente inerte para tratar el precipitado sólido, el % en volumen de tetrahaluro de titanio en la solución de tratamiento es aproximadamente de 10% hasta aproximadamente 100%, siendo el resto un diluyente inerte.

20 Los sólidos tratados pueden ser lavados adicionalmente con un diluyente inerte para remover los compuestos no efectivos de titanio y otros subproductos. El diluyente inerte utilizado aquí puede ser hexano, heptano, octano, 1,2-dicloroetano, benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, y otros hidrocarburos.

25 Por medio del tratamiento del precipitado sólido con el compuesto de titanio y opcionalmente un diluyente inerte, se pueden remover los subproductos en el precipitado sólido del precipitado sólido. En una realización, el precipitado sólido se trata con el compuesto de titanio y opcionalmente un diluyente inerte aproximadamente dos veces o más y cinco veces o menos.

30 Por medio del tratamiento del precipitado sólido con un diluyente inerte, se puede remover un compuesto de titanio libre en el precipitado sólido del precipitado sólido. Como resultado, el precipitado sólido resultante no contiene sustancialmente un compuesto de titanio libre. En una realización, el precipitado sólido se trata repetidamente con un diluyente inerte hasta que el filtrado contenga aproximadamente 100 ppm o menos de titanio. En otra realización, se trata el precipitado sólido repetidamente con un diluyente inerte hasta que el filtrado contenga aproximadamente 50 ppm o menos de titanio. En aún otra realización, se trata el precipitado sólido en forma repetida con un diluyente inerte hasta que el filtrado contenga aproximadamente 10 ppm o menos de titanio. En una realización, se trata el precipitado sólido con un diluyente inerte aproximadamente e tres veces o más y siete veces o menos.

35 En una realización, el componente del catalizador sólido contiene aproximadamente de 0,5 hasta aproximadamente 6,0% en peso de titanio; aproximadamente de 10 hasta aproximadamente 25% en peso de magnesio; aproximadamente de 40 hasta aproximadamente 70% en peso de halógeno; aproximadamente de 1 hasta aproximadamente 50% en peso del donador interno de electrones diariloato de 1,8-naftilo; y opcionalmente diluyente inerte aproximadamente de 0 hasta aproximadamente 15% en peso. En otra realización, el componente del catalizador sólido contiene e aproximadamente de 2 hasta aproximadamente 20% en peso de uno o más de los donadores internos de electrones de 1,8-naftilo. En aún otra realización, el componente del catalizador sólido contiene aproximadamente de 5 hasta aproximadamente 15% en peso de uno o más de los donadores internos de electrones de diariloato de 1,8-naftilo.

40 Las cantidades de los ingredientes utilizados en la preparación del componente del catalizador sólido de titanio pueden variar dependiendo del método de preparación. En una realización, se utilizan aproximadamente de 0,01 hasta aproximadamente 5 moles del donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo y aproximadamente de 0,01 a aproximadamente 500 moles del compuesto de titanio por mol del compuesto de magnesio usado para la elaboración del componente del catalizador sólido de titanio. En otra realización, se usan aproximadamente de 0,05 hasta aproximadamente 2 moles del donador interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo y aproximadamente de 0,05 hasta aproximadamente 300 moles del compuesto de titanio por mol del compuesto de magnesio usado para la elaboración del componente del catalizador sólido de titanio.

45 En una realización, en el componente del catalizador sólido de titanio, la relación atómica de halógeno/titanio es aproximadamente de 4 hasta aproximadamente 200; la relación en moles del donante interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo/titanio es aproximadamente de 0,01 hasta aproximadamente 10; y la relación atómica de magnesio/titanio es aproximadamente de 1 hasta aproximadamente 100. En otra realización, en el componente del

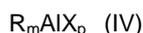
catalizador sólido de titanio, la relación atómica de halógeno/titanio es aproximadamente de 5 hasta aproximadamente 100; la relación en moles del donante interno de electrones de diariloato de 1,8-naftilo/titanio es aproximadamente de 0,2 hasta aproximadamente 6; y la relación atómica de magnesio/titanio es aproximadamente de 2 hasta aproximadamente 50.

- 5 El componente del catalizador sólido de titanio generalmente contiene un haluro de magnesio de un tamaño cristalino más pequeño que los haluros de magnesio comerciales y usualmente tiene un área superficial específica de al menos aproximadamente 50 m²/g, tal como aproximadamente de 60 hasta 1.000 m²/g, o aproximadamente de 100 hasta 800 m²/g. Puesto que, los ingredientes anteriores se unifican para formar una estructura integral del componente del catalizador sólido de titanio, la composición del componente del catalizador sólido de titanio no cambia sustancialmente por lavado, por ejemplo, con hexano.

El componente del catalizador sólido de titanio se puede utilizar después de ser diluido con un compuesto inorgánico u orgánico tal como un compuesto de silicio, un compuesto de aluminio, o similares.

- 15 Los métodos de preparación de los componentes del catalizador sólido de titanio, que pueden ser utilizar en la innovación de la invención, se describen en las patentes de los Estados Unidos y en Publicaciones de Patente de los Estados Unidos: 4.771.023; 4.784.983; 4.829.038; 4.861.847; 4.990.479; 5.177.043; 5.194.531; 5.244.989; 5.438.110; 5.489.634; 5.576.259; 5.767.215; 5.773.537; 5.905.050; 6.323.152; 6.437.061; 6.469.112; 6.962.889; 7.135.531; 7.153.803; 7.271.119; 2004/242406; 2004/0242407 y 2007/0021573.

- 20 El sistema del catalizador contiene al menos un compuesto de organoaluminio además del componente del catalizador sólido de titanio. Los compuestos que tienen al menos un enlace aluminio-carbono en la molécula pueden ser utilizados como el compuesto de organoaluminio. Los ejemplos de compuestos de organoaluminio incluyen compuestos de la Fórmula (IV) siguiente



- 25 En la Fórmula (IV), cada R representa independientemente un grupo hidrocarbonado que usualmente tiene desde 1 hasta aproximadamente 15 átomos de carbono, o desde 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono; X representa un átomo de halógeno, $m < 3$, $0 \leq p < 3$, y $m + p = 3$.

- 30 Los ejemplos específicos de los compuestos de organoaluminio representados por la Fórmula (IV) incluyen trialkil aluminios tales como trietil aluminio y tributil aluminio; trialkenil aluminios tales como triisoprenil aluminio; alcóxidos de dialquil aluminio tales como etóxido de dietilaluminio y butóxido de dibutil aluminio; sesquialcoxidos de alquil aluminio tales como sesquietóxido de etil aluminio y sesquibutóxido de butil aluminio; alquil aluminios parcialmente alcoxilados que tienen una composición promedio representada por $R^{3,5}Al(OR^4)_{0,5}$; haluros de dialquil aluminio tales como cloruro de dietil aluminio, cloruro de dibutil de aluminio y bromuro de dietil aluminio; sesquihaluros de alquil aluminio tales como sesquicloruro de etil aluminio, sesquicloruro de butil aluminio y sesquibromuro de etil aluminio; alquil aluminios parcialmente halogenados, por ejemplo dihaluros de alquil aluminio tales como dicloruro de etil aluminio, dicloruro de propilo aluminio y dibromuro de butil aluminio; hidruros de dialquil aluminio tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de dibutil aluminio; otro alquil aluminio parcialmente hidrogenado, por ejemplo dihidruros de alquil aluminio tales como dihidruro de etil aluminio y dihidruro de propil aluminio; y alquil aluminios parcialmente alcoxilados y halogenados tales como etoxicloruro de etil aluminio, butoxicloruro de butil aluminio, y etoxibromuro de etil aluminio.

- 40 El componente del catalizador del compuesto de organoaluminio se usa en el sistema de catalizador de la innovación de la invención en una cantidad tal que la relación molar de aluminio con respecto a titanio (del componente del catalizador sólido) es aproximadamente de 5 hasta aproximadamente 1.000. En otra realización, la relación molar de aluminio con respecto a titanio en el sistema catalizador es aproximadamente de 10 hasta aproximadamente 700. En aún otra realización, la relación molar de aluminio con respecto a titanio en el sistema catalizador es aproximadamente de 25 hasta aproximadamente 400.

- 45 El sistema catalizador contiene al menos un compuesto de organosilicio además del componente del catalizador sólido de titanio. Este compuesto de organosilicio se denomina a veces un donador externo de electrones. El compuesto de organosilicio contiene silicio que tiene al menos un ligando hidrocarbonado (grupo hidrocarbonado). Ejemplos generales de grupos hidrocarbonados incluyen grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos (cicloalquil)metileno, grupos alqueno, grupos aromáticos, y similares.

- 50 El compuesto de organosilicio, cuando se utiliza como un donador externo de electrones que sirve como un componente de un sistema catalizador del tipo Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas, contribuye a la capacidad para obtener un polímero (al menos una porción del cual es poliolefina) que tiene una distribución controlable de peso molecular y cristalinidad controlable, mientras mantiene un alto desempeño con respecto a la actividad catalítica.

- 55 El compuesto de organosilicio se utiliza en el sistema catalizador en una cantidad cuya relación molar del compuesto de organoaluminio con respecto al compuesto de organosilicio es aproximadamente de 2 hasta aproximadamente 90. En otra realización, la relación molar del compuesto de organoaluminio con respecto al compuesto de

organosilicio es aproximadamente de 5 hasta aproximadamente 70. En aún otra realización, la relación molar del compuesto de organoaluminio con respecto al compuesto de organosilicio es aproximadamente de 7 hasta aproximadamente 35.

En una realización, el compuesto de organosilicio se representa mediante la Fórmula (V)



donde cada R y R' representan independientemente un grupo hidrocarbonado, y n es $0 \leq n < 4$.

Los ejemplos específicos del compuesto de organosilicio de la Fórmula (V) incluyen trimetilmetoxisilano, trimetilettoxosilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, t-butildimetoxisilano, t-butildietoxisilano, t-amildietoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, fenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, bis-o-tolildimetoxisilano, bis-m-tolildimetoxisilano, bis-p-tolildimetoxisilano, bis-p-tolildietoxisilano, bisetilfenildimetoxisilano, dicitrohexildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, deciltrimetoxisilano, deciltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, gamma-cloropropiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltriethoxisilano, viniltriethoxisilano, t-butiltriethoxisilano, n-butiltriethoxisilano, iso-butiltriethoxisilano, gamma-feniltriethoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, clorotriethoxisilano, etiltriisopropoxisilano, viniltributoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, 2-norbornanotrimetoxisilano, 2-norboranotriethoxisilano, 2-norbornanometildimetoxisilano, silicato de etilo, silicato de butilo, trimetilfenoxisilano, y metiltrialiloxisilano.

En otra realización, el compuesto de organosilicio se representa mediante la Fórmula (VI)



En la anterior Fórmula (VI), $0 \leq m < 3$, tal como $0 \leq m \leq 2$; y cada R representa independientemente un hidrocarburo cíclico o grupo hidrocarbonado cíclico sustituido. Ejemplos específicos del grupo R incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, 2-metilciclopentilo, 3-metilciclopentilo, 2-etilciclopentilo, 3-propilciclopentilo, 3-isopropilciclopentilo, 3-butilciclopentilo, 3-butil ciclopentilo terciario, 2,2-dimetilciclopentilo, 2,3-dimetilciclopentilo, 2,5-dimetilciclopentilo, 2,2,5-trimetilciclopentilo, 2,3,4,5-tetrametilciclopentilo, 2,2,5,5-tetrametilciclopentilo, 1-ciclopentilpropilo, 1-metil-1-ciclopentiletilo, ciclopentenilo, 2-ciclopentenilo, 3-ciclopentenilo, 2-metil-1-ciclopentenilo, 2-metil-3-ciclopentenilo, 3-metil-3-ciclopentenilo, 2-etil-3-ciclopentenilo, 2,2-dimetil-3-ciclopentenilo, 2,5-dimetil-3-ciclopentenilo, 2,3,4,5-tetrametil-3-ciclopentenilo, 2,2,5,5-tetrametil-3-ciclopentenilo, 1,3-ciclopentadienilo, 2,4-ciclopentadienilo, 1,4-ciclopentadienilo, 2-metil-1,3-ciclopentadienilo, 2-metil-2,4-ciclopentadienilo, 3-metil-2,4-ciclopentadienilo, 2-etil-2,4-ciclopentadienilo, 2-dimetil-2,4-ciclopentadienilo, 2,3-dimetil-2,4-ciclopentadienilo, 2,5-dimetil-2,4-ciclopentadienilo, 2,3,4,5-tetrametil-2,4-ciclopentadienilo, indenilo, 2-metilindenilo, 2-etilindenilo, 2-indenilo, 1-metil-2-indenilo, 1,3-dimetil-2-indenilo, indanilo, 2-metilindanilo, 2-indanilo, 1,3-dimetil-2-indanilo, 4,5,6,7-tetraidroindenilo, 4,5,6,7-tetraidro-2-indenilo, 4,5,6,7-tetraidro-1-metil-2-indenilo, 4,5,6,7-tetraidro-1,3-dimetil-2-indenilo, grupos fluorenilo, ciclohexilo, metilciclohexilos, etilciclohexilos, propilciclohexilos, isopropilciclohexilos, n-butilciclohexilos, butil ciclohexilos terciarios, dimetilciclohexilos, y trimetilciclohexilos.

En la Fórmula (VI), R' y R'' son idénticos o diferentes y cada uno representa un hidrocarburo. Ejemplos de R' y R'' son grupos alquilo, cicloalquilo, arilo y aralquilo que tienen 3 o más átomos de carbono. Además, R y R'' pueden ser puenteados por un grupo alquilo, etc. Ejemplos generales de compuestos de organosilicio son aquellos de Fórmula (VI) en los que R es un grupo ciclopentilo, R es un grupo alquilo tal como un grupo metilo o un grupo ciclopentilo, y R'' es un grupo alquilo, particularmente un grupo metilo o un grupo etilo.

Ejemplos específicos de compuestos de organosilicio de la Fórmula (VI) incluyen trialcoxisilanos tales como, ciclopropiltrimetoxisilano, ciclobutiltrimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, 2-metilciclopentiltrimetoxisilano, 2,3-dimetilciclopentiltrimetoxisilano, 2,5-dimetilciclopentiltrimetoxisilano, ciclopentiltriethoxisilano, ciclopenteniltrimetoxisilano, 3-ciclopenteniltrimetoxisilano, 2,4-ciclopentadieniltrimetoxisilano, indeniltrimetoxisilano y fluoreniltrimetoxisilano; dialcoxisilanos tales como dicitropentildimetoxisilano, bis(2-metilciclopentil)dimetoxisilano, bis(3-t-butilciclopentil)dimetoxisilano, bis(2,3-dimetilciclopentil)dimetoxisilano, bis(2,5-dimetilciclopentil) dimetoxisilano, dicitropentildietoxisilano, dicitrobutildietoxisilano, ciclopropilciclobutildietoxisilano, dicitropentenildimetoxisilano, di(3-ciclopentenil)dimetoxisilano, bis(2,5-dimetil-3-ciclopentenil)dimetoxisilano, di-2,4-ciclopentadienildimetoxisilano, bis(2,5-dimetil-2,4-ciclopentadienil)dimetoxisilano, bis(1-metil-1-ciclopentiletil)dimetoxisilano, ciclopentilciclopentenildimetoxisilano, ciclopentilciclopentadienildimetoxisilano, diindenildimetoxisilano, bis(1,3-dimetil-2-indenil) dimetoxisilano, ciclopentadienilindenildimetoxisilano, difluorenildimetoxisilano, ciclopentilfluorenildimetoxisilano y indenilfluorenildimetoxisilano; monoalcoxisilanos tales como triciclopentilmetoxisilano, triciclopentenilmetoxisilano, triciclopentadienilmetoxisilano, triciclopentiletmetoxisilano, dicitropentilmetilmetoxisilano, dicitropentiletmetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, ciclopentildimetilmetoxisilano, ciclopentildietilmetoxisilano, ciclopentildimetiletmetoxisilano, bis(2,5-dimetilciclopentil)ciclopentilmetoxisilano, dicitropentilciclopentenilmetoxisilano, dicitropentilciclopentadienilmetoxisilano y diindenilciclopentilmetoxisilano; y etilenbis-ciclopentildimetoxisilano.

La polimerización de olefinas se lleva a cabo en presencia del sistema catalizador descrito anteriormente. Generalmente hablando, las olefinas se ponen en contacto con el sistema catalítico descrito anteriormente en condiciones adecuadas para formar productos poliméricos deseados. En una realización, la polimerización

preliminar que se describe a continuación se lleva a cabo antes de la polimerización principal. En otra realización, la polimerización se lleva a cabo sin polimerización preliminar. En aún otra forma de realización, la formación del copolímero se lleva a cabo usando al menos dos zonas de polimerización.

5 En la polimerización preliminar, el componente del catalizador sólido de titanio se emplea generalmente en combinación con al menos una porción del compuesto de organoaluminio. Esto puede llevarse a cabo en presencia de una parte o la totalidad del compuesto de organosilicio (donador externo de electrones). La concentración del sistema catalizador usado en la polimerización preliminar puede ser mucho más alta que aquella en el sistema de reacción de la polimerización principal.

10 En la polimerización preliminar, la concentración del componente del catalizador sólido de titanio en la polimerización preliminar es normalmente aproximadamente de 0,01 hasta aproximadamente 200 milimoles, preferiblemente aproximadamente de 0,05 hasta aproximadamente 100 milimoles, calculada como átomos de titanio por litro de un medio hidrocarbonado inerte que se describe a continuación. En una realización, la polimerización preliminar se lleva a cabo mediante la adición de una olefina y los ingredientes del sistema catalizador anterior a un medio hidrocarburo inerte y la reacción de la olefina en condiciones suaves.

15 Los ejemplos específicos del medio hidrocarbonado inerte incluyen hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tal como cloruro de etileno y clorobenceno, y mezclas de los mismos. En la innovación de la invención, se puede utilizar una olefina líquida en lugar de parte o de la totalidad del medio hidrocarbonado inerte.

20 La olefina utilizada en la polimerización preliminar puede ser la misma que, o diferente de, una olefina que va a ser utilizada en la polimerización principal.

25 La temperatura de reacción para la polimerización preliminar es suficiente para que el polímero preliminar resultante no se disuelva sustancialmente en el medio hidrocarbonado inerte. En una realización, la temperatura es aproximadamente de -20 grados centígrados hasta aproximadamente 100 grados Celsius. En otra realización, la temperatura es aproximadamente de -10 grados Celsius hasta aproximadamente 80 grados Celsius. En aún otra realización, la temperatura es aproximadamente de 0 grados Celsius hasta aproximadamente 40 grados Celsius.

30 Opcionalmente, un agente para el control del peso molecular, tal como hidrógeno, puede ser usado en la polimerización preliminar. El agente para el control del peso molecular se utiliza en una cantidad tal que el polímero obtenido mediante la polimerización preliminar tenga una viscosidad intrínseca, medida en decalina a 135 grados Celsius, de al menos aproximadamente 0,2 dl / g, y preferiblemente aproximadamente de 0,5 a 10 dl / g.

35 En una realización, la polimerización preliminar se lleva a cabo en forma deseable de modo que se forman aproximadamente de 0,1 g hasta aproximadamente 1.000 g de un polímero por gramo del componente del catalizador de titanio del sistema de catalizador. En otra realización, la polimerización preliminar se lleva a cabo en forma deseable de modo que se forman aproximadamente de 0,3 g hasta aproximadamente 500 g de un polímero por gramo del componente del catalizador de titanio. Si la cantidad del polímero formado por la polimerización preliminar es demasiado grande, la eficiencia de la producción del polímero de olefina en la polimerización principal a veces puede disminuir, y cuando el polímero resultante de olefina se moldea en forma de una película u otro artículo, tienden a presentarse ojos de pescado en el artículo moldeado. La polimerización preliminar puede llevarse a cabo de forma discontinua o continua.

40 Después de llevar a cabo la polimerización preliminar como se mencionó anteriormente, o sin llevar a cabo ninguna polimerización preliminar, la polimerización principal de una olefina se lleva a cabo en presencia del sistema catalizador de la polimerización de olefina descrito anteriormente formado a partir del componente del catalizador sólido de titanio, el compuesto de organoaluminio y el compuesto de organosilicio (donador externo de electrones).

45 Ejemplos de olefinas que se pueden utilizar en la polimerización principal son olefinas alfa que tienen de 2 a 20 átomos de carbono tales como etileno (para el polietileno), propileno (para el polipropileno), 1-buteno (para polibutileno), 4-metil-1-penteno (para el polimetilpentano o PMP), 1-penteno, 1-octeno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-deceno, 1-tetradeceno, 1-eicoseno, y vinilciclohexano. En el proceso de la innovación de la invención, estas olefinas alfa se pueden utilizar individualmente o en cualquier combinación.

50 En una realización, se homopolimeriza propileno o 1-buteno, o se copolimeriza una mezcla de olefina que contiene propileno o 1-buteno como componente principal. Cuando se usa la mezcla de olefina, la proporción de propileno o de 1-buteno como el componente principal es habitualmente al menos aproximadamente de 50% en moles, preferiblemente al menos aproximadamente 70% en moles.

55 Al llevar a cabo la polimerización preliminar, se puede ajustar el sistema catalizador en la polimerización principal en el grado de actividad. Este ajuste tiende a dar como resultado un polímero en polvo que tiene una alta densidad aparente. Además, cuando se lleva a cabo la polimerización preliminar, la forma de las partículas del polímero resultante se torna esférica, y en el caso de la polimerización en suspensión, la suspensión alcanza características

excelentes, mientras que en el caso de la polimerización en fase gaseosa, el lecho de semillas de polímero alcanza excelentes características. Además, en estas realizaciones, se puede producir un polímero que tiene un alto índice de estereorregularidad con una alta eficiencia catalítica mediante la polimerización de una olefina alfa que tiene al menos aproximadamente 3 átomos de carbono. En consecuencia, cuando se produce el copolímero de propileno, se vuelve fácil de manejar el copolímero resultante en polvo o el copolímero.

En la homopolimerización o la copolimerización de estas olefinas, se puede utilizar un compuesto poliinsaturado tal como un dieno conjugado o un dieno no conjugado como un comonómero. Ejemplos de comonómeros incluyen estireno, butadieno, acrilonitrilo, acrilamida, alfa-metil estireno, cloroestireno, vinil tolueno, divinil benceno, ftalato de dialilo, metacrilatos de alquilo y acrilatos de alquilo. En una realización, los comonómeros incluyen monómeros termoplásticos y elastómeros.

La polimerización principal de una olefina se lleva a cabo por lo general en la fase gaseosa o líquida. En una realización, la polimerización (polimerización principal) emplea un sistema catalizador que contiene el componente del catalizador de titanio en una cantidad aproximadamente de 0,001 hasta aproximadamente 0,75 milimoles calculado como átomos de Ti por litro del volumen de la zona de polimerización, el compuesto de organoaluminio en una cantidad aproximadamente de 1 hasta aproximadamente 2.000 moles por mol de átomos de titanio en el componente del catalizador de titanio, y el compuesto de organosilicio (donador externo) en una cantidad aproximadamente de 0,001 hasta aproximadamente 10 moles calculada como átomos de Si en el compuesto de organoaluminio por mol de los átomos de metal en el compuesto de organoaluminio. En otra realización, la polimerización emplea un sistema catalizador que contiene al componente del catalizador de titanio en una cantidad aproximadamente de 0,005 hasta aproximadamente 0,5 milimoles calculado como átomos de Ti por litro del volumen de la zona de polimerización, el compuesto de organoaluminio en una cantidad aproximadamente de 5 hasta aproximadamente 500 moles por mol de átomos de titanio en el componente del catalizador de Ti, y el compuesto de organosilicio en una cantidad aproximadamente de 0,01 hasta aproximadamente 2 moles calculado como átomos de Si en el compuesto de organosilicio por mol de los átomos de metal en el compuesto de organoaluminio. En aún otra forma de realización, la polimerización emplea un sistema catalizador que contiene el compuesto de organosilicio en una cantidad aproximadamente de 0,05 hasta aproximadamente 1 mol calculada como átomos de Si en el compuesto de organosilicio por mol de los átomos de metal en el compuesto de organoaluminio.

Cuando el compuesto de organoaluminio y el compuesto de organosilicio se usan parcialmente en la polimerización, preliminar, el sistema catalizador sometido a la polimerización preliminar se utiliza junto con el resto de los componentes del sistema catalizador. El sistema catalizador sometido a la polimerización preliminar puede contener el producto de la polimerización preliminar.

El uso de hidrógeno al momento de la polimerización promueve y contribuye al control del peso molecular del polímero resultante, y el polímero obtenido puede tener una tasa de flujo alta en estado fundido. En este caso, el índice de estereorregularidad del polímero resultante y la actividad del sistema de catalizador se incrementan de acuerdo con los métodos de la innovación de la invención.

En una realización, la temperatura de polimerización es de alrededor de 20 grados Celsius hasta aproximadamente 200 grados Celsius. En otra realización, la temperatura de polimerización es aproximadamente de 50 grados Celsius hasta aproximadamente 180 grados Celsius. En una realización, la presión de polimerización es típicamente aproximadamente de la presión atmosférica hasta aproximadamente 100 kg/cm². En otra realización, la presión de polimerización es típicamente aproximadamente de 2 kg/cm² hasta aproximadamente 50 kg/cm². La polimerización principal se puede llevar a cabo de forma discontinua, semicontinua o continua. La polimerización también se puede llevar a cabo en dos o más etapas bajo condiciones de reacción diferentes.

El polímero de olefina obtenido de este modo puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, un copolímero en bloque o un copolímero de impacto. El copolímero de impacto contiene una mezcla íntima de un homopolímero de poliolefina y un caucho de poliolefina. Los ejemplos de cauchos de poliolefina incluyen cauchos de etileno propileno (EPR) tales como el caucho del copolímero de etileno propileno metileno (EPM) y el caucho del terpolímero de etileno propileno dieno metileno (EPDM).

El polímero de olefina obtenido por medio del uso del sistema catalizador tiene una cantidad muy pequeña de un componente polimérico amorfo y por lo tanto una pequeña cantidad de un componente soluble en hidrocarburo. En consecuencia, una película moldeada a partir de este polímero resultante tiene una adherencia superficial baja.

La poliolefina obtenida por medio del proceso de polimerización es excelente en la distribución del tamaño de partícula, el diámetro de partícula y la densidad aparente, y copoliolefina obtenida tiene una distribución de composición estrecha. En un copolímero de impacto, se puede obtener una excelente fluidez, resistencia a baja temperatura, y un equilibrio deseado entre rigidez y elasticidad.

En una realización, se copolimerizan propileno y una olefina alfa que tiene 2 o aproximadamente de 4 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono en presencia del sistema catalizador descrito anteriormente. El sistema catalizador puede ser uno sometido a la polimerización preliminar descrita anteriormente. En otra realización, se forman propileno y un caucho de etileno en dos reactores acoplados en serie para formar un copolímero de impacto.

La olefina alfa que tiene 2 átomos de carbono es etileno, y ejemplos de las olefinas alfa que tienen aproximadamente de 4 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono son 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-deceno, vinilciclohexano, 1-tetradeceno, y similares.

5 En la polimerización principal, el propileno se pueden copolimerizar con dos o más de tales olefinas alfa. Por ejemplo, es posible copolimerizar propileno con etileno y 1-buteno. En una realización, el propileno se copolimeriza con etileno, 1-buteno, o etileno y 1-buteno.

10 La copolimerización en bloque de propileno y otra olefina alfa se puede llevar a cabo en dos etapas. La polimerización en una primera etapa puede ser la homopolimerización de propileno o la copolimerización de propileno con la otra olefina alfa. En una realización, la cantidad de los monómeros polimerizados en la primera etapa es aproximadamente de 50 hasta aproximadamente 95% en peso. En otra realización, la cantidad de los monómeros polimerizados en la primera etapa es aproximadamente de 60 hasta aproximadamente 90% en peso. En la innovación de la invención, esta primera etapa de polimerización puede, según se requiera llevar a cabo en dos o más etapas bajo las mismas o diferentes condiciones de polimerización.

15 En una realización, la polimerización en una segunda etapa se lleva a cabo deseablemente de tal manera que la relación molar de propileno con respecto a la(s) otra(s) olefina(s) alfa sea aproximadamente de 10/90 hasta aproximadamente 90/10. En otra realización, la polimerización en una segunda etapa se lleva a cabo deseablemente de tal manera que la relación molar de propileno con respecto a la(s) otra(s) olefina(s) alfa sea de aproximadamente 20/80 hasta aproximadamente 80/20. En aún otra realización, la polimerización en una segunda etapa se lleva a cabo deseablemente de tal manera que la relación molar de propileno con respecto a la(s) otra(s) olefina(s) alfa sea aproximadamente de 30/70 hasta aproximadamente 70/30. La producción de un polímero o copolímero cristalino de otra olefina alfa puede ser proporcionada en la segunda etapa de polimerización.

25 El copolímero de propileno así obtenido puede ser un copolímero aleatorio o copolímero en bloque descrito anteriormente. Este copolímero de propileno típicamente contiene aproximadamente de 7 hasta aproximadamente 50% en moles de unidades derivadas de la olefina alfa que tiene 2 o aproximadamente de 4 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En una realización, un copolímero aleatorio de propileno contiene aproximadamente de 7 hasta aproximadamente 20% en moles de unidades derivadas de la olefina alfa que tiene 2 o aproximadamente de 4 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono. En otra realización, el copolímero en bloque de propileno contiene aproximadamente de 10 hasta aproximadamente 50% en moles de unidades derivadas de la olefina alfa que tiene 2 o 4 - 20 átomos de carbono.

30 En otra forma de realización, los copolímeros elaborados con el sistema catalizador contienen aproximadamente de 50% hasta aproximadamente 99% en peso de poliolefinas alfa y aproximadamente de 1% hasta aproximadamente 50% en peso de comonómeros (tales como monómeros termoplásticos o elastómeros). En otra realización, los copolímeros elaborados con el sistema catalizador contienen aproximadamente de 75% hasta aproximadamente 98% en peso de poliolefinas alfa y aproximadamente de 2% hasta aproximadamente 25% en peso de comonómeros.

35 Se debe entender que, cuando no se hace referencia al compuesto poliinsaturado que puede ser utilizado, el método de polimerización, la cantidad del sistema catalizador y las condiciones de polimerización, se puede aplicar la misma descripción que la de las realizaciones anteriores.

40 Los catalizadores / métodos de la innovación de la invención pueden en algunos casos conducir a la producción de poliolefinas alfa que tienen solubles en xileno (XS) aproximadamente de 0,5% hasta aproximadamente 10%. En otra realización, se producen poliolefinas alfa que tienen solubles en xileno (XS) aproximadamente de 1,5% hasta aproximadamente 6% de acuerdo con la innovación de la invención. XS se refiere para el porcentaje de polímero sólido que se disuelve en xileno. Un valor bajo de XS% corresponde generalmente a un polímero altamente isotáctico (es decir, con una mayor cristalinidad), mientras que un valor alto de XS% corresponde generalmente a un polímero isotáctico bajo.

45 En una realización, la eficacia del catalizador (medida como kilogramo de polímero producido por gramo de catalizador) del sistema catalizador de la innovación de la invención es al menos aproximadamente 30. En otra realización, la eficiencia del catalizador del sistema catalizador de la innovación de la invención es al menos aproximadamente 60.

50 Los catalizadores / métodos de la innovación de la invención pueden en algunos casos conducir a la producción de poliolefinas alfa que tienen índices de flujo en estado fundido (MFI) aproximadamente de 0,1 hasta aproximadamente 100. El MFI se mide según la norma estándar ASTM D 1238. En otra realización, se producen las poliolefinas alfa que tienen un MFI aproximadamente de 5 hasta aproximadamente 30 de acuerdo con la innovación de la invención. En una realización, un producto de caucho de polipropileno-etileno-propileno de impacto tiene un MFI aproximadamente de 4 hasta aproximadamente 10. En otra realización, un producto de caucho de polipropileno-etileno-propileno tiene un MFI aproximadamente de 5 hasta aproximadamente 9. En algunos casos, un MFI relativamente alto indica que puede obtenerse una eficacia relativamente alta del catalizador.

Los catalizadores / métodos de la innovación de la invención pueden en algunos casos conducir a la producción de poliolefinas alfa que tienen densidades aparentes (BD) de al menos aproximadamente 0,3 cc / g. En otra realización, las poliolefinas alfa que tienen un BD de al menos aproximadamente 0,4 cc / g se producen de acuerdo con la innovación de la invención.

- 5 En una realización, se produce un producto de caucho de polipropileno-etileno-propileno que tiene un BD de al menos aproximadamente 0,3 cc / g de acuerdo con la innovación de la invención. En otra realización, se produce un producto de caucho de polipropileno-etileno-propileno de impacto de caucho que tiene un BD de al menos aproximadamente 0,4 cc / g de acuerdo con la innovación de la invención.

- 10 Los catalizadores / métodos de la innovación de la invención conducen a la producción de poliolefinas alfa que tienen una distribución relativamente estrecha de peso molecular. En una realización, el Mw / Mn de un polipropileno de polipropileno elaborado con el sistema catalizador es aproximadamente de 2 hasta aproximadamente 6. En otra realización, el Mw / Mn de un polipropileno de polipropileno elaborado con el sistema catalizador es aproximadamente de 3 hasta aproximadamente 5.

- 15 La innovación de la invención puede conducir a la producción de un copolímero en bloque de propileno y copolímeros de impacto incluidos los copolímeros de impacto a base de polipropileno que tienen uno o más entre excelente fluidez en estado fundido, capacidad de ser moldeados, balance deseable entre rigidez y elasticidad, buen control estereoespecífico, buen control sobre el tamaño de partícula del polímero, forma, distribución por tamaño, y distribución del peso molecular, y resistencia al impacto con una alta eficiencia catalítica y/o una buena operatividad. El empleo de los sistemas catalizadores que contienen el componente del catalizador sólido de titanio, de acuerdo con la innovación de la invención produce catalizadores que tienen simultáneamente una alta eficiencia catalítica y una o más entre excelente fluidez en estado fundido, capacidad de ser extruidos, capacidad de ser moldeados, rigidez, elasticidad y resistencia al impacto.
- 20

- Se describen a continuación ejemplos de sistemas para polimerizar olefinas. Haciendo referencia a la Figura 1, se muestra un diagrama esquemático de alto nivel de un sistema 10 para polimerizar olefinas. Se utiliza la entrada 12 para introducir en un reactor 14 los componentes de un sistema catalizador, olefinas, comonómeros opcionales, gas hidrógeno, medio fluido, ajustadores de pH, tensoactivos y otros aditivos. Aunque sólo se muestra una entrada, a menudo se emplean muchas otras. El reactor 14 es cualquier vehículo adecuado que pueda polimerizar olefinas. Los ejemplos de reactores 14 incluyen un único reactor, una serie de dos o más reactores, reactores de suspensión, reactores de lecho fijo, reactores de fase gaseosa, reactores de gas fluidizado, reactores de bucle, reactores de múltiples zonas de circulación, y similares. Una vez se completa la polimerización, o se producen las poliolefinas, se remueve el producto polimérico del reactor 14 a través de la salida 16 que conduce a un colector 18. El colector 18 puede incluir un procesamiento posterior, tal como calentamiento, extrusión, moldeo, y similares.
- 25
- 30

- La Figura 2 hace referencia a un diagrama esquemático de un reactor de múltiples zonas de circulación 20 que puede ser empleado como el reactor 14 en la Figura 1 o como el reactor 44 en la Figura 3 para la elaboración de poliolefinas. El reactor de múltiples zonas de circulación 20 sustituye una serie de reactores separados con un solo reactor de bucle que permite diferentes condiciones de polimerización en fase gaseosa en los dos lados debido al uso de una barrera de líquido. En el reactor de múltiples zonas de circulación 20, una primera zona comienza rica en monómero de olefina, y opcionalmente uno o más comonómeros. Una segunda zona es rica en gas hidrógeno, y un flujo de gas de alta velocidad divide el crecimiento de las partículas de resina en forma holgada. Las dos zonas producen resinas de diferente peso molecular y/o composición monomérica. Los gránulos de polímero crecen a medida que circulan alrededor del bucle, construyendo capas alternantes de cada fracción de polímero en forma como de una cebolla. Cada partícula de polímero constituye una combinación íntima de ambas fracciones de polímero.
- 35
- 40

- En operación, las partículas de polímero pasan a través del gas de fluidificación en un lado ascendente 24 del bucle y descienden a través del monómero líquido en un lado descendente 26. Pueden añadirse los mismos o diferentes monómeros (y de nuevo opcionalmente uno o más comonómeros) en las dos etapas del reactor. El reactor utiliza los sistemas catalizadores descritos anteriormente.
- 45

- En la zona de separación líquido / gas 30, se remueve el gas hidrógeno para enfriar y recircular. Se empaquetan luego gránulos de polímero en la parte superior del lado descendente 26, en la que luego descienden. Los monómeros se introducen en forma de líquidos en esta sección. Las condiciones en la parte superior del lado descendente 26 se puede variar con diferentes combinaciones y/o proporciones de monómeros en pasadas sucesivas.
- 50

- Haciendo referencia a la Figura 3, se muestra un diagrama esquemático de alto nivel de otro sistema 40 para polimerizar olefinas. Este sistema es idealmente adecuado para la elaboración de copolímero de impacto. Se acoplan un reactor 44, tal como un reactor único, una serie de reactores, o el reactor de múltiples zonas de circulación con una fase gaseosa o un reactor de lecho fluidizado 48 que se encuentra más adelante que contiene los sistemas catalizadores descritos anteriormente para la elaboración de copolímeros de impacto con un impacto deseable para el balance de la rigidez o una mayor suavidad que están hechos con sistemas catalíticos convencionales. La entrada 42 se usa para introducir en el reactor de 44 los componentes del sistema catalizador, olefinas, comonómeros opcionales, gas hidrógeno, medio fluido, ajustadores de pH, tensoactivos y otros aditivos.
- 55

Aunque se muestra una sola entrada, se emplean a menudo muchas otras. A través del medio de transferencia 46 se envía la poliolefina elaborada en el primer reactor 44 a un segundo reactor 48. Se usa la alimentación 50 para introducir los componentes del sistema catalizador, olefinas, comonomeros opcionales, medios fluido, y cualquier otro aditivo. El segundo reactor 48 puede o no contener componentes del sistema catalizador. Una vez más, aunque

- 5 sólo se muestra una entrada, a menudo se emplean muchas otras. Una vez que se completa la segunda polimerización, o a medida que se producen los copolímeros de impacto, se remueve el producto polimérico del segundo reactor 48 a través de la salida 52 que conduce a un colector 54. El colector 54 puede incluir procesamiento más adelante, tal como calentamiento, extrusión, moldeo y similares. Al menos uno entre el primer reactor 44 y el segundo reactor 48 contiene los sistemas catalizadores de acuerdo con la innovación.
- 10 Cuando se elabora un copolímero de impacto, se puede formar polipropileno en el primer reactor, mientras que se puede formar un caucho de etileno propileno en el segundo reactor. En esta polimerización, el caucho de etileno propileno en el segundo reactor se forma con la matriz (y en particular dentro de los poros) del polipropileno formado en el primer reactor. Por consiguiente, se forma una mezcla íntima de un copolímero de impacto, en la que el producto polimérico aparece como un producto polímero único. Tal mezcla íntima no se puede hacer simplemente
- 15 mezclando un producto de polipropileno con un producto de caucho de caucho de etileno propileno.

Aunque no se muestra en ninguna de las figuras, los sistemas y los reactores se puede controlar, opcionalmente con retroalimentación sobre la base de pruebas continuas o intermitentes, usando un procesador equipado con una memoria opcional y controladores. Por ejemplo, se puede conectar un procesador a uno o más de los reactores, entradas, salidas, sistemas de análisis / medición acoplados con los reactores, y similares para monitorear y/o

20 controlar el proceso de polimerización, con base en los datos preestablecidos relacionados con las reacciones, y/o con base en los datos de los análisis / mediciones generados durante la reacción. El controlador puede controlar válvulas, velocidades de flujo, las cantidades de los materiales que entran en los sistemas, las condiciones (temperatura, tiempo de reacción, pH, etc.) de las reacciones, y similares, como lo indica el procesador. El procesador puede contener o estar acoplado a una memoria que contiene datos relacionados con los diferentes aspectos del proceso de polimerización y/o los sistemas involucrados en el proceso de polimerización.

25

Con respecto a cualquier figura o rango numérico de una determinada característica, una figura o un parámetro de un rango se pueden combinar con otra figura o un parámetro de un rango diferente para la misma característica para generar un rango numérico.

Salvo en los ejemplos operativos, o donde se indique lo contrario, todos los números, valores y/o expresiones que hagan referencia a las cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria descriptiva deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente".

30

Los siguientes ejemplos ilustran la innovación de la invención. A menos que se indique lo contrario en los siguientes ejemplos y en cualquier otra parte de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso, todas las temperaturas están en grados Celsius, y la presión está en o cerca de la presión atmosférica.

35 **Ejemplo 1**

En un reactor Büchi de 250 ml bajo una atmósfera de N_2 se añade una mezcla de 3,3 g de $MgCl_2$, 0,8 g de anhídrido ftálico, 50,92 g de tolueno, 6,41 g de epíclorohidrina, y 6,70 g de tributilfosfato. La mezcla se calentó durante dos horas mientras se agitaba a 400 rpm a $60^\circ C$. Se enfrió luego la mezcla de reacción a $-30^\circ C$ y se añadieron 37,75 ml de $TiCl_4$ lentamente mientras se mantenía la temperatura del reactor por debajo de $-26^\circ C$. Después de la adición,

40 se redujo la velocidad de agitación a 200 rpm y se aumentó la temperatura de $-26^\circ C$ a $0^\circ C$ en una hora y después de $0^\circ C$ a $85^\circ C$ en una hora.

La mezcla se mantuvo a $85^\circ C$ durante 30 minutos y luego se añadieron 1,42 g de dibenzoato de 1,8-naftilo (adición de licor madre). La mezcla se agitó a $85^\circ C$ durante una hora y después se filtró. Se resuspendieron los sólidos en 38 ml de tolueno y se añadieron 0,53 g de dibenzoato de 1,8-naftilo al reactor (adición de tolueno). La mezcla se

45 agitó durante una hora a $85^\circ C$ y 200 rpm. Después de la filtración y lavado dos veces con 65 ml de tolueno, se dejó la mezcla durante la noche en tolueno bajo atmósfera de N_2 .

Después de retirar el tolueno por filtración se añadieron 66,25 ml de $TiCl_4$ al 10% en volumen en tolueno, después se calentó y se mantuvo a $95^\circ C$ con agitación a 400 rpm durante una hora (primera adición de activación). Se filtraron los sólidos y a continuación se resuspendieron en 66,25 ml de $TiCl_4$ al 10% en volumen en tolueno. Se mantuvo la

50 mezcla a $110^\circ C$ durante treinta minutos después de lo cual se filtraron de nuevo los sólidos. Esta etapa se repitió dos veces más. Se lavó el catalizador final cuatro veces con 65 ml de hexano y después se descargó del reactor en hexano.

La polimerización del propileno se llevó a cabo en un reactor de 3,4 litros. Se purgó el reactor a $100^\circ C$ bajo atmósfera de nitrógeno durante una hora. A temperatura ambiente se añadieron 1,5 ml de TEAl al 25% en peso en heptano al reactor. A continuación, se añadieron al reactor 1,0 ml de una solución 0,0768 M de ciclohexil metil dimetoxi silano seguido de 1 ml de suspensión de catalizador al 1% en peso. El reactor se presurizó con H_2 a 24,13 kPa (3,5 psig), después se lo cargó con 1500 ml de propileno. Se calentó el reactor y se lo mantuvo a $70^\circ C$ durante una hora. Al final de este período de tiempo, se ventiló el reactor y se recuperó el polímero.

55

Rendimiento: 512 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 51,2 kg/g; solubles en xileno: 1,82%; MFR: 1,7 dg/min.

Ejemplo 2

5 El catalizador se sintetizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto porque se añadieron 0,65 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición del licor madre y se añadieron 0,24 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición de tolueno.

La polimerización de propileno fue la misma que en el Ejemplo 1. Rendimiento: 626 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 62,6 kg / g. Solubles en xileno: 2,00%. MFR: 0,6 dg/min.

Ejemplo 3

10 El catalizador se sintetizó bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto porque se añadieron 0,40 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición del licor madre y se añadieron 0,15 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición de tolueno.

La polimerización de propileno fue la misma que en el Ejemplo 1. Rendimiento: 650 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 65 kg / g. Solubles en xileno: 4,28%. MFR: 1,6 dg / min.

Ejemplo 4

15 El catalizador se sintetizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto porque se añadieron 0,40 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición de tolueno y se añadieron 0,15 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la primera etapa de activación.

La polimerización de propileno fue la misma que en el Ejemplo 1. Rendimiento: 475 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 47,5 kg / g. Solubles en xileno: 2,86%. MFR: 0,8 dg / min.

20 **Ejemplo 5**

El catalizador se sintetizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto porque se añadieron 0,30 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición de tolueno y se añadieron 0,25 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la primera etapa de activación.

25 La polimerización de propileno fue la misma que en el Ejemplo 1. Rendimiento: 505 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 50,5 kg / g. Solubles en xileno: 3,26%. MFR: 0,9 dg / min.

Ejemplo 6

El catalizador se sintetizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto porque se añadieron 1,4 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición del licor madre, se añadieron 0,53 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición de tolueno y se añadieron 0,3 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la primera etapa de activación.

30 La polimerización de propileno fue la misma que en el Ejemplo 1. Rendimiento: 454 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 45,4 kg / g. Solubles en xileno: 1,97%. MFR: 0,07 dg / min.

Ejemplo 7

35 El catalizador se sintetizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto porque se añadieron 0,70 g de di-4-metilbenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición del licor madre y se añadieron 0,26 g de di-4-metilbenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición de tolueno.

La polimerización de propileno fue la misma que en el Ejemplo 1. Rendimiento: 595 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 59,5 kg / g. Solubles en xileno: 2,65%. MFR: 2,2 dg / min.

Ejemplo 8

40 El catalizador se sintetizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto porque se añadieron 0,43 g de di-4-metilbenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición de tolueno y se añadieron 0,16 g de di-4-metilbenzoato de 1,8-naftilo en la primera etapa de activación.

La polimerización de propileno fue la misma que en el Ejemplo 1. Rendimiento: 476 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 47,6 kg / g. Solubles en xileno: 2,69%. MFR: 0,8 dg / min.

Ejemplo 9

45 El catalizador se sintetizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto porque se añadieron 0,323 g de di-4-metilbenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición de tolueno y se añadieron 0,27 g de di-4-metilbenzoato de 1,8-naftilo en la primera etapa de activación.

La polimerización de propileno fue la misma que en el Ejemplo 1. Rendimiento: 494 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 49,4 kg / g. Solubles en xileno: 2,74%. MFR: 1,1 dg / min.

Ejemplo 10

- 5 Un catalizador se sintetizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto porque se añadieron 0,59 g de di-2-metilbenzoato de 1,8-naftilo únicamente en la etapa de adición del licor madre y únicamente se llevaron a cabo las primeras tres activaciones con $TiCl_4$.

La polimerización de propileno fue la misma que en el Ejemplo 1. Rendimiento: 618 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 61,8 kg / g. Solubles en xileno: 3,88%. MFR: 0,9 dg / min.

Ejemplo 11

- 10 Un catalizador se sintetizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto porque se añadieron 0,59 g de di-3-metilbenzoato de 1,8-naftilo únicamente en la etapa de adición del licor madre y únicamente se llevaron a cabo las primeras tres activaciones con $TiCl_4$.

La polimerización de propileno fue la misma que en el Ejemplo 1. Rendimiento: 545 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 54,5 kg / g. Solubles en xileno: 3,38%. MFR: 1,3 dg / min.

- 15 **Ejemplo 12**

Un catalizador se sintetizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto porque se añadieron 0,44 g y 0,16 g de di-naftil-4-fluorolbenzoato de 1,8-naftilo en la etapa de adición del licor madre y tolueno, respectivamente. Además, únicamente se llevaron a cabo las primeras dos activaciones con $TiCl_4$.

- 20 La polimerización de propileno fue la misma que en el Ejemplo 1. Rendimiento: 573 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 57,3 kg / g. Solubles en xileno: 2,99%. MFR: 0,9 dg / min.

- 25 Lo que se ha descrito anteriormente incluye ejemplos de la información divulgada. Desde luego, no es posible describir todas las combinaciones imaginables de componentes o de metodologías a efectos de describir la información divulgada, pero una persona normalmente capacitada en la materia puede reconocer que pueden hacerse muchas combinaciones y permutaciones adicionales de la información divulgada. Además, en la medida en que se utilizan los términos "incluye", "tiene", "implica", o variantes de los mismos, ya sea en la descripción detallada o en las reivindicaciones, tal término pretende ser inclusivo de una manera similar al término "que comprende" ya que "que comprende" se interpreta cuando se emplea como una palabra de transición en una reivindicación.

REIVINDICACIONES

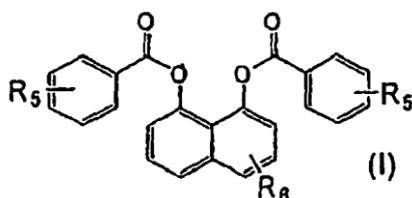
1. Un componente del catalizador sólido de titanio para uso en polimerización olefínica, que comprende:

un compuesto de titanio;

5 un compuesto de magnesio; y

un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones.

2. El componente del catalizador sólido de titanio de la reivindicación 1, en donde el compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones se representa por medio de la Fórmula química (I):



10 en donde cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, arilalquilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono, o alquilarilo que tienen de 7 a 18 átomos de carbono.

3. El componente del catalizador sólido de titanio de la reivindicación 1 que comprende de 1 a 50% en peso del compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones.

4. El componente del catalizador sólido de titanio de la reivindicación 1, en donde el compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones comprende al menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste de dibenzoato de 1,8-naftilo; di-4-metilbenzoato de 1,8-naftilo; di-3-metilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2-metilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-etilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-n-propilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-isopropilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-n-butylbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-isobutylbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-t-butylbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-fenilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-fluorobenzoato de 1,8-naftilo; di-3-fluorobenzoato de 1,8-naftilo; di-2-fluorobenzoato de 1,8-naftilo; di-4-clorobenzoato de 1,8-naftilo; di-3-clorobenzoato de 1,8-naftilo; di-2-clorobenzoato de 1,8-naftilo; di-4-bromobenzoato de 1,8-naftilo; di-3-bromobenzoato de 1,8-naftilo; di-2-bromobenzoato de 1,8-naftilo; di-4-ciclohexilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2,3-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2,4-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2,5-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2,6-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-3,4-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-3,5-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2,3-diclorobenzoato de 1,8-naftilo; di-2,4-diclorobenzoato de 1,8-naftilo; di-2,5-diclorobenzoato de 1,8-naftilo; di-2,6-diclorobenzoato de 1,8-naftilo; di-3,4-diclorobenzoato de 1,8-naftilo; di-3,5-diclorobenzoato de 1,8-naftilo; di-3,5-di-t-butylbenzoato de 1,8-naftilo.

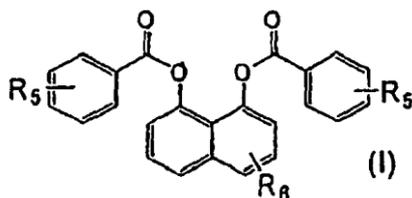
5. Un sistema catalizador para uso en polimerización olefínica, que comprende:

un componente del catalizador sólido de titanio que comprende un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones;

30 un compuesto de organoaluminio; y

un compuesto de organosilicio.

6. El sistema catalizador de la reivindicación 5, en donde el compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones está representado por la Fórmula química (I):



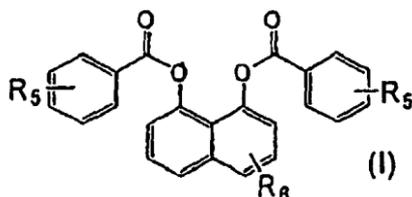
35 en donde cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, arilalquilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono, o alquilarilo que tienen de 7 a 18 átomos de carbono.

7. El sistema catalizador de la reivindicación 6, en donde cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, fenilo, arilalquilo que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, o alquilarilo que tiene 7 a 12 átomos de carbono.

5 8. Un método de elaboración de un componente del catalizador sólido de titanio para un sistema catalizador, que comprende:

poner en contacto un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio con un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones para proporcionar el componente del catalizador sólido de titanio.

9. El método de la reivindicación 8, en donde el compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones está representado por la Fórmula química (I):



10 en donde cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, arilalquilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono, o alquilarilo que tienen de 7 a 18 átomos de carbono.

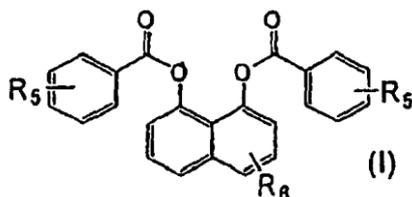
10. El método de la reivindicación 8 que comprende además poner en contacto al compuesto de magnesio y al compuesto de titanio con un segundo compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones para
15 proveer el componente del catalizador sólido de titanio.

11. El método de la reivindicación 8, en donde cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o fenilo.

12. Un método de polimerización o copolimerización de una olefina, que comprende:

20 poner en contacto una olefina con un sistema catalizador que contiene un componente del catalizador sólido de titanio que comprende un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones; un compuesto de organoaluminio que tiene al menos un enlace de carbono-aluminio; y un compuesto de organosilicio.

13. El método de la reivindicación 12, en donde el compuesto de diariloato de 1,8-naftilo donador interno de electrones está representado por la Fórmula química (I):



25 en donde cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, fenilo, arilalquilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono, o alquilarilo que tienen de 7 a 18 átomos de carbono.

14. El método de la reivindicación 12, en donde la olefina es propileno.

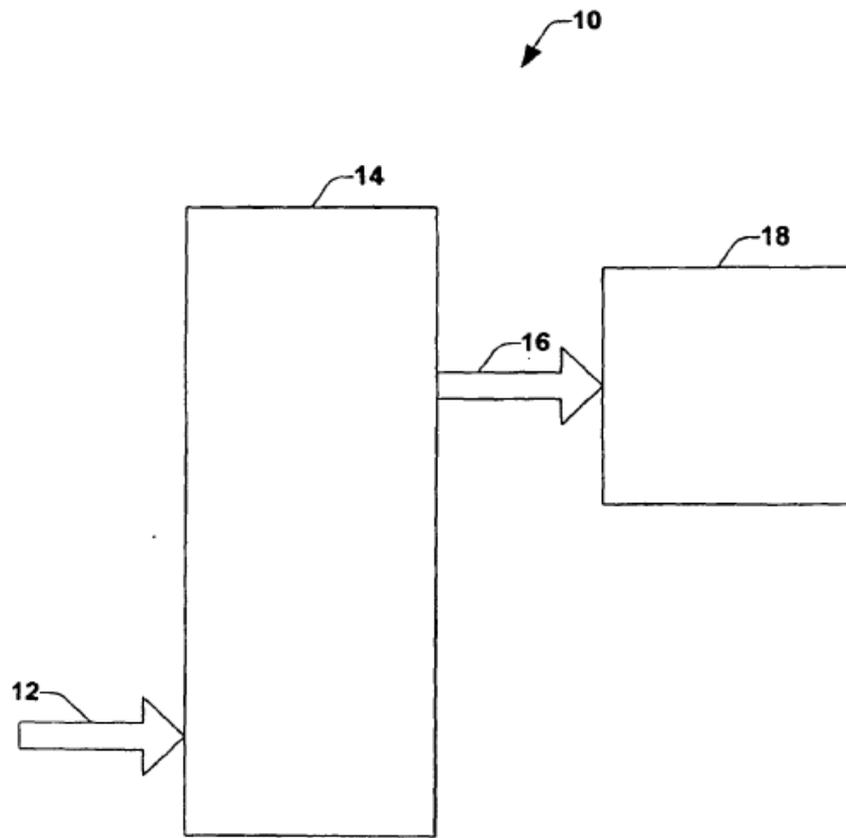


FIG. 1

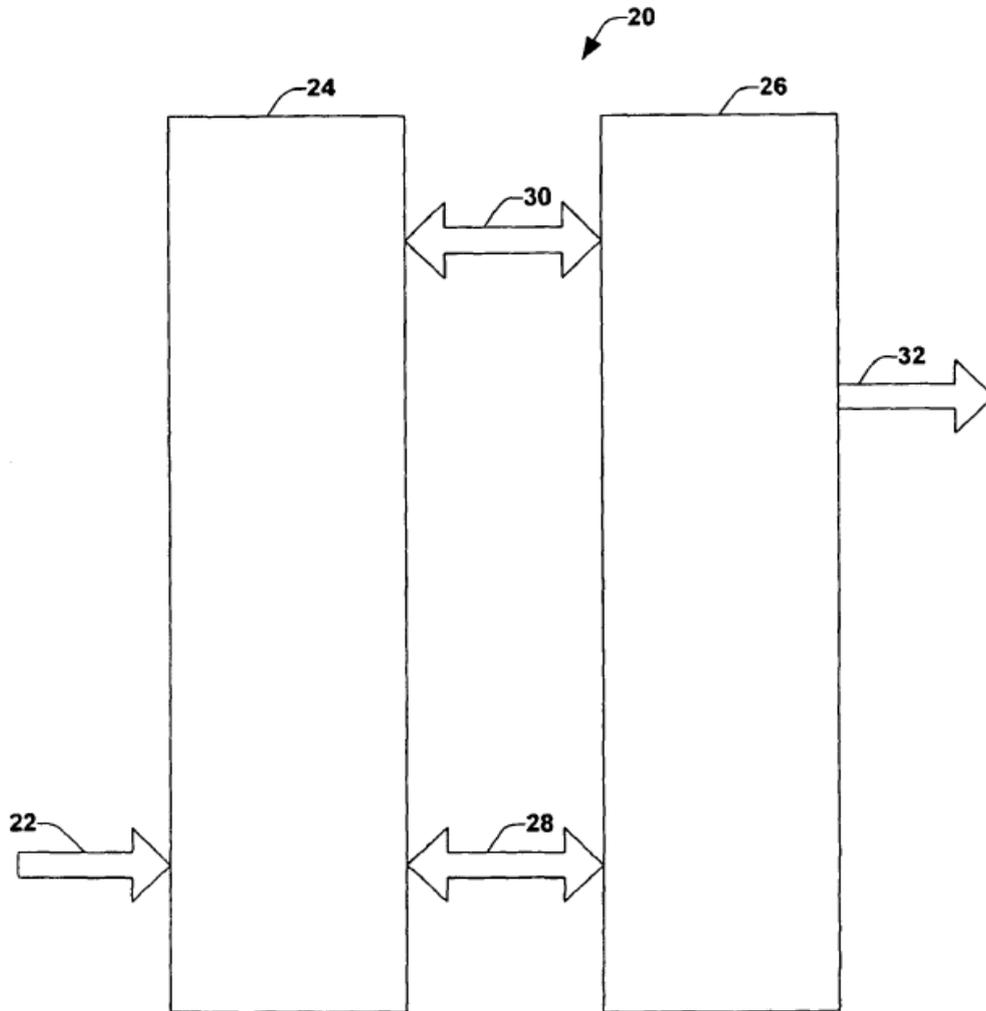


FIG. 2

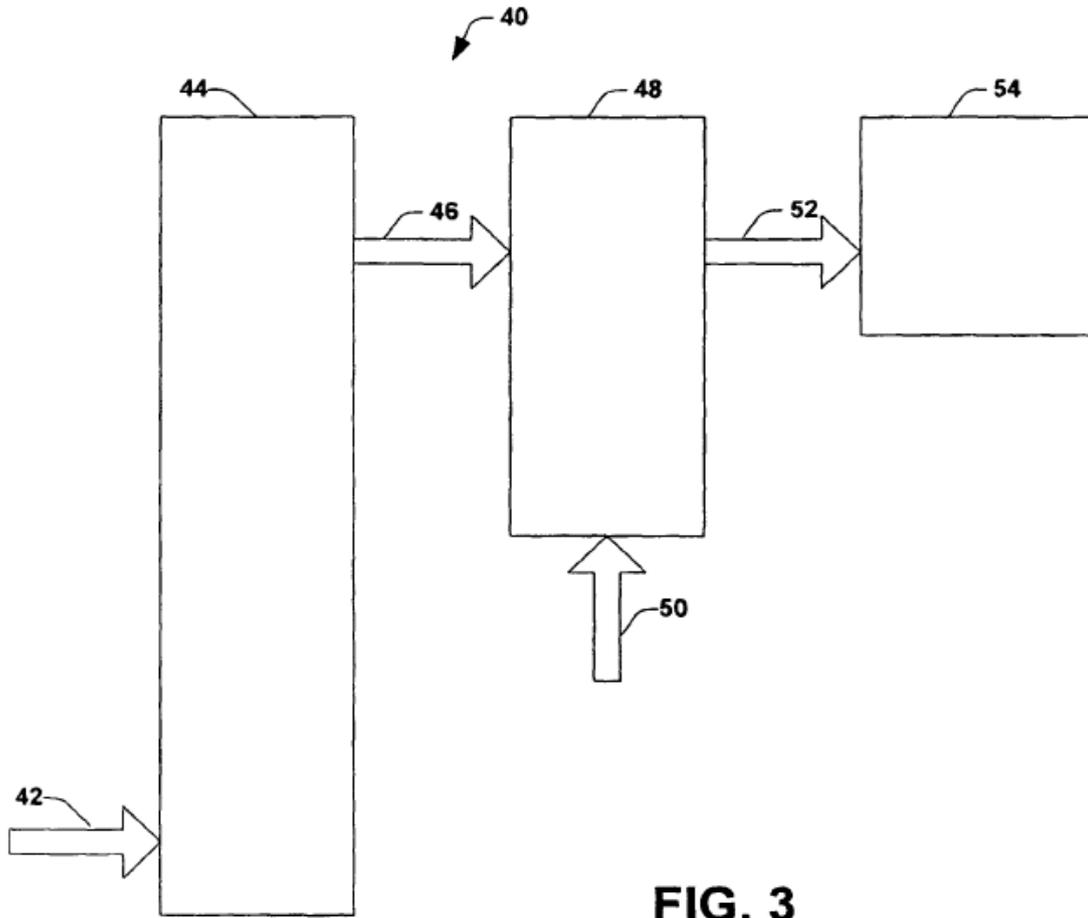


FIG. 3