

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 085**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2010** **E 10842648 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016** **EP 2516479**

54 Título: **Nuevos compuestos donadores internos y externos para catalizadores de polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

21.12.2009 US 655007

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

14.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHANG, MAIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 574 085 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

Nuevos compuestos donadores internos y externos para catalizadores de polimerización de olefinas

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a sistemas de catalizador de polimerización de olefinas. En particular, la presente invención se refiere a sistemas de catalizador que comprenden un componente de catalizador sólido que contiene titanio, magnesio, halógeno y un compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo; un compuesto de organoaluminio; y un derivado de benzoato de alquilo como compuesto donador de electrones externo. La presente invención se refiere además a métodos de polimerización o copolimerización de alfa-olefinas usando los sistemas de catalizador.

10 Antecedentes

Las poliolefinas son una clase de polímeros derivados de olefinas simples. Los métodos de obtención de poliolefinas conocidos implican el uso de catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta. Estos catalizadores polimerizan monómeros de vinilo usando un haluro de metal de transición para proporcionar un polímero con una configuración estereoquímica isotáctica.

15 Básicamente se usan dos sistemas de catalizador de Ziegler-Natta en los procedimientos normales para la polimerización o copolimerización de olefinas. El primero, en su definición más amplia, comprende componentes de catalizador basados en $TiCl_3$, obtenidos por ejemplo por la reducción de $TiCl_4$ con alquilos de Al, usados en combinación con compuestos de Al tales como cloruro de dietilaluminio (DEAC). A pesar de las modestas propiedades de los polímeros en cuanto a isotacticidad, los catalizadores se caracterizan por una actividad muy baja que provoca la presencia de grandes cantidades de residuos catalíticos en los polímeros.

20 El segundo tipo de sistema de catalizador comprende un componente de catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio sobre el que se soportan un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno. Con el fin de mantener la alta selectividad por un producto de polímero isotáctico, debe añadirse una variedad de compuestos donadores de electrones internos durante la síntesis del catalizador. Convencionalmente, cuando se requiere una cristalinidad superior del polímero, también se añade un compuesto donador externo durante la reacción de polimerización. Los compuestos donadores de electrones tanto internos como externos se convierten en composiciones indispensables de componentes de catalizador.

25 Durante los últimos 30 años, se han desarrollado numerosos catalizadores de Ziegler-Natta soportados que proporcionan una actividad mucho más alta en reacciones de polimerización de olefinas y contenidos mucho más altos de fracciones isotácticas cristalinas en los polímeros que producen. Con el desarrollo de compuestos donadores de electrones internos y externos, el sistema de catalizador de poliolefina se renueva continuamente.

Sumario

35 La presente invención proporciona sistemas de catalizador de polimerización de olefinas que contienen componentes de catalizador sólidos y métodos de polimerización y copolimerización de olefinas que implican el uso de los sistemas de catalizador. Los componentes de catalizador sólidos comprenden titanio, magnesio, halógeno, y un compuesto donador de electrones interno que contiene un compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo. Los sistemas de catalizador pueden contener un componente de catalizador sólido, un compuesto de organoaluminio y un derivado de benzoato de alquilo como compuesto donador de electrones externo. El componente de catalizador sólido puede prepararse poniendo en contacto un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio con un compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo. Los métodos de polimerización o copolimerización de olefinas implican poner en contacto olefinas con sistemas de catalizador que contienen un componente de catalizador sólido, un compuesto de organoaluminio y un derivado de benzoato de alquilo.

Breve resumen de los dibujos

45 La figura 1 es un diagrama esquemático de alto nivel de un sistema de polimerización de olefinas según un aspecto de la presente invención.

La figura 2 es un diagrama esquemático de un reactor de polimerización de olefinas según un aspecto de la presente invención.

50 La figura 3 es un diagrama esquemático de alto nivel de un sistema para preparar copolímero de impacto según un aspecto de la presente invención.

Descripción detallada

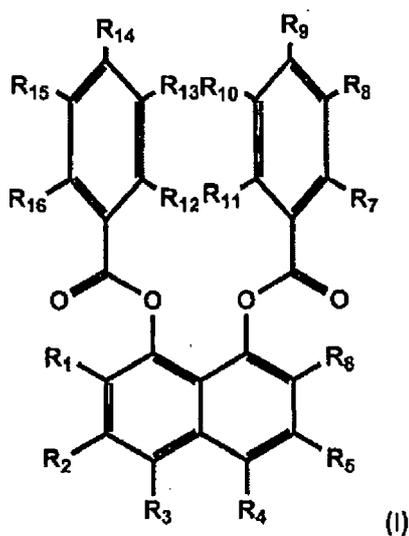
La presente invención se refiere a componentes de catalizador sólidos que contienen titanio, magnesio, halógeno y un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo en polimerización olefínica; a sistemas de catalizador de polimerización de olefinas que contienen los componentes de catalizador sólidos, organoaluminios y derivados de benzoato de alquilo; a métodos de polimerización y copolimerización de olefinas usando los sistemas de catalizador.

Los compuestos de diariloato de 1,8-naftilo tienen tres grupos arilo conectados por uniones de éster (tres grupos arilo conectados por dos uniones de éster, tales como un compuesto de aril-unión de éster-naftil-unión de éster-arilo).

Sin querer restringirse a ninguna teoría, se cree que los compuestos de diariloato de 1,8-naftilo tienen una estructura química que permite la unión a tanto titanio como magnesio, ambos de los cuales están presentes normalmente en un componente de catalizador sólido de un sistema de catalizador de polimerización de olefinas. Los compuestos de diariloato de 1,8-naftilo actúan como donadores de electrones internos, debido a las propiedades de donación de electrones de los compuestos, en un componente de catalizador sólido de un sistema de catalizador de polimerización de olefinas.

El uso del compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo contribuye a características de rendimiento mejoradas de los catalizadores resultantes, tales como actividad de catalizador alta/mejorada, respuesta de hidrógeno alta/mejorada, y la capacidad para producir poliolefinas con cristalinidad deseada/controlable medida mediante los valores de compuestos solubles en xileno, y peso molecular deseado/controlable medido mediante los índices de flujo del fundido.

En una realización, los compuestos de diariloato de 1,8-naftilo se representan por la fórmula química (I):



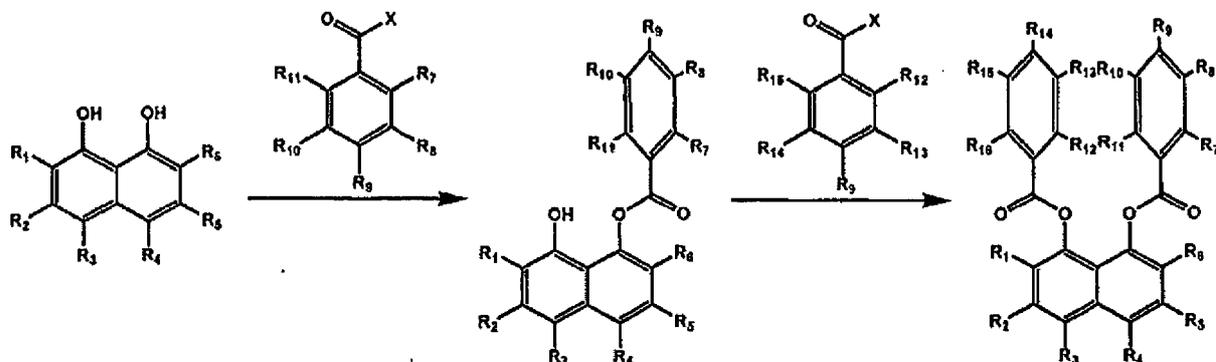
en la que R₁-R₁₆ son independientemente radicales hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C₁-C₆, alcoxilo lineal o ramificado C₁-C₆, fenilo, arilalquilo C₇-C₁₀ o alquilarilo C₇-C₁₈.

Los 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; y di(alquilhalobenzoato) de 1,8-naftilo.

Los 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; y di-3,5-di-t-butilbenzoato de 1,8-naftilo.

Los compuestos de diariloato de 1,8-naftilo pueden prepararse de cualquier manera adecuada tal como haciendo reaccionar un alcohol naftílico con un haluro de aril-ácido que tiene de 7 a 18 átomos de carbono. En este sentido, una realización de un alcohol naftílico se representa por la fórmula química (II);



5 (II)

en la que R₁-R₁₆ son independientemente radicales hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C₁-C₆, alcoilo lineal o ramificado C₁-C₆, fenilo, arilalquilo C₇-C₁₀ o alquilarilo C₇-C₁₈; y X es Cl, Br o I.

Un aspecto de la invención es un componente de catalizador sólido que contiene titanio, magnesio, halógeno y un compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo. En particular, el componente de catalizador sólido comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno y un compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo soportado sobre una estructura cristalina de haluro de magnesio. El compuesto de titanio es TiCl₄ o TiCl₃. En una realización, la estructura cristalina de haluro de magnesio es una estructura cristalina de dicloruro de magnesio, que se conoce ampliamente de la bibliografía de patentes como soporte para catalizadores de Ziegler-Natta.

15 Los compuestos de titanio usados en la preparación del componente de catalizador sólido incluyen, por ejemplo, un compuesto de titanio tetravalente representado por la fórmula química (III):



en la que R representa un grupo hidrocarbonado, preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, y 0 ≤ g ≤ 4. Los ejemplos específicos del compuesto de titanio incluyen tetrahaluro de titanio tal como TiCl₄, TiBr₄ y TiI₄; trihaluros de alcoxítanio tales como Ti(OCH₃)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(O-n-C₄H₉)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Br₃ y Ti(O-i-C₄H₉)Br₃; dihaluros de dialcoxítanio tales como Ti(OCH₃)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂, Ti(O-n-C₄H₉)₂Cl₂ y Ti(OC₂H₅)₂Br₂; monohaluro de trialcoxítanio tal como Ti(OCH₃)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(O-n-C₄H₉)₃Cl y Ti(OC₂H₅)₃Br; y tetraalcoxítanio tal como Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄ y Ti(O-n-C₄H₉)₄. Los compuestos de titanio pueden usarse individualmente o en disoluciones de hidrocarburos o hidrocarburos halogenados.

25 Los compuestos de magnesio usados en la preparación del componente de catalizador sólido incluyen, por ejemplo, un compuesto de magnesio que no tiene capacidad de reducción. En una realización, el compuesto de magnesio que no tiene capacidad de reducción es un compuesto de magnesio que contiene halógeno. Los ejemplos específicos del compuesto de magnesio que no tiene capacidad de reducción incluyen haluros de magnesio tales como cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, yoduro de magnesio y fluoruro de magnesio; haluros de alcoximagnesio tales como cloruro de metoximagnesio, cloruro de etoximagnesio, cloruro de isopropoximagnesio, cloruro de butoximagnesio y cloruro de octoximagnesio; haluros de ariloximagnesio tales como cloruro de fenoximagnesio y cloruro de metilfenoximagnesio; alcoximagnesios tales como etoximagnesio, isopropoximagnesio, butoximagnesio, n-octoximagnesio y 2-etilhexoximagnesio; ariloximagnesios tales como fenoximagnesio y dimetilfenoximagnesio; y sales de magnesio de ácido carboxílico tales como laurato de magnesio y estearato de magnesio. Estos compuestos de magnesio pueden estar en estado líquido o sólido.

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

Los ejemplos de otros donadores de electrones internos incluyen donadores de electrones que contienen oxígeno tales como ésteres de ácidos orgánicos. Los ejemplos específicos incluyen etilmalonato de dietilo, propilmalonato de dietilo, isopropilmalonato de dietilo, butilmalonato de dietilo, 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dietilo, 1,2-ciclohexanodicarboxilato de di-2-etilhexilo, 1,2-ciclohexanodicarboxilato de di-2-isononilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, benzoato de octilo, benzoato de ciclohexilo, benzoato de fenilo, toluato de metilo, toluato de etilo, toluato de amilo, etilbenzoato de etilo, anisato de metilo, anisato de etilo, etoxibenzoato de etilo, ftalato de diisononilo, ftalato de di-2-etilhexilo, succinato de dietilo, succinato de dipropilo, succinato de diisopropilo, succinato de dibutilo, succinato de diisobutilo, succinato de dioctilo, succinato de diisononilo, y compuestos de diéter tales como 9,9-bis(metoximetil)flúor, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano.

Los compuestos donadores de electrones internos pueden usarse individualmente o en combinación. Al emplear los compuestos donadores de electrones internos, no tienen que usarse directamente como materiales de partida, sino que también pueden usarse como materiales de partida compuestos que pueden convertirse en los donadores de electrones en el transcurso de la preparación de los componentes de catalizador sólidos.

El componente de catalizador sólido puede prepararse poniendo en contacto un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio con un compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo. En una realización, el componente de catalizador sólido se prepara poniendo en contacto un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio en presencia de un compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo. En otra realización, el componente de catalizador sólido se prepara formando una estructura cristalina de catalizador/sopORTE de catalizador a base de magnesio opcionalmente con un compuesto de titanio y opcionalmente con un compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo, y poniendo en contacto la estructura cristalina de catalizador/sopORTE de catalizador a base de magnesio con el compuesto de titanio y el compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo. En aún otra realización, el componente de catalizador sólido se prepara poniendo en contacto una estructura cristalina de catalizador/sopORTE de catalizador a base de magnesio con un compuesto de titanio para formar una mezcla, luego poniendo en contacto la mezcla con un compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo. En todavía aún otra realización, el componente de catalizador sólido se prepara poniendo en contacto una estructura cristalina de catalizador/sopORTE de catalizador a base de magnesio con un compuesto de titanio para formar una mezcla, luego poniendo en contacto la mezcla con un compuesto de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo, luego poniendo en contacto la mezcla de nuevo con el compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo. Tal contacto repetido con el compuesto donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo puede producirse una vez, dos veces, tres veces, cuatro veces o más, sucesivamente o con otros actos realizados entre los contactos con dosis adicionales de los compuestos donadores de electrones internos de diariloato de 1,8-naftilo.

En general, la estructura cristalina de catalizador/sopORTE de catalizador a base de magnesio se prepara disolviendo un compuesto de magnesio en una mezcla de disolventes que comprende un compuesto epoxídico orgánico, un compuesto de fósforo orgánico y un diluyente inerte opcional para formar una disolución homogénea.

Los compuestos epoxídicos orgánicos usados en la presente invención incluyen compuestos que tienen al menos un grupo epoxi en las formas de monómeros, dímeros, oligómeros y polímeros. Los ejemplos específicos de compuestos epoxídicos incluyen compuestos epoxídicos alifáticos, compuestos epoxídicos alicíclicos o compuestos epoxídicos aromáticos. Los ejemplos de compuestos epoxídicos alifáticos incluyen compuestos epoxídicos alifáticos halogenados, compuestos epoxídicos alifáticos que tienen un grupo ceto, compuestos epoxídicos alifáticos que tienen un enlace éter, compuestos epoxídicos alifáticos que tienen un enlace éster, compuestos epoxídicos alifáticos que tienen un grupo amino terciario o compuestos epoxídicos alifáticos que tienen un grupo ciano. Los ejemplos de compuestos epoxídicos alicíclicos incluyen compuestos epoxídicos alicíclicos halogenados, compuestos epoxídicos alicíclicos que tienen un grupo ceto, compuestos epoxídicos alicíclicos que tienen un enlace éter, compuestos epoxídicos alicíclicos que tienen un enlace éster, compuestos epoxídicos alicíclicos que tienen un grupo amino terciario o compuestos epoxídicos alicíclicos que tienen un grupo ciano. Los ejemplos de compuestos epoxídicos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, compuestos epoxídicos aromáticos halogenados, compuestos epoxídicos aromáticos que tienen un grupo ceto, compuestos epoxídicos aromáticos que tienen un enlace éter, compuestos epoxídicos aromáticos que tienen un enlace éster, compuestos epoxídicos aromáticos que tienen un grupo amino terciario o compuestos epoxídicos aromáticos que tienen un grupo ciano.

Los ejemplos específicos de compuestos epoxídicos 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 o 1-(3,4-epoxibutil)-3-clorobenceno. Los ejemplos específicos de compuestos epoxídicos alicíclicos halogenados incluyen óxido de 4-fluoro-1,2-ciclohexeno o 6-cloro-2,3-epoxibiciclo[2.2.1]heptano. Los ejemplos específicos de compuestos epoxídicos aromáticos halogenados incluyen óxido de 4-fluoroestireno o 1-(1,2-epoxipropil)-3-trifluorobenceno.

Los compuestos de fósforo orgánicos usados en la presente invención incluyen ésteres hidrocarbólicos y ésteres hidrocarbólicos de ácido ortofosfórico y ácido fosforoso. Los ejemplos específicos incluyen fosfato de trimetilo, fosfato

de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de trifenilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tributilo y fosfito de trifenilo.

Para disolver más suficientemente un compuesto de magnesio, se añade opcionalmente un diluyente inerte en la mezcla de disolventes. El diluyente inerte puede ser normalmente alcanos o hidrocarburos aromáticos, siempre que puedan facilitar la disolución del compuesto de magnesio. Los ejemplos de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, clorotolueno, y derivados de los mismos. Los ejemplos de alcanos incluyen alcanos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de aproximadamente 3 a aproximadamente 30 carbonos, tales como butano, pentano, hexano, ciclohexano y heptanos. Estos diluyentes inertes pueden usarse solos o en combinación.

En realizaciones de preparación del componente de catalizador sólido según los ejemplos, la estructura cristalina de catalizador/sopORTE de catalizador a base de magnesio se mezcla con un compuesto de titanio tal como tetrahaluro de titanio líquido para formar un precipitado sólido en presencia opcional de un precipitante auxiliar. El precipitante auxiliar puede añadirse antes, durante o después de la precipitación de los sólidos y cargarse sobre los sólidos.

Los precipitantes auxiliares usados en la presente invención incluyen ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos, éteres, cetonas, o mezcla de los mismos. Los ejemplos específicos incluyen anhídrido acético, anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetona, metil etil cetona, benzofenona, dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, dibutil éter y dipentil éter.

El procedimiento de precipitación de sólidos puede llevarse a cabo mediante al menos uno de tres métodos. Un método implica mezclar un compuesto de titanio tal como tetrahaluro de titanio líquido con una estructura cristalina de catalizador/sopORTE de catalizador a base de magnesio a una temperatura en el intervalo de -40 grados centígrados a 0 grados centígrados, y precipitar los sólidos al tiempo que se eleva la temperatura lentamente hasta un intervalo de desde 30 grados Celsius hasta 120 grados Celsius, tal como desde 60 grados Celsius hasta 100 grados Celsius. El segundo método implica añadir un compuesto de titanio gota a gota a una estructura cristalina de catalizador/sopORTE de catalizador a base de magnesio a temperatura baja o ambiente para precipitar los sólidos inmediatamente. El tercer método implica añadir un primer compuesto de titanio gota a gota a una estructura cristalina de catalizador/sopORTE de catalizador a base de magnesio y mezclar un segundo compuesto de titanio con la estructura cristalina de catalizador/sopORTE de catalizador de magnesio. En estos métodos, un compuesto donador de electrones interno de diarilato de 1,8-naftilo puede estar presente deseablemente en el sistema de reacción. El compuesto donador de electrones interno de diarilato de 1,8-naftilo puede añadirse o bien tras obtener la estructura cristalina de catalizador/sopORTE de catalizador a base de magnesio o bien tras formarse el precipitado sólido.

En una realización, cuando se forma el componente de catalizador sólido, se usa un tensioactivo. El tensioactivo puede contribuir a muchas de las propiedades beneficiosas del componente de catalizador sólido y el sistema de catalizador. Los ejemplos generales de tensioactivos incluyen tensioactivos de polímero, tales como poliacrilatos, polimetacrilatos y poli(metacrilatos de alquilo). Un poli(metacrilato de alquilo) es un polímero que puede contener uno o más monómeros de metacrilato, tal como al menos dos monómeros de metacrilato diferentes, al menos tres monómeros de metacrilato diferentes. Además, los polímeros de acrilato y metacrilato pueden contener monómeros distintos de monómeros de acrilato y metacrilato, siempre que el tensioactivo de polímero contenga al menos aproximadamente el 40% en peso de monómeros de acrilato y metacrilato.

En una realización, pueden usarse tensioactivos no iónicos y/o tensioactivos aniónicos. Los ejemplos de tensioactivos no iónicos y/o tensioactivos aniónicos incluyen ésteres de fosfato, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de arilo, sulfonatos de alquilarilo, bencenosulfonatos de alquilo lineales, alquilfenoles, alcoholes etoxilados, ésteres carboxílicos, alcoholes grasos, ésteres grasos, aldehídos grasos, cetonas grasas, nitrilos de ácidos grasos, benceno, naftaleno, antraceno, anhídrido succínico, anhídridos ftálicos, colofonia, terpeno o fenol. De hecho, son eficaces varios tensioactivos de anhídrido. En algunos casos, la ausencia de un tensioactivo de anhídrido produce la formación de partículas de soporte de catalizador muy pequeñas mientras que el uso en exceso crea material conformado como paja denominado a veces agujas.

El precursor de catalizador puede formarse de la siguiente forma. En un disolvente tal como tolueno, se observa una disolución que contiene magnesio y titanio tras la adición de un agente de halogenación tal como $TiCl_4$ a temperaturas relativamente más frías, tales como -25 grados Celsius hasta 0 grados Celsius. Entonces se forma una fase oleosa, que puede dispersarse en la fase de hidrocarburo que es estable hasta 40 grados Celsius. El material de magnesio resultante se convierte en un semisólido en este momento y ahora se determina la morfología de la partícula. El semisólido se convierte en un sólido entre 40 grados Celsius y 80 grados Celsius.

Para facilitar la obtención de partículas sólidas uniformes, puede llevarse a cabo el procedimiento de precipitación lentamente. Cuando se aplica el segundo método de añadir haluro de titanio gota a gota a temperatura baja o ambiente, el procedimiento puede tener lugar durante un periodo de desde 1 hora hasta 6 horas. Cuando se aplica el primer método de elevar la temperatura de manera lenta, la velocidad de aumento de temperatura puede oscilar

entre 4 grados Celsius y 100 grados Celsius por hora.

En primer lugar se separa el precipitado sólido de la mezcla. El precipitado sólido así obtenido puede arrastrar una variedad de complejos y subproductos, de modo que puede ser necesario en algunos casos el tratamiento adicional. En una realización, se trata el precipitado sólido con un compuesto de titanio para eliminar sustancialmente los subproductos del precipitado sólido.

El precipitado sólido puede lavarse con un diluyente inerte y después tratarse con un compuesto de titanio o una mezcla de un compuesto de titanio y un diluyente inerte. El compuesto de titanio usado en este tratamiento puede ser idéntico a o diferente del compuesto de titanio usado para formar el precipitado sólido. La cantidad de compuesto de titanio usado es de desde 1 hasta 20 moles, tal como desde 2 hasta 15 moles, por mol de compuesto de magnesio en el soporte. La temperatura de tratamiento oscila entre 50 grados Celsius y 150 grados Celsius, tal como entre 60 grados Celsius y 100 grados Celsius. Si se usa una mezcla de tetrahaluro de titanio y diluyente inerte para tratar el precipitado sólido, el % en volumen de tetrahaluro de titanio en la disolución de tratamiento es de desde el 10% hasta el 100%, siendo el resto un diluyente inerte.

Los sólidos tratados pueden lavarse adicionalmente con un diluyente inerte para eliminar compuestos de titanio y otros subproductos ineficaces. El diluyente inerte usado en el presente documento puede ser hexano, heptanos, octano, 1,2-dicloroetano, benceno, tolueno, etilbenceno, xileno y otros hidrocarburos.

Mediante el tratamiento del precipitado sólido con el compuesto de titanio y opcionalmente un diluyente inerte, los subproductos en el precipitado sólido pueden eliminarse 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.

Mediante el tratamiento del precipitado sólido con un diluyente inerte, un compuesto de titanio libre en el precipitado sólido puede eliminarse 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 contiene 100 ppm o menos de titanio. En otra realización, el precipitado sólido se trata repetidamente con un diluyente inerte hasta que el filtrado contiene 50 ppm o menos de titanio. Aún en otra realización, el precipitado sólido se trata repetidamente con un diluyente inerte hasta que el filtrado contiene 10 ppm o menos de titanio. En una realización, el precipitado sólido se trata con un diluyente inerte tres veces o más y siete veces o menos.

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

Las cantidades de los componentes usados en la preparación del componente de catalizador sólido pueden variar dependiendo del método de preparación. En una realización, se usan desde 0,01 hasta 5 moles del donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo y desde 0,01 hasta 500 moles de los compuestos de titanio por mol del compuesto de magnesio usado para obtener el componente de catalizador sólido. En otra realización, se usan desde 0,05 hasta 2 moles del donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo y desde 0,05 hasta 300 moles de los compuestos de titanio por mol del compuesto de magnesio usado para obtener el componente de catalizador sólido.

En una realización, en el componente de catalizador sólido, la razón atómica de halógeno/titanio es de desde 4 hasta 200; la razón molar de donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo/titanio es de desde 0,01 hasta 10; y la razón atómica de magnesio/titanio es de desde 1 hasta aproximadamente 100. En otra realización, en el componente de catalizador sólido, la razón atómica de halógeno/titanio es de desde 5 hasta 100; la razón molar de donador de electrones interno de diariloato de 1,8-naftilo/titanio es de desde 0,2 hasta 6; y la razón atómica de magnesio/titanio es de desde 2 hasta 50.

El componente de catalizador sólido resultante contiene generalmente un haluro de magnesio de un tamaño de cristal más pequeño que el de los haluros de magnesio comerciales y habitualmente tiene un área de superficie específica de al menos aproximadamente 50 m²/g, tal como de desde 60 hasta 1.000 m²/g, o desde 100 800 m²/g. Puesto que los componentes anteriores se unifican para formar una estructura integral del componente de catalizador sólido, la composición del componente de catalizador sólido no cambia sustancialmente al lavarlo, por ejemplo, con hexano.

El componente de catalizador sólido puede usarse tras diluirse con un compuesto orgánico o inorgánico tal como un compuesto de silicio o un compuesto de aluminio.

Se describen métodos de preparación de componentes de catalizador sólidos, que pueden usarse en la presente invención, en las patentes estadounidenses y las publicaciones de patente estadounidense: 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; 2004242406; 20040242407; y 20070021573.

El sistema de catalizador puede contener al menos un compuesto de organoaluminio además del componente de catalizador sólido. Pueden usarse compuestos que tienen al menos un enlace aluminio-carbono en la molécula como compuesto de organoaluminio. Los ejemplos de compuestos de organoaluminio incluyen compuestos de la siguiente fórmula química (IV):



En la fórmula (IV), R representa un grupo hidrocarbonado que tiene habitualmente de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; X representa un átomo de halógeno, y $0 < n \leq 3$.

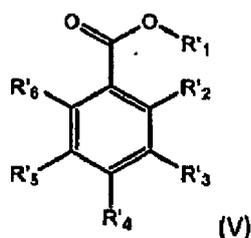
Los ejemplos específicos de los compuestos de organoaluminio representados por la fórmula (IV) incluyen trialquilaluminios tales como trietilaluminio, tributilaluminio y trihexilaluminio; trialquenilaluminios tales como triisoprenilaluminio; haluros de dialquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio y bromuro de dietilaluminio; sesquihaluros de alquilaluminio tales como sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de butilaluminio y sesquibromuro de etilaluminio; dihaluros de alquilaluminio tales como dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio y dibromuro de butilaluminio; hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de dietilaluminio e hidruros de dibutilaluminio; y otros alquilaluminios parcialmente hidrogenados tales como dihidruro de etilaluminio y dihidruro de propilaluminio.

El compuesto de organoaluminio se usa en el sistema de catalizador de la presente invención en una cantidad en la que la razón en moles de aluminio con respecto a titanio (a partir del componente de catalizador sólido) es de desde 5 hasta 1.000. En otra realización, la razón en moles de aluminio con respecto a titanio en el sistema de catalizador es de desde 10 hasta 700. En aún otra realización, la razón en moles de aluminio con respecto a titanio en el sistema de catalizador es de desde 25 hasta 400.

El sistema de catalizador puede contener al menos un derivado de benzoato de alquilo como compuesto donador de electrones externo además del componente de catalizador sólido. El derivado de benzoato de alquilo sirve como componente de un sistema de catalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas y contribuye a la capacidad para obtener una poliolefina que tiene una distribución de peso molecular controlable y una cristalinidad controlable al tiempo que conserva un alto rendimiento con respecto a la actividad catalítica.

El derivado de benzoato de alquilo se usa en el sistema de catalizador en una cantidad en la que la razón en moles del compuesto de organoaluminio con respecto al derivado de benzoato de alquilo es de desde 2 hasta 80. En otra realización, la razón en moles del compuesto de organoaluminio con respecto al derivado de benzoato de alquilo es de desde 5 hasta 70. En aún otra realización, la razón en moles del compuesto de organoaluminio con respecto al derivado de benzoato de alquilo es de desde 7 hasta 50.

El derivado de benzoato de alquilo se representa por la fórmula química (V)



en la que R'1 es alquilo lineal o ramificado C₁-C₆; y R'2-R'6 son independientemente radicales hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C₁-C₆ o alcoxilo lineal o ramificado C₁-C₆.

Los ejemplos específicos del derivado de benzoato de alquilo de fórmula (V) incluyen benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, benzoato de isobutilo, benzoato de amilo, benzoato de hexilo, 4-metilbenzoato de metilo, 3-metilbenzoato de etilo, 4-metilbenzoato de etilo, 4-terc-butilbenzoato de metilo, 3-

5 butilbenzoato de metilo, 2-metoxibenzoato de metilo, 3-metoxibenzoato de metilo, 4-metoxibenzoato de metilo, 2-metoxibenzoato de etilo, 3-metoxibenzoato de etilo, 4-metoxibenzoato de propilo, 2-metoxibenzoato de butilo, 4-metoxibenzoato de butilo, 2-metoxibenzoato de pentilo, 4-metoxibenzoato de pentilo, 4-metoxibenzoato de 2-metilpropilo, 4-metoxibenzoato de 2-metilbutilo, 4-metoxibenzoato de 3-metilbutilo, 4-metoxibenzoato de 2-etilbutilo, 3-fluoro-4-metoxibenzoato de metilo, 3-cloro-4-metoxibenzoato de metilo, 5-cloro-2-metoxibenzoato de metilo, 4-bromo-2-metoxibenzoato de metilo, 4-bromo-3-metoxibenzoato de metilo, 3-yodo-5-metoxibenzoato de etilo, 2-etoxibenzoato de metilo, 4-etoxibenzoato de metilo, 2-etoxibenzoato de etilo, 3-etoxibenzoato de etilo, 4-etoxibenzoato de etilo, 2-fluorobenzoato de metilo, 4-fluorobenzoato de metilo, 4-fluorobenzoato de etilo, 2-clorobenzoato de metilo, 4-clorobenzoato de etilo, 2-bromobenzoato de metilo, 3-bromobenzoato de metilo, 4-bromobenzoato de metilo, 4-bromobenzoato de etilo y 4-bromobenzoato de terc-butilo.

El sistema de catalizador puede contener otros tipos de compuesto donador de electrones externo, un compuesto de organosilicio. El compuesto de organosilicio contiene silicio unido a al menos un grupo hidrocarbonado. Los ejemplos generales de grupos hidrocarbonados incluyen grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos (cicloalquil)metileno, grupos alqueno y grupos aromáticos.

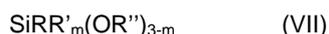
15 En una realización, el compuesto de organosilicio se representa por la fórmula química (VI):



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

Los ejemplos específicos del compuesto de organosilicio de fórmula (VI) incluyen trimetilmetoxisilano, trimetiletoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, t-butilmetilmetildimetoxisilano, t-butilmetilmetildietoxisilano, t-amilmetildietoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, fenilmetildimetoxisilano, difenildietoxisilano, bis-o-tolildimetoxisilano, bis-m-tolildimetoxisilano, bis-p-tolildimetoxisilano, bis-p-tolildietoxisilano, bisetilfenildimetoxisilano, dicitlohexildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, deciltrimetoxisilano, deciltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, gamma-cloropropiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltriethoxisilano, viniltriethoxisilano, t-butiltriethoxisilano, n-butiltriethoxisilano, iso-butiltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, clorotriethoxisilano, etiltriisopropoxisilano, viniltributoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, 2-norbornanotrimetoxisilano, 2-norbornanotriethoxisilano, 2-norbornanometildimetoxisilano, silicato de etilo, silicato de butilo, trimetilfenoxisilano y metiltrialiloxisilano.

30 En otra realización, el compuesto de organosilicio se representa por la fórmula química (VII):



En la fórmula anterior (VII), $0 \leq m < 3$, tal como $0 \leq m \leq 2$; y R representa independientemente un grupo hidrocarbonado cíclico o hidrocarbonado cíclico sustituido. Los ejemplos específicos del grupo R incluyen ciclopropilo; ciclobutilo; ciclopentilo; 2-metilciclopentilo; 3-metilciclopentilo; 2-etilciclopentilo; 3-propilciclopentilo; 3-isopropilciclopentilo; 3-butilciclopentilo; 3-terc-butil-ciclopentilo; 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-ciclopentilmetilo; 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; 2,2-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-tetrahidroindenilo; 4,5,6,7-tetrahidro-2-indenilo; 4,5,6,7-tetrahidro-1-metil-2-indenilo; 4,5,6,7-tetrahidro-1,3-dimetil-2-indenilo; grupos fluorenilo; ciclohexilo; metilciclohexilos; etilciclohexilos; propilciclohexilos; isopropilciclohexilos; n-butilciclohexilos; terc-butilciclohexilos; dimetilciclohexilos; y trimetilciclohexilos.

En la fórmula (VII), 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 formar un puente con un grupo alquilo, etc. Ejemplos generales de compuestos de organosilicio son los de fórmula (VII) en la que R es grupo ciclopentilo, R' es un grupo alquilo tal como grupo metilo o ciclopentilo, y R'' es un grupo alquilo, particularmente un grupo metilo o etilo.

Los ejemplos específicos de compuesto de organosilicio de fórmula (VII) incluyen trialcoxisilanos tales como ciclopropiltrimetoxisilano, ciclobutiltrimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, 2-metilciclopentiltrimetoxisilano, 2,3-dimetilciclopentiltrimetoxisilano, 2,5-dimetilciclopentiltrimetoxisilano, ciclopropiltriethoxisilano, ciclobutiltriethoxisilano, ciclopentiltriethoxisilano, 2-metilciclopentiltriethoxisilano, 2,3-dimetilciclopentiltriethoxisilano, 2,5-dimetilciclopentiltriethoxisilano, ciclopropiltributoxisilano, ciclobutiltributoxisilano, ciclopentiltributoxisilano, 2-metilciclopentiltributoxisilano, 2,3-dimetilciclopentiltributoxisilano, 2,5-dimetilciclopentiltributoxisilano, ciclopropilfenoxisilano, ciclobutilfenoxisilano, ciclopentilfenoxisilano, 2-metilciclopentilfenoxisilano, 2,3-dimetilciclopentilfenoxisilano, 2,5-dimetilciclopentilfenoxisilano, ciclopropiltrialiloxisilano, ciclobutiltrialiloxisilano, ciclopentiltrialiloxisilano, 2-metilciclopentiltrialiloxisilano, 2,3-dimetilciclopentiltrialiloxisilano, 2,5-dimetilciclopentiltrialiloxisilano.

ciclopenteniltrimetoxisilano, 3-ciclopenteniltrimetoxisilano, 2,4-ciclopentadieniltrimetoxisilano, indeniltrimetoxisilano y fluoreniltrimetoxisilano; dialcoxisilanos tales como dicitropentildimetoxisilano, bis(2-metilciclopentil)dimetoxisilano, bis(3-terc-butilciclopentil)dimetoxisilano, bis(2,3-dimetilciclopentil)dimetoxisilano, bis(2,5-dimetilciclopentil)dimetoxisilano, dicitropentildietoxisilano, dicitropbutildietoxisilano, ciclopropilciclobutildietoxisilano, dicitropentenildimetoxisilano, di(3-ciclopentenil)dimetoxisilano, bis(2,5-dimetil-3-ciclopentenil)dimetoxisilano, di-2,4-ciclopentadienil)dimetoxisilano, 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 e indenilfluorenildimetoxisilano; monoalcoxisilanos tales como triciclopentilmetoxisilano, triciclopentenilmetoxisilano, triciclopentadienilmetoxisilano, triciclopentiletoxisilano, dicitropentilmetilmetoxisilano, dicitropentiletilmetoxisilano, dicitropentilmetiletoxisilano, ciclopentildimetilmetoxisilano, ciclopentildietilmetoxisilano, ciclopentildimetiletoxisilano, bis(2,5-dimetilciclopentil)ciclopentilmetoxisilano, dicitropentilciclopentenilmetoxisilano, dicitropentilciclopentenadienilmetoxisilano y diindenilciclopentilmetoxisilano; y etilenbis-ciclopentildimetoxisilano.

15 La polimerización de olefinas se lleva a cabo en presencia del sistema de catalizador descrito anteriormente. En general, las olefinas se ponen en contacto con el sistema de catalizador descrito anteriormente en condiciones adecuadas para formar productos de polímero deseados. En una realización, se lleva la polimerización preliminar descrita a continuación antes de la polimerización principal. En otra realización, la polimerización se lleva a cabo sin polimerización preliminar. Aún en otra realización, la formación de copolímero se lleva a cabo usando al menos dos zonas de polimerización.

20 En la polimerización preliminar, el componente de catalizador sólido se emplea habitualmente en combinación con al menos una parte del compuesto de organoaluminio. Esto puede llevarse a cabo en presencia de parte o la totalidad del derivado de benzoato de alquilo y/o compuesto de organosilicio (compuestos donadores de electrones externos). La concentración del sistema de catalizador usado en la polimerización preliminar puede ser muy superior a la de en el sistema de reacción de la polimerización principal.

25 En la polimerización preliminar, la concentración del componente de catalizador sólido en la polimerización preliminar es habitualmente de desde 0,01 hasta 200 milimoles, preferiblemente de desde 0,05 hasta 100 milimoles, calculado como átomos de titanio por litro de un medio de hidrocarburo inerte descrito a continuación. En una realización, la polimerización preliminar se lleva a cabo añadiendo una olefina y los componentes del sistema de catalizador anterior a un medio de hidrocarburo inerte y polimerizando la olefina en condiciones suaves.

30 Los ejemplos específicos del medio de hidrocarburo inerte incluyen hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptanos, octano, decano, dodecano y queroseno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; y mezclas de los mismos. En la presente invención, puede usarse una olefina líquida en lugar de parte o la totalidad del medio de hidrocarburo inerte.

35 La olefina usada en la polimerización preliminar puede ser igual a, o diferente de, una olefina que va a usarse en la polimerización principal.

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

45 Opcionalmente, puede usarse un agente de control del peso molecular, tal como hidrógeno, en la polimerización preliminar. El agente de control del peso molecular se usa en una cantidad tal que el polímero obtenido mediante la polimerización preliminar tiene una viscosidad intrínseca, medida en decalina a 135 grados Celsius, de al menos 0,2 dl/g, y preferiblemente de desde 0,5 hasta 10 dl/g.

50 En una realización, la polimerización preliminar se lleva a cabo de manera deseable de manera que se forme desde 0,1 g hasta 1.000 g de un polímero por gramo del componente de catalizador sólido del sistema de catalizador. En otra realización, la polimerización preliminar se lleva a cabo de manera deseable de manera que se forme desde 0,3 g hasta 500 g de un polímero por gramo del componente de catalizador sólido. Si la cantidad del polímero formado mediante la polimerización preliminar es demasiado grande, la eficacia de producción del polímero de olefina en la polimerización principal a veces puede disminuir, y cuando el polímero de olefina resultante se moldea para dar una película u otro artículo, tienden a producirse ojos de pez en el artículo moldeado. La polimerización preliminar puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua.

55 Tras la polimerización preliminar llevada a cabo como anteriormente, o sin realizar ninguna polimerización

preliminar, se lleva a cabo la polimerización principal de una olefina en presencia del sistema de catalizador de polimerización de olefinas descrito anteriormente formado a partir del componente de catalizador sólido, el compuesto de organoaluminio y el compuesto de organosilicio (donador de electrones externo).

5 Ejemplos de olefinas que pueden usarse en la polimerización principal son alfa-olefinas que tienen de 2 a 20 átomos de carbono tales como etileno (para polietileno), propileno (para polipropileno), 1-buteno (para polibutileno), 4-metil-1-penteno (para polimetilpenteno 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 procedimiento de la presente invención, estas alfa-olefinas pueden usarse individualmente o en cualquier combinación.

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

15 Al realizar la polimerización preliminar, el sistema de catalizador en la polimerización principal puede ajustarse en cuanto al 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 vuelve esférica, y en el caso de la polimerización en suspensión, la suspensión logra excelentes características mientras que en el caso de la polimerización en fase gaseosa, el lecho de siembra de polímero logra excelentes características. Además, en estas realizaciones, puede producirse un polímero que tiene un alto índice de estereorregularidad con una alta eficacia catalítica mediante la polimerización de una alfa-olefina que tiene al menos 3 átomos de carbono. Por consiguiente, cuando se produce el polímero de propileno, el polvo de copolímero resultante o el copolímero se vuelve fácil de manejar.

20 En la homopolimerización de estas olefinas, puede usarse un compuesto poliinsaturado tal como un dieno conjugado o un dieno no conjugado como comonomero. Los ejemplos de comonomeros incluyen estireno, butadieno, acrilonitrilo, acrilamida, alfa-metilestireno, cloroestireno, viniltolueno, divinilbenceno, ftalato de dialilo, metacrilatos de alquilo y acrilatos de alquilo. En una realización, los comonomeros incluyen monómeros termoplásticos y elastoméricos.

25 La polimerización principal de una olefina se lleva a cabo habitualmente en la fase gaseosa o líquida. En una realización, la polimerización (polimerización principal) emplea un sistema de catalizador que contiene el componente de catalizador sólido en una cantidad de desde 0,001 hasta 0,75 milimoles calculada como átomo de Ti por litro del volumen de la zona de polimerización, y el compuesto de organoaluminio en una cantidad de desde 1 hasta 2.000 moles y el derivado de benzoato de alquilo en una cantidad de desde 0,001 hasta 10 moles por mol de átomos de titanio en el componente de catalizador sólido. En otra realización, la polimerización emplea un sistema de catalizador que contiene el componente de catalizador sólido en una cantidad de desde 0,005 hasta 0,5 milimoles calculada como átomo de Ti por litro del volumen de la zona de polimerización, y el compuesto de organoaluminio en una cantidad de desde 5 hasta 500 moles y el derivado de benzoato de alquilo en una cantidad de desde 0,01 hasta 2 moles por mol de átomos de titanio en el componente de catalizador sólido. En aún otra realización, la polimerización emplea un sistema de catalizador que contiene el derivado de benzoato de alquilo en una cantidad de desde 0,005 hasta 1 mol por mol de átomos de titanio en el componente de catalizador sólido.

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

35 El uso de hidrógeno en el momento de la polimerización promueve y contribuye al control del peso molecular del polímero resultante, y el polímero obtenido puede tener una alta velocidad de flujo del fundido. En este caso, el índice de estereorregularidad del polímero resultante y la actividad del sistema de catalizador aumentan según los métodos de la presente invención.

40 En una realización, la temperatura de polimerización es de desde 20 grados Celsius hasta 200 grados Celsius. En otra realización, la temperatura de polimerización es de desde 50 grados Celsius hasta 180 grados Celsius. En una realización, la presión de polimerización es normalmente de desde la presión atmosférica hasta 100 kg/cm². En otra realización, la presión de polimerización es normalmente de desde 2 kg/cm² hasta 50 kg/cm². La polimerización principal puede llevarse a cabo de manera discontinua, semicontinua o continua. La polimerización también puede llevarse a cabo en dos o más fases en diferentes condiciones de reacción.

45 El polímero de olefina así obtenido puede ser un homopolímero, un copolímero al azar, un copolímero de 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 caucho de etileno-propileno (EPR) tal

como caucho de copolímero de etileno-propileno-metileno (EPM) y caucho de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM).

5 El polímero de olefina obtenido usando el sistema de catalizador tiene una cantidad muy pequeña de un componente de polímero amorfo y por tanto una pequeña cantidad de componente soluble en hidrocarburo. Por consiguiente, una película moldeada a partir del polímero resultante tiene baja pegajosidad de superficie.

La poliolefina obtenida mediante el procedimiento de polimerización es excelente en cuanto a la distribución de tamaño de partícula, diámetro de partícula y densidad aparente, y la copoliolefina obtenida tiene una estrecha distribución de la composición. En un copolímero de impacto puede obtenerse fluidez excelente, resistencia a temperatura baja y un equilibrio deseado entre rigidez y elasticidad.

10 En una realización, se copolimerizan propileno y una alfa-olefina que tiene 2 o desde 4 hasta 20 átomos de carbono en presencia del sistema de catalizador descrito anteriormente. El sistema de 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 polímero de impacto.

15 La alfa-olefina que tiene 2 átomos de carbono es etileno, y ejemplos de la alfa-olefina que tiene de 4 a 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 y 1-tetradeceno.

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

20 La copolimerización en bloque de propileno y otra alfa-olefina puede llevarse a cabo en dos fases. La polimerización en una primera fase puede ser la homopolimerización de propileno o la copolimerización de propileno con la otra alfa-olefina. En una realización, la cantidad de los monómeros polimerizados en la primera fase es de desde el 50 hasta el 95% en peso. En otra realización, la cantidad de los monómeros polimerizados en la primera fase es de desde el 60 hasta el 90% en peso. En la presente invención, esta polimerización de primera fase puede llevarse a
25 cabo, según se requiera, en dos o más fases en condiciones de polimerización iguales o diferentes.

En una realización, la polimerización en una segunda fase se lleva a cabo de manera deseable de modo que la razón molar de propileno con respecto a la(s) otra(s) alfa-olefina(s) es de desde 10/90 hasta 90/10. En otra
30 realización, la polimerización en una segunda fase se lleva a cabo de manera deseable de modo que la razón molar de propileno con respecto a la(s) otra(s) alfa-olefina(s) es de desde 20/80 hasta 80/20. Aún en otra realización, la polimerización en una segunda fase se lleva a cabo de manera deseable de modo que la razón molar de propileno con respecto a la(a) otra(s) alfa-olefina(s) es de desde 30/70 hasta 70/30. La producción de un polímero o copolímero cristalino de otra alfa-olefina puede proporcionarse en la segunda fase de polimerización.

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

40 En otra realización, los copolímeros obtenidos con el sistema de catalizador contienen desde el 50% hasta el 99% en peso de poli-alfa-olefinas y desde el 1% hasta el 50% en peso de comonómeros (tal como monómeros termoplásticos o elastoméricos). En otra realización, los copolímeros obtenidos con el sistema de catalizador contienen desde el 75% hasta el 98% en peso de poli-alfa-olefinas y desde el 2% hasta el 25% en peso de comonómeros.

45 Debe entenderse que cuando no se hace referencia al compuesto poliinsaturado que puede usarse, al método de polimerización, a la cantidad del sistema de catalizador y a las condiciones de polimerización, puede aplicarse la misma descripción que en la realización anterior.

Los catalizadores/métodos de la presente invención pueden conducir en algunos casos a la producción de poli-alfa-olefinas que tienen un valor de componentes solubles en xileno (XS) de desde el 0,5% hasta el 10%. En otra
50 realización, se producen poli-alfa-olefinas que tienen un valor de componentes solubles en xileno (XS) de desde el 1,5% hasta el 6% según la presente invención. XS se refiere al porcentaje de polímero sólido que se disuelve en xileno. Un valor bajo de % de XS generalmente corresponde a un polímero altamente isotáctico (es decir, de cristalinidad superior), mientras que un valor alto de % de XS generalmente corresponde a un polímero poco isotáctico.

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

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

Los catalizadores/métodos de presente invención pueden conducir en algunos casos a la producción de poli-alfa-olefinas que tienen densidades aparentes (BD) de al menos 0,3 cc/g. En otra realización, se producen poli-alfa-olefinas que tienen una BD de al menos 0,4 cc/g según la presente invención.

15 En una realización, se produce un producto de caucho de polipropileno-etileno-propileno de impacto que tiene una BD de al menos 0,3 cc/g según la presente invención. En otra realización, se produce un producto de caucho de polipropileno-etileno-propileno de impacto que tiene una BD de al menos 0,4 cc/g según la presente invención.

Los catalizadores/métodos de la presente invención conducen a la producción de poli-alfa-olefinas que tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha. En una realización, la razón Mw/Mn de un polímero de polipropileno obtenido con el sistema de catalizador es de desde 2 hasta 6. En otra realización, la razón Mw/Mn de un polímero de polipropileno obtenido con el sistema de catalizador es de desde 3 hasta 5.

25 La presente invención puede conducir a la producción de un copolímero de bloque de propileno y copolímeros de impacto incluyendo copolímeros de impacto a base de polipropileno que tienen uno o más de excelente fluidez del fundido, capacidad de moldeo, equilibrio deseable entre rigidez y elasticidad, buen control estereoespecífico, buen control con respecto al tamaño, la forma, la distribución de tamaño y la distribución de peso molecular de las partículas del polímero, y resistencia a impactos con una alta eficacia catalítica y/o buena operabilidad. El empleo de los sistemas de catalizador que contienen el componente de catalizador sólido según la presente invención produce catalizadores que tienen simultáneamente alta eficacia catalítica y uno o más de excelente fluidez del fundido, capacidad de extrusión, capacidad de moldeo, rigidez-elasticidad y resistencia a impactos.

30 Ahora se describen ejemplos de sistemas para polimerizar olefinas. En referencia a la figura 1 se muestra un diagrama esquemático de alto nivel de un sistema 10 para polimerizar olefinas. Se usa la entrada 12 para introducir en un reactor 14 componentes del sistema de catalizador, olefinas, comonómeros opcionales, gas hidrógeno, medios de fluido, componentes de ajuste del pH, tensioactivos y cualquier otro aditivo. Aunque sólo se muestra una entrada, a menudo se emplean muchas. El reactor 14 es cualquier vehículo adecuado que pueda polimerizar olefinas. Los ejemplos de reactores 14 incluyen un reactor individual, 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 y reactores de circulación multizona. Una vez completa la polimerización, o a medida que se producen las poliolefinas, el producto de polímero se retira del reactor 14 a través de la salida 16 que conduce a un colector 18. El colector 18 puede incluir procesamiento aguas abajo, tal como calentamiento, extrusión, moldeo, y similares.

40 En referencia a la figura 2 se muestra un diagrama esquemático de un reactor 20 de circulación multizona que puede emplearse como reactor 14 en la figura 1 o como reactor 44 en la figura 3 para obtener poliolefinas. El reactor 20 de circulación multizona sustituye a una serie de reactores separados con un único bucle de reactor que permite diferentes condiciones de polimerización en fase gaseosa en los dos lados debido al uso de una barrera de líquido. En el reactor 20 de circulación multizona, una primera zona comienza siendo rica en monómeros de olefina, y opcionalmente uno o más comonómeros. Una segunda zona es rica en gas hidrógeno, y un flujo de gas a alta velocidad divide las partículas de resina en crecimiento libremente. Las dos zonas producen resinas de diferente peso molecular y/o composición de monómeros. Los gránulos de polímero crecen a medida que circulan alrededor del bucle, acumulando capas alternas de cada fracción de polímero de forma similar a una cebolla. Cada partícula de polímero constituye una combinación íntima de ambas fracciones de polímero.

45 En funcionamiento, las partículas de polímero ascienden a través del gas de fluidización en un lado 24 de ascenso del bucle y descienden a través del monómero líquido en un lado 26 de descenso. Pueden añadirse monómeros iguales o diferentes (y de nuevo opcionalmente uno o más comonómeros) en los dos tramos del reactor. El reactor usa los sistemas de catalizador descritos anteriormente.

55 En la zona 30 de separación de líquido/gas, se retira gas hidrógeno para enfriar y recircular. Entonces los gránulos de polímero se acumulan en la parte superior del lado 26 de descenso, a donde descienden entonces. Los monómeros se introducen como líquidos en esta sección. Las condiciones en la parte superior del lado 26 de

descenso pueden variarse con diferentes combinaciones y/o proporciones de monómeros en pases sucesivos.

En referencia a la figura 3, se muestra un diagrama esquemático de alto nivel de otro sistema 40 para polimerizar olefinas. Este sistema es adecuado idealmente para obtener copolímeros de impacto. Un reactor 44, tal como un reactor individual, una serie de reactores o el reactor de circulación multizona se acopla con un reactor 48 de fase gaseosa o de lecho fluidizado aguas abajo que contienen los sistemas de catalizador descritos anteriormente para obtener copolímeros de impacto con equilibrio de impacto-rigidez deseable o mayor blandura que los obtenidos con sistemas de catalizador convencionales. Se usa la entrada 42 para introducir en el reactor 44 componentes del sistema de catalizador, olefinas, comonómeros opcionales, gas hidrógeno, medios de fluido, componentes de ajuste del pH, tensioactivos y cualquier otro aditivo. Aunque sólo se muestra una entrada, a menudo se emplean muchas. A través de los medios 46 de transferencia la poliolefina obtenida en el primer reactor 44 se envía a un segundo reactor 48. Se usa la alimentación 50 para introducir componentes del sistema de catalizador, olefinas, comonómeros opcionales, medios de fluido y cualquier otro aditivo. El segundo reactor 48 puede contener o no componentes del sistema de catalizador. De nuevo, aunque se muestra sólo una entrada, a menudo se emplean muchas. Una vez completa la segunda polimerización, o cuando se producen los copolímeros de impacto, el producto de polímero se retira del segundo reactor 48 a través de la salida 52 que conduce a un colector 54. El colector 54 puede incluir procesamiento aguas abajo, tal como calentamiento, extrusión y moldeo. Al menos uno del primer reactor 44 y el segundo reactor 48 contiene sistemas de catalizador según la invención.

Cuando se obtiene un copolímero de impacto, puede formarse polipropileno en el primer reactor a la vez que puede formarse 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 particularmente 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 de polímero aparece como un producto de polímero individual. Una mezcla íntima de este tipo no puede obtenerse mezclando simplemente un producto de polipropileno con un producto de caucho de etileno-propileno.

Aunque no se muestra en ninguna de las figuras, los sistemas y reactores pueden controlarse, opcionalmente con retroalimentación basándose en pruebas continuas o intermitentes, usando un procesador equipado con memoria y controladores opcionales. Por ejemplo, puede conectarse un procesador a uno o más de los reactores, entradas, salidas, sistemas de pruebas/mediciones acoplados con los reactores para monitorizar y/o controlar el procedimiento de polimerización, basándose en datos fijados previamente relativos a las reacciones, y/o basándose en datos de pruebas/mediciones generados durante una reacción. El controlador puede controlar válvulas, velocidades de flujo, las cantidades de materiales que entran en los sistemas, las condiciones (temperatura, tiempo de reacción, pH) de las reacciones, según ordene el procesador. El procesador puede contener o estar acoplado a una memoria que contiene datos relativos a diversos aspectos del procedimiento de polimerización.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención. A menos que se indique otra cosa en los siguientes ejemplos y en otro lugar en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso, todas las temperaturas son en grados Celsius y la presión es o está próxima a la presión atmosférica.

Ejemplo 1

A reactor Buchi de un litro bajo N_2 se le añadió una mezcla de 13,2 g de $MgCl_2$, 203,7 g de tolueno, 25,7 g de epíclorhidrina y 26,8 g de fosfato de tributilo. Se calentó la mezcla durante cinco horas mientras se agitaba a 400 rpm y 60°C; después se añadieron 3,2 g de anhídrido ftálico y se agitó la mezcla en las mismas condiciones durante una hora. Se enfrió la mezcla de reacción hasta -30°C y se añadieron lentamente 261 g de $TiCl_4$ mientras se mantenía la temperatura del reactor por debajo de -26°C. Tras la adición, se redujo la velocidad de agitación hasta 200 rpm y se aumentó gradualmente la temperatura desde -26°C hasta 0°C en una hora y luego desde 0°C hasta 85°C en una hora.

Se elevó la velocidad de agitación hasta 400 rpm y se mantuvo la mezcla a 85°C durante 30 minutos. Se añadieron 2,1 g de dibenzoato de 1,8-naftilo y se agitó la mezcla a 85°C durante una hora y después se filtró. Se resuspendieron los sólidos en 150 ml de tolueno y se añadieron 0,77 g de dibenzoato de 1,8-naftilo al reactor. Se agitó la mezcla durante una hora a 85°C y 400 rpm. Tras filtrar y lavar dos veces con 260 ml de tolueno, se dejó la mezcla durante la noche en el tolueno del segundo lavado bajo N_2 .

Tras eliminar mediante filtración el tolueno se añadieron 265 ml de $TiCl_4$ al 10% en volumen en tolueno y luego se calentó hasta y se mantuvo a 105°C con una agitación a 400 rpm durante una hora. Se filtraron los sólidos y luego se resuspendieron en 265 ml de $TiCl_4$ al 10% en volumen en tolueno. Se mantuvo la mezcla a 110°C durante treinta minutos, tras lo cual se filtraron de nuevo una vez los sólidos. Se repitió esta etapa una vez más. Se lavó el catalizador final cuatro veces con 160 ml de hexano y luego se descargó del reactor en hexano.

Se realizó la polimerización de propileno en un reactor de galón. Se purgó el reactor a 100°C bajo nitrógeno durante una hora. A temperatura ambiente, se añadieron 1,5 ml de trietilamonio (TEAL) al 25% en peso en heptano al

reactor. Después se añadieron 0,75 ml de una disolución 0,0768 M de benzoato de etilo seguido de 0,75 ml de una suspensión de catalizador al 1% en peso en hexano al reactor. Se presurizó el reactor con H₂ hasta 27,6 kPa (4,0 psig) y luego se cargó con 1500 ml de propileno líquido. Se calentó el reactor hasta y después se mantuvo a 70°C durante una hora. Al final de este tiempo, se ventiló el reactor y se recuperó el polímero.

- 5 Rendimiento: 462 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 61,7 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 4,0%. MFR: 0,3 dg/min.

Ejemplo 2

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 68,9 kPa (10,0 psig) de H₂ en la polimerización de propileno.

- 10 Rendimiento: 513 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 68,5 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 4,4%. MFR: 5,5 dg/min.

Ejemplo 3

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 137,9 kPa (20,0 psig) de H₂ en la polimerización de propileno.

- 15 Rendimiento: 519 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 69,3 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 3,7%. MFR: 17,4 dg/min.

Ejemplo 4

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 0,75 ml de una disolución 0,0768 M de 4-etoxibenzoato de etilo en la polimerización de propileno.

- 20 Rendimiento: 442 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 59,0 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 3,4%. MFR: 0,9 dg/min.

Ejemplo 5

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 4, excepto porque se añadieron 68,9 kPa (10,0 psig) de H₂ en la polimerización de propileno.

- 25 Rendimiento: 432 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 57,7 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 3,4%. MFR: 4,7 dg/min.

Ejemplo 6

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 4, excepto porque se añadieron 137,9 kPa (20,0 psig) de H₂ en la polimerización de propileno.

- 30 Rendimiento: 482 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 64,3 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 4,1%. MFR: 19,0 dg/min.

Ejemplo 7

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 0,75 ml de disolución 0,0768 M de 4-metilbenzoato de etilo en la polimerización de propileno.

- 35 Rendimiento: 388 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 51,8 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 3,2%. MFR: 1,0 dg/min.

Ejemplo 8

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 7, excepto porque se añadieron 68,9 kPa (10,0 psig) de H₂ en la polimerización de propileno.

- 40 Rendimiento: 384 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 51,3 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 3,2%.

MFR: 4,0 dg/min.

Ejemplo 9

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 7, excepto porque se añadieron 137,9 kPa (20,0 psig) de H₂ en la polimerización de propileno.

- 5 Rendimiento: 381 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 50,8 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 3,5%.
MFR: 11,6 dg/min.

Ejemplo comparativo 1

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque se añadió ciclohexilmetildimetoxisilano en lugar de benzoato de etilo en la polimerización de propileno.

- 10 Rendimiento: 435 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 58,0 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 1,9%.
MFR: 0,7 dg/min.

Ejemplo comparativo 2

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 2, excepto porque se añadió ciclohexilmetildimetoxisilano en lugar de benzoato de etilo en la polimerización de propileno.

- 15 Rendimiento: 468 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 62,5 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 2,0%.
MFR: 3,4 dg/min.

Ejemplo comparativo 3

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 3, excepto porque se añadió ciclohexilmetildimetoxisilano en lugar de benzoato de etilo en la polimerización de propileno.

- 20 Rendimiento: 481 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 64,1 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 1,8%.
MFR: 10,7 dg/min.

Ejemplo 10

- 25 Se realizó la polimerización de propileno en un reactor de polimerización en fase gaseosa de 2 litros. Se añadieron 0,17 mmol de TEAL y 48,1 μmol de 4-etoxibenzoato de etilo al reactor a 40°C y presión atmosférica. Después se introdujeron 40 mmol de H₂ en el reactor cerrado a 40°C, se elevó la presión del reactor hasta 799,8 kPa (116 psig).
Se cargó el catalizador preparado en el ejemplo 1 y suspendido en un aceite mineral en el dispositivo de carga y se arrastró mediante lavado con 60 g de propileno líquido al reactor presurizado a 55°C, se elevó la presión del reactor hasta 2,2 MPa (319 psig). Se elevó la temperatura del reactor hasta y se mantuvo a 80°C. Durante la fase temprana, la polimerización se produjo en estado semicondensado. Tras aproximadamente 4-5 min se mantuvo la presión del reactor a 3,0 MPa (435 psig) a través de la alimentación continua de gas de propileno. Durante el periodo de polimerización se mantuvo la concentración de hidrógeno constante mediante alimentación continua de hidrógeno.

Rendimiento: 13,1 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 35,2 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 1,0%.
MFR: 3,3 dg/min.

Ejemplo 11

- 35 Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 10, excepto porque se añadieron 36,1 μmol de 4-etoxibenzoato de etilo en la polimerización de propileno.

Rendimiento: 13,7 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 36,5 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 1,3%.
MFR: 6,2 dg/min.

Ejemplo 12

- 40 Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 10, excepto porque se añadieron 24,1 μmol de 4-etoxibenzoato de etilo en la polimerización de propileno.

Rendimiento: 13,1 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 36,2 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 3,8%. MFR: 12,4 dg/min.

Ejemplo 13

5 Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 11, excepto porque se llevó a cabo la polimerización de propileno a 100°C.

Rendimiento: 9,3 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 27,5 kg/g.

Ejemplo 14

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 13.

Rendimiento: 10,1 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 30,0 kg/g.

10 **Ejemplo comparativo 4**

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 10, excepto porque se añadió ciclohexilmetildimetoxisilano en lugar de 4-etoxibenzoato de etilo en la polimerización de propileno.

Rendimiento: 14,4 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 37,0 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 1,0%. MFR: 4,6 dg/min.

15 **Ejemplo comparativo 5**

Se realizó la polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 4.

Rendimiento: 13,5 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 36,3 kg/g. Compuestos solubles en xileno: 1,0%. MFR: 4,9 dg/min.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de catalizador para su uso en polimerización olefínica, que comprende:

(i) un componente de catalizador sólido que comprende titanio, magnesio, halógeno y un compuesto donador de electrones interno;

5 (ii) un compuesto de organoaluminio; y

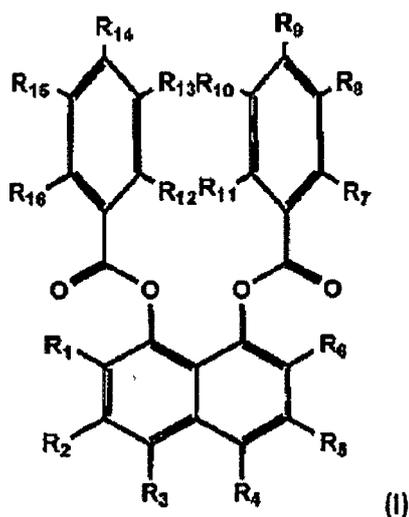
(iii) un derivado de benzoato de alquilo,

en el que el compuesto donador de electrones interno comprende un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo.

2. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el componente de catalizador sólido comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno y un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo soportado sobre una estructura cristalina de haluro de magnesio, preferiblemente sobre una estructura cristalina de dicloruro de magnesio.

3. Sistema de catalizador según la reivindicación 2, en el que el compuesto de titanio es $TiCl_4$ o $TiCl_3$.

4. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el compuesto de diariloato de 1,8-naftilo tiene una fórmula general (I):



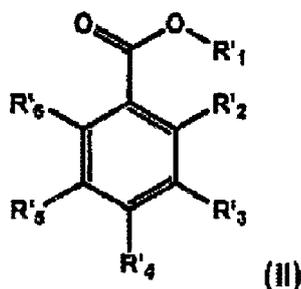
15 en la que $R_1 - R_{16}$ son independientemente radicales hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado $C_1 - C_6$, alcoxilo lineal o ramificado $C_1 - C_6$, fenilo, arilalquilo $C_1 - C_{10}$ o alquilarilo $C_7 - C_{18}$.

5. Sistema de catalizador según la reivindicación 4, en el que el compuesto de diariloato de 1,8-naftilo de fórmula (I) comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 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; y di-3,5-di-t-butilbenzoato de 1,8-naftilo.

6. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el componente de catalizador sólido comprende desde el 1 hasta el 50% en peso del compuesto de diariloato de 1,8-naftilo.

7. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el derivado de benzoato de alquilo tiene una fórmula

general (II):



en la que R[']₁, es alquilo lineal o ramificado C₁ - C₆; y R[']₂ - R[']₆ son independientemente radicales hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C₁ - C₆ o alcoxilo lineal o ramificado C₁ - C₆.

- 5 8. Sistema de catalizador según la reivindicación 7, en el que el derivado de benzoato de alquilo de fórmula (II) comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, benzoato de isobutilo, benzoato de amilo, benzoato de hexilo, 4-metilbenzoato de metilo, 3-metilbenzoato de etilo, 4-metilbenzoato de etilo, 4-terc-butilbenzoato de metilo, 3-butilbenzoato de metilo, 2-metoxibenzoato de metilo, 3-metoxibenzoato de metilo, 4-metoxibenzoato de metilo, 2-metoxibenzoato de etilo, 3-metoxibenzoato de etilo, 4-metoxibenzoato de propilo, 2-metoxibenzoato de butilo, 4-metoxibenzoato de butilo, 2-metoxibenzoato de pentilo, 4-metoxibenzoato de pentilo, 4-metoxibenzoato de 2-metilpropilo, 4-metoxibenzoato de 2-metilbutilo, 4-metoxibenzoato de 3-metilbutilo, 4-metoxibenzoato de 2-etilbutilo, 3-fluoro-4-metoxibenzoato de metilo, 3-cloro-4-metoxibenzoato de metilo, 5-cloro-2-metoxibenzoato de metilo, 4-bromo-2-metoxibenzoato de metilo, 4-bromo-3-metoxibenzoato de metilo, 3-yodo-5-metoxibenzoato de etilo, 2-etoxibenzoato de metilo, 4-etoxibenzoato de metilo, 2-etoxibenzoato de etilo, 3-etoxibenzoato de etilo, 4-etoxibenzoato de etilo, 2-fluorobenzoato de metilo, 4-fluorobenzoato de metilo, 4-fluorobenzoato de etilo, 2-clorobenzoato de metilo, 4-clorobenzoato de etilo, 2-bromobenzoato de metilo, 3-bromobenzoato de metilo, 4-bromobenzoato de metilo, 4-bromobenzoato de etilo y 4-bromobenzoato de terc-butilo.
- 10 9. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el componente de catalizador sólido tiene un área de superficie (mediante el método B.E.T.) de entre 10 y 1.000 m²/g.
- 15 10. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el compuesto de organoaluminio es un compuesto de alquil-aluminio, preferiblemente un compuesto de trialquilaluminio, en el que más preferiblemente el trialquilaluminio se selecciona del grupo que consiste en trietilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-octilaluminio.
- 25 11. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que la razón del componente de catalizador sólido (i) con respecto al compuesto de organoaluminio (ii) y con respecto al derivado de benzoato de alquilo (iii) es de 1:5-1000:1-500, en cuanto a la razón molar de titanio:aluminio:derivado de benzoato de alquilo.
12. Procedimiento para polimerizar o copolimerizar una olefina, que comprende las etapas de:
- (i) proporcionar el sistema de catalizador según la reivindicación 1;
- (ii) polimerizar o copolimerizar la olefina en presencia del sistema de catalizador para formar un polímero o un copolímero; y
- 30 (iii) recuperar el polímero o copolímero.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el monómero de olefina se selecciona del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-butileno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

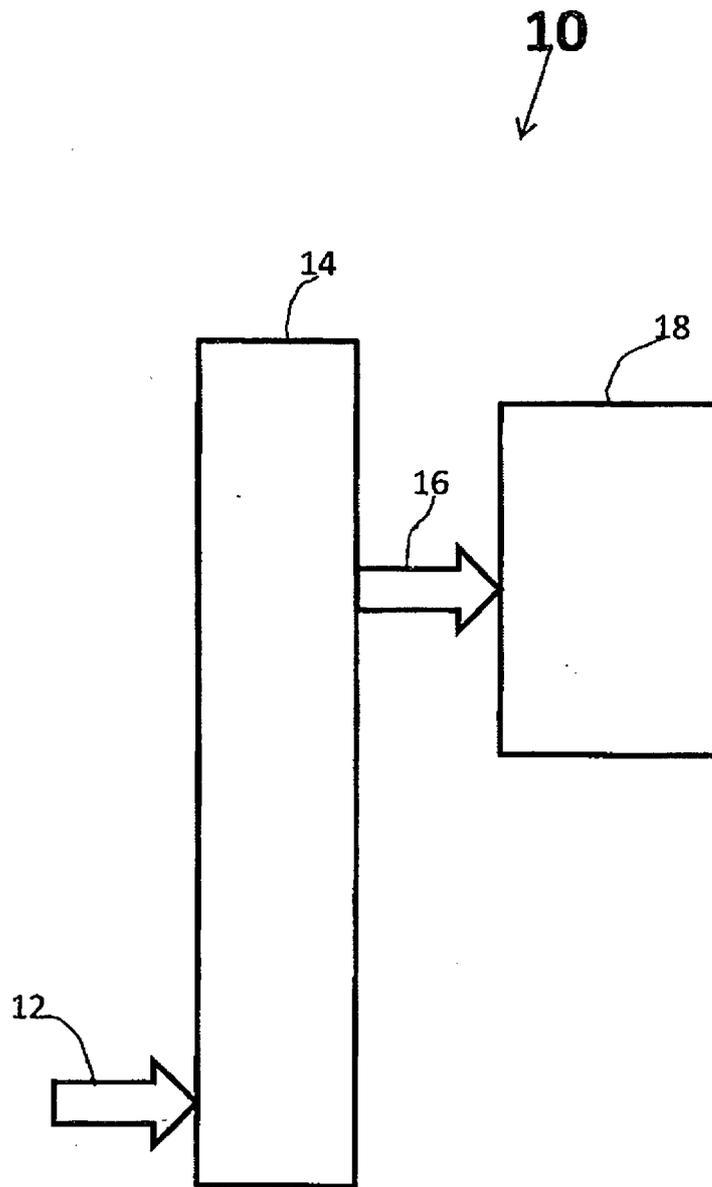


FIG. 1

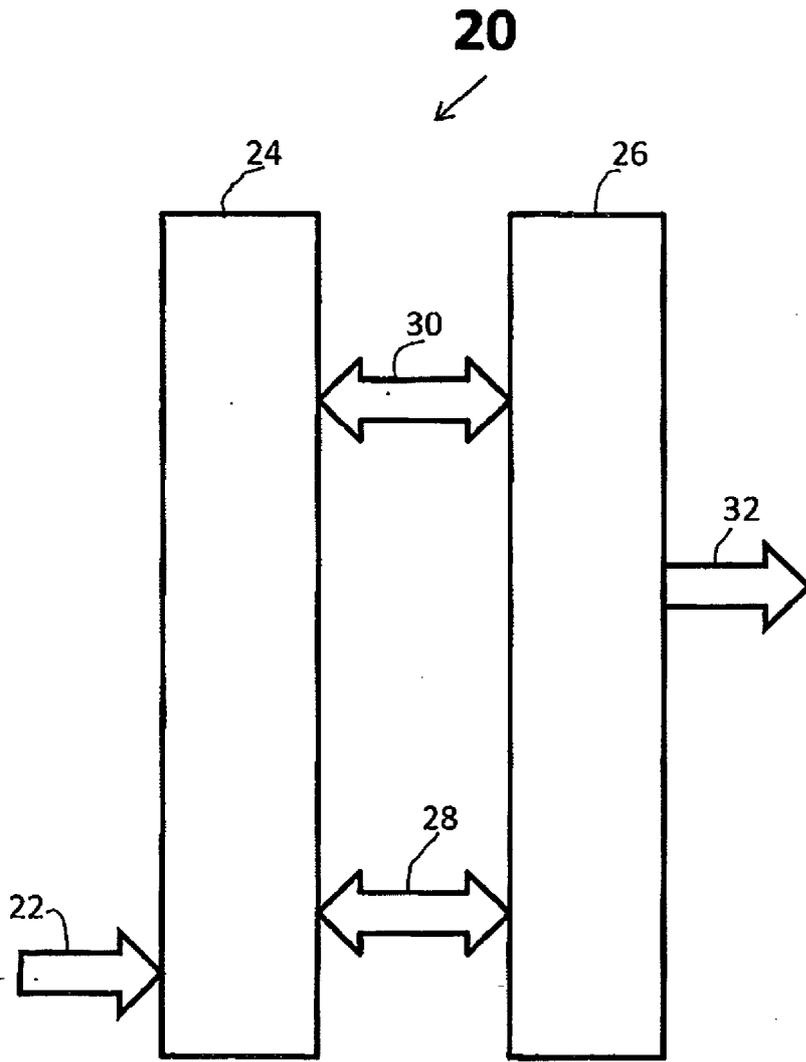


FIG. 2

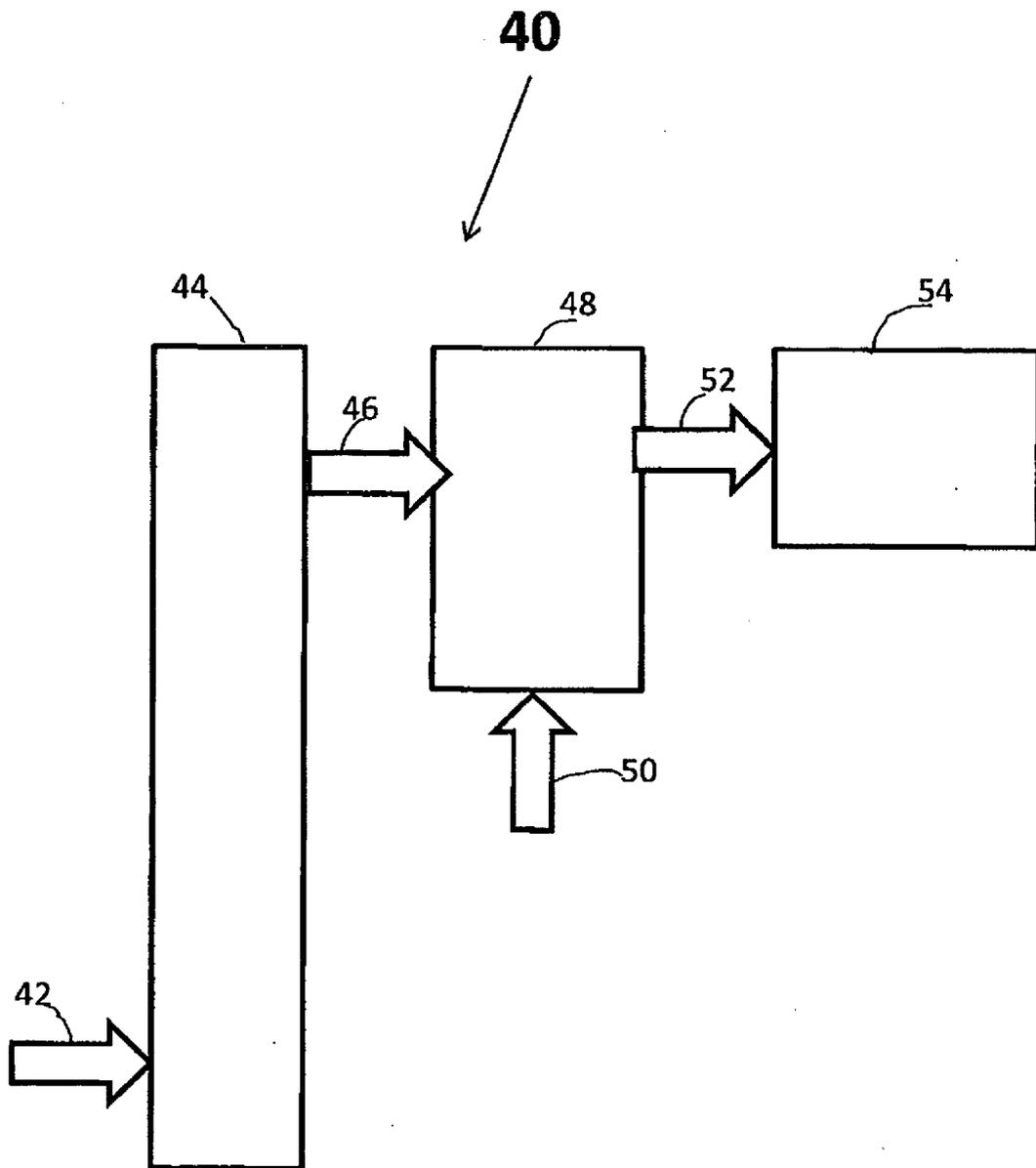


FIG. 3