

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 052**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2011 PCT/US2011/061650**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013 WO2013077837**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2011 E 11876246 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2782938**

54 Título: **Catalizador de alta actividad para la polimerización de olefinas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.03.2017

73 Titular/es:

W.R. GRACE & CO.-CONN. (100.0%)
7500 Grace Drive
Columbia, MD 21044, US

72 Inventor/es:

CHANG, MAIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 606 052 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

Catalizador de alta actividad para la polimerización de olefinas

Campo de la invención

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 (a) un componente de catalizador sólido que comprende un haluro de titanio, un haluro de magnesio, un primer compuesto donador de electrones interno que tiene al menos un grupo éter y al menos un grupo cetona, y un segundo compuesto donador de electrones interno que tiene una estructura de diéster 1,8-naftílico; (b) un compuesto de organoaluminio; y (c) un compuesto donador de electrones externo.

10 Antecedentes

Las poliolefinas son una clase de polímeros preparados a partir de olefinas sencillas. Los métodos de preparación de poliolefinas utilizan catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta, que usan un haluro de metal de transición para polimerizar monómeros de vinilo y proporcionar un polímero que tiene una configuración estereoquímica isotáctica.

15 Normalmente, se usan dos tipos de sistemas de catalizador de Ziegler-Natta en la polimerización o copolimerización de olefinas. El primero, en su definición más amplia, comprende componentes de catalizador a base de $TiCl_3$ obtenidos mediante la reducción de $TiCl_4$, en combinación con un compuesto de alquilaluminio, tal como cloruro de dietilaluminio (DEAC). Estos catalizadores proporcionan polímeros de alta isotacticidad, pero tienen una baja actividad que da como resultado la presencia de grandes cantidades de residuo de catalizador en los polímeros.

20 El segundo tipo de sistema de catalizador de Ziegler-Natta comprende un componente de catalizador sólido, en el que un dihaluro de magnesio soporta un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno. Se añade una variedad de compuestos donadores de electrones internos durante la síntesis de catalizador con el fin de mantener una alta selectividad para un producto de polímero isotáctico. Convencionalmente, cuando se desea cristalinidad del polímero superior, también se añade un compuesto donador externo durante la reacción de
25 polimerización.

El donador de electrones interno es un componente importante en un catalizador de polimerización del propileno. Controla la actividad del catalizador y la respuesta del hidrógeno, así como la composición del polímero resultante. Diferentes donadores internos dan como resultado catalizadores con características de rendimiento considerablemente distintas. El descubrimiento de donadores internos de alto rendimiento es una de las actividades
30 de investigación más activas entre los principales productores de catalizadores del propileno.

Actualmente, están usándose tres familias de donadores internos para producir catalizadores del propileno (PP):

(a) ftalatos de dialquilo, en los que los compuestos más ampliamente usados son ftalato de di-t-butilo y ftalato de di-n-butilo. Los catalizadores que contienen ftalato tienen altas actividades y producen PP que tiene un alto índice de isotacticidad y una distribución de peso molecular media;

35 (b) succinatos de dialquilo. Los catalizadores que contienen succinato tienen altas actividades y producen PP que tiene un alto índice de isotacticidad y una distribución de peso molecular amplia; y

(c) 1,3-diéteres. Los catalizadores que contiene diéter tienen actividades súper altas y producen PP con alta isotacticidad.

40 Para potenciar el rendimiento del catalizador, la industria de las poliolefinas ha emprendido esfuerzos de investigación sustanciales para descubrir nuevas familias de compuestos donadores internos de alto rendimiento, pero con éxito limitado. El descubrimiento de donadores internos de alto rendimiento que pueden producir poliolefinas con las propiedades deseadas es todavía uno de los objetivos de investigación más importantes de la industria del polipropileno.

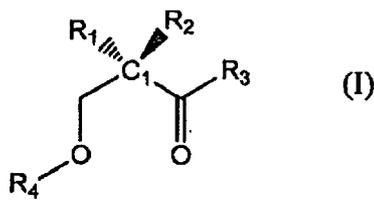
Sumario de la invención

45 La presente invención se refiere a sistemas de catalizador de polimerización de olefinas que contienen un componente de catalizador sólido. El componente de catalizador sólido comprende (a) un haluro de titanio, un haluro de magnesio, un primer compuesto donador de electrones interno que comprende al menos un grupo éter y al menos un grupo cetona (donador interno A), y un segundo compuesto donador de electrones interno que tiene una

estructura de diéster 1,8-naftílico (donador interno B). Los presentes sistemas de catalizador, además de un componente de catalizador sólido, comprenden adicionalmente un compuesto de organoaluminio y un compuesto donador de electrones externo.

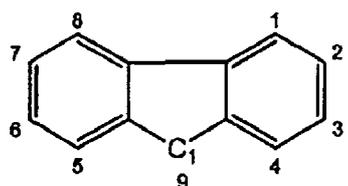
- 5 El componente de catalizador sólido puede prepararse poniendo en contacto un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio con un donador interno A, un donador interno B, o tanto el donador interno A como el donador interno B. Los métodos de polimerizar o copolimerizar olefinas comprenden poner en contacto olefinas con un presente sistema de catalizador.

En un aspecto de la presente invención, el donador interno A tiene una estructura (I):



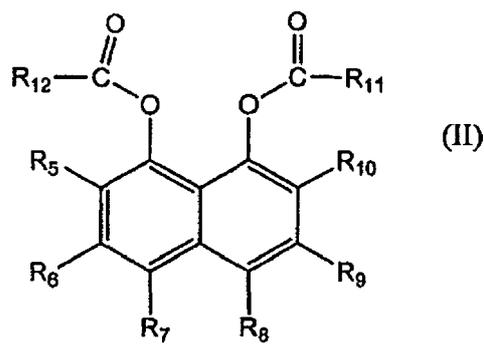
- 10 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente, representan un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido que contiene de uno a 30 átomos.

En una realización, R_1 y R_2 se toman junto con C_1 para formar un anillo hidrocarbonado de 5 ó 6 miembros. En otra realización, R_1 , R_2 y C_1 se toman juntos para formar una estructura de anillo de fluorenilo, es decir



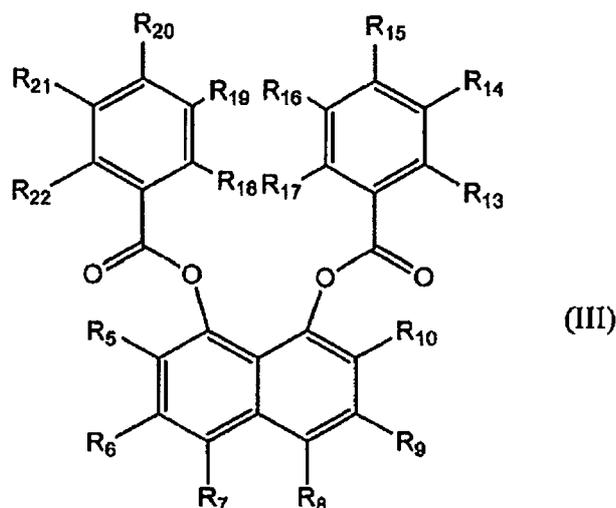
- 15 En aún otra realización, R_1 - C_1 - R_2 de estructura (I) es un pentano, ciclopentano, ciclopentadieno, ciclohexano o derivado de ciclohexadieno.

En otro aspecto, el donador interno B tiene una estructura (II):



- 20 en la que R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 y R_{10} , independientemente, son hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, arilo, cicloalquilo C_6 - C_{10} , (alquilen C_1 - C_3)-arilo o (arilen C_1 - C_{10})-alquilo; y R_{11} y R_{12} , independientemente, son alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, cicloalquilo C_5 - C_{10} , cicloalquilenilo C_5 - C_{10} , cicloalcadienilo C_5 - C_{10} , (alquilen C_1 - C_3)-arilo o arilen-alquilo C_1 - C_{10} .

En otra realización, el donador interno B es un diarilato de 1,8-naftilo que tiene una estructura (III):



en la que R_5 a R_{10} son tal como se definieron anteriormente, y R_{13} a R_{22} , independientemente, son hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, cicloalquilo C_5 - C_{10} , alcoxilo C_1 - C_6 lineal o ramificado, arilo, (alquilen C_1 - C_6)-arilo o arilen-alquilo C_1 - C_6 .

- 5 Estos y otros aspectos, ventajas y características novedosas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la realización preferida cuando se considera junto con los dibujos.

Breve sumario de los dibujos

La figura 1 es una representación esquemática de un sistema de polimerización de olefinas según un aspecto de la presente invención.

- 10 La figura 2 es una representación esquemática de un reactor de polimerización de olefinas según otro aspecto de la presente invención.

La figura 3 es una representación esquemática de un sistema para obtener un copolímero de impacto según un aspecto de la presente invención.

Descripción detallada de la realización preferida

- 15 La presente invención se refiere a un componente de catalizador sólido que contiene un haluro de titanio, un haluro de magnesio, un primer compuesto donador de electrones interno que contiene al menos un grupo éter y al menos un grupo cetona, y un segundo compuesto donador de electrones interno que tiene una estructura de diéster 1,8-naftílico. El componente de catalizador sólido se usa en sistemas de catalizador de polimerización de olefinas que comprenden adicionalmente un compuesto de organoaluminio y un compuesto donador de electrones externo.

- 20 Un aspecto importante de la presente invención es proporcionar un componente de catalizador sólido que contiene un haluro de titanio, un haluro de magnesio y dos compuestos donadores de electrones internos. El primer compuesto donador de electrones interno contiene al menos un grupo éter y al menos un grupo cetona (donador A). El segundo compuesto donador de electrones interno es un diéster 1,8-naftílico (donador B). En particular, el componente de catalizador sólido comprende un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, un donador A y un donador B, todos soportados sobre una red cristalina de haluro de magnesio. El compuesto de titanio puede ser $TiCl_4$ o $TiCl_3$. En una realización, la red cristalina de haluro de magnesio es una red cristalina de dicloruro de magnesio.

- 30 Los componentes de catalizador sólidos que contienen tanto un donador A como un donador B contribuyen a características de rendimiento mejoradas de los catalizadores resultantes, tales como una alta actividad del catalizador, una alta respuesta a hidrógeno y una capacidad para producir poliolefinas con una cristalinidad deseada medida por valores de componentes solubles en xileno, una distribución de peso molecular deseada/controlable medida mediante PI, y similares. En particular, un componente de catalizador sólido que contiene tanto un donador A como un donador B proporciona una distribución de peso molecular controlable, que puede manipularse mediante una selección acertada de un donador A y un donador B, y la cantidad de cada donador.

- 35 La distribución de peso molecular de una poliolefina se refleja en el índice de polidispersidad (PI) de la poliolefina. La información reológica requerida para obtener el PI son los módulos de almacenamiento $G'(\omega)$ y pérdida $G''(\omega)$, que

se extienden desde la zona terminal hasta la región de meseta. Se mide el PI según el procedimiento en G. Couarraze *et al.*, Rheol Acta., 25 (1986), p. 494.

Un componente de catalizador sólido de la presente invención es un componente de catalizador altamente activo que contiene un haluro de titanio, un haluro de magnesio, un donador interno A y un donador interno B. Los compuestos de titanio usados en una preparación del componente de catalizador sólido incluyen, por ejemplo, un compuesto tetravalente de titanio representado por la fórmula química:



en la que R representa un grupo hidrocarbonado, preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno y $0 \leq g \leq 4$.

Los ejemplos de compuestos de titanio incluyen tetrahaluros de titanio, tales como TiCl_4 , TiBr_4 y TiI_4 ; trihaluros de alcoxítanio, tales como $\text{Ti(OCH}_3\text{)Cl}_3$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)Cl}_3$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_3$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)Br}_3$ y $\text{Ti(O-i-C}_4\text{H}_9\text{)Br}_3$; dihaluros de dialcoxítanio, tales como $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)}_2\text{Cl}_2$ y $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Br}_2$; monohaluros de trialcoxítanio, tales como $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_3\text{Cl}$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{Cl}$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)}_3\text{Cl}$ y $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{Br}$; y tetraalcoxítanios, tales como $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_4$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_4$ y $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)}_4$. En algunas realizaciones, se prefieren tetrahaluros de titanio. Los compuestos de titanio pueden usarse puros o como disoluciones en compuestos hidrocarbonados o hidrocarburos halogenados.

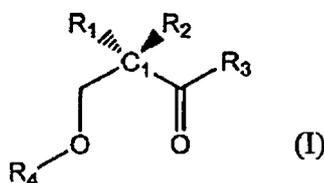
Los compuestos de magnesio usados en la preparación del componente de catalizador sólido incluyen, por ejemplo, un compuesto de magnesio que no tiene capacidad de reducción. En una realización, el compuesto de magnesio que no tiene capacidad de reducción es un haluro de magnesio. Los ejemplos específicos de compuestos 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 ácido carboxílico de magnesio, tales como laurato de magnesio y estearato de magnesio. Los compuestos de magnesio pueden estar en estado líquido o sólido.

En algunas realizaciones, se prefieren compuestos de magnesio que contienen halógeno, tales como cloruro de magnesio, cloruros de alcoximagnesio y cloruros de ariloximagnesio.

Puede prepararse un componente de catalizador sólido poniendo en contacto un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio con los donadores de electrones internos A y B. En una realización, el componente de catalizador sólido se obtiene poniendo en contacto un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio en presencia de los donadores de electrones internos A y B. En otra realización, el componente de catalizador sólido se obtiene formando un soporte de catalizador a base de magnesio opcionalmente con el compuesto de titanio y opcionalmente con los donadores de electrones internos A y B, y poniendo en contacto el soporte de catalizador a base de magnesio con el compuesto de titanio y los donadores de electrones internos A y B.

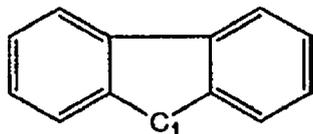
Un aspecto importante de la presente invención es proporcionar un sistema de catalizador para polimerizar o copolimerizar una olefina que contiene al menos el donador interno A y el donador interno B. Preferiblemente, los donadores internos A y B están presentes en un componente de catalizador sólido. Sin embargo, se prevé que uno de los donadores internos A y B pueda estar presente en un primer componente de catalizador sólido, el otro de los donadores internos A y B pueda estar presente en un segundo componente de catalizador sólido, y los componentes de catalizador primero y segundo se usan juntos en el sistema de catalizador final. En aún otra realización, un primer componente de catalizador sólido puede contener ambos donadores internos A y B, y un segundo componente de catalizador sólido puede contener o bien el donador interno A o bien el donador interno B, y los componentes de catalizador primero y segundo se usan juntos en el sistema de catalizador final.

En un aspecto importante de la presente invención, el donador de electrones interno A contiene al menos un grupo éter y al menos un grupo cetona en su estructura. Más particularmente, el donador interno A tiene una fórmula estructural (I):



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , independientemente, representan un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido. En una realización, el grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido incluye desde 1 hasta 30 átomos de carbono. En una realización, R_1 , C_1 y R_2 se toman juntos para formar una estructura cíclica o policíclica sustituida o no sustituida que contiene desde 5 hasta 20 átomos de carbono.

- 5 En una realización, R_1 , C_1 y R_2 se toman juntos para formar un anillo hidrocarbonado de 5 ó 6 miembros. En otra realización, R_1 , C_1 y R_2 se toman juntos para formar una estructura de anillo de fluorenilo, es decir,



- 10 En otra realización, R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 son idénticos o diferentes, y cada uno representa un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 18 átomos de carbono, un grupo cicloalifático que contiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene desde 6 hasta 10 átomos de carbono, un grupo (alquilen C_1 - C_3)-arilo o un grupo arilen-alquilo C_1 - C_6 .

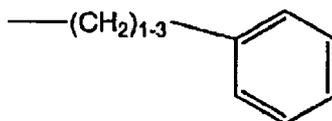
Tal como se usa en el presente documento, el término "alquilen" se refiere a un alcano que tiene dos sustituyentes, por ejemplo, metileno ($-CH_2-$).

- 15 Tal como se usa en el presente documento, el término "arileno" se refiere a un areno que tiene dos sustituyentes, por ejemplo,

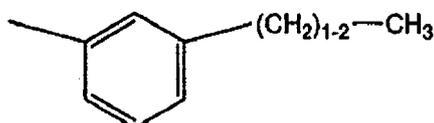


- 20 Tal como se usa en el presente documento, el término "areno" se refiere a hidrocarburos aromáticos que contienen de seis a diez carbonos en el sistema de anillos, y opcionalmente sustituidos, independientemente, con de uno a tres grupos alquilo C_1 - C_6 , grupos (alquilen C_1 - C_3)-arilo o grupos arilen-alquilo C_1 - C_6 . El benceno es un ejemplo de un areno.

El término "(alquilen C_1 - C_3)-arilo" significa un grupo alquilen C_1 - C_3 que tiene un sustituyente arilo, por ejemplo,



El término "arilen-alquilo C_1 - C_3 " significa un grupo arileno que tiene un sustituyente alquilo C_1 - C_3 , por ejemplo



- 25 Tal como se usa en el presente documento, el término " C_x " designa un número de átomos de carbono.

En algunas realizaciones preferidas de fórmula estructural (I), R_3 es alquilo C_1 - C_9 lineal o ramificado o (alquil C_4 - C_8)-fenilo. En otras realizaciones preferidas, O - R_4 es alcoxilo C_1 - C_6 . En otras realizaciones preferidas, R_1 - C_1 - R_2 se toman juntos para formar fluoreno, ciclopentano, ciclopentadieno, ciclohexano, ciclohexadieno o un grupo alquilo C_5 - C_{15} lineal o ramificado.

- 30 Los ejemplos específicos de un donador de electrones interno A incluyen un 9-(alquilcarbonil)-9-alcoximetilfluoreno, tal como 9-(metilcarbonil)-9-metoximetilfluoreno, 9-(metilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(metilcarbonil)-9-propoximetilfluoreno, 9-(metilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno, 9-(metilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno, 9-(etilcarbonil)-9-metoximetilfluoreno, 9-(etilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(etilcarbonil)-9-propoximetilfluoreno, 9-(etilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno, 9-(etilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno, 9-(propilcarbonil)-9-metoximetilfluoreno, 9-(propilcarbonil)-

metoximetilciclohexano, 1-(propilcarbonil)-1-metoximetilciclohexano, 1-(i-propilcarbonil)-1-metoximetilciclohexano, 1-(butilcarbonil)-1-metoximetilciclohexano, 1-(i-butilcarbonil)-1-metoximetilciclohexano, 1-(pentilcarbonil)-1-metoximetilciclohexano, 1-(i-pentilcarbonil)-1-metoximetilciclohexano, 1-(neopentilcarbonil)-1-metoximetilciclohexano, 1-(hexilcarbonil)-1-metoximetilciclohexano, 1-(2-etilhexilcarbonil)-1-metoximetilciclohexano, 1-(octilcarbonil)-1-metoximetilciclohexano, 1-(i-octilcarbonil)-1-metoximetilciclohexano, 1-(i-nonilcarbonil)-1-metoximetilciclohexano, 1-(etilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(propilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(i-propilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(butilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(i-butilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(pentilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(i-pentilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(neopentilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(hexilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(2-etilhexilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(octilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(i-octilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(i-nonilcarbonil)-1-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(etilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 1-(propilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 1-(i-propilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 1-(butilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 1-(i-butilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 1-(pentilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 1-(i-pentilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 1-(neopentilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 1-(hexilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 1-(2-etilhexilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 1-(octilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 1-(i-octilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 1-(i-nonilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetilciclohexano, 2,5-dimetil-3-etilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-propilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-propilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-butilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-i-butilcarbonil-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(etilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(propilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-propilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(butilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-butilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(pentilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-pentilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(neopentilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(hexilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(2-etilhexilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(octilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-octilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-nonilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(etilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(propilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-propilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(butilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-butilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(pentilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-pentilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(neopentilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(hexilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(2-etilhexilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(octilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-octilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-nonilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(etilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(propilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-propilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(butilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-butilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(pentilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-pentilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(neopentilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(hexilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(2-etilhexilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(octilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-octilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-nonilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 2,5-dimetil-3-etilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-propilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-i-propilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-butilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-i-butilcarbonil-1-metoximetilciclohexilo, 4-isopropil-4-(metoximetil)-7-metiloctan-3-ona, 5-isopropil-5-(metoximetil)-2,8-dimetilnonan-4-ona, 5-isopropil-5-(metoximetil)-8-metilnonan-4-ona, 6-isopropil-6-(metoximetil)-9-metildecán-5-ona, 5-isopropil-5-(metoximetil)-2-metilundecan-6-ona, 5-isopropil-5-(metoximetil)-2-metildodecan-6-ona, 5-isopropil-5-(metoximetil)-2-metiltridecan-6-ona, 4-isopentil-4-(metoximetil)-7-metiloctan-3-ona, 5-isopentil-5-(metoximetil)-8-metilnonan-4-ona, 6-isopentil-6-(metoximetil)-9-metildecán-5-ona, 5-isopentil-5-(metoximetil)-2-metilundecan-6-ona, 5-isopentil-5-(metoximetil)-2-metildodecan-6-ona, 5-isopentil-5-(metoximetil)-2-metiltridecan-6-ona, 4-isobutil-4-(metoximetil)-6-metilheptan-3-ona, 5-isobutil-5-(metoximetil)-7-metiloctan-4-ona, 4-isobutil-4-(metoximetil)-2-metilnonan-5-ona, 4-isobutil-4-(metoximetil)-2-metildecán-5-ona y 4-isobutil-4-(metoximetil)-2-metilundecan-5-ona, o mezclas de los mismos.

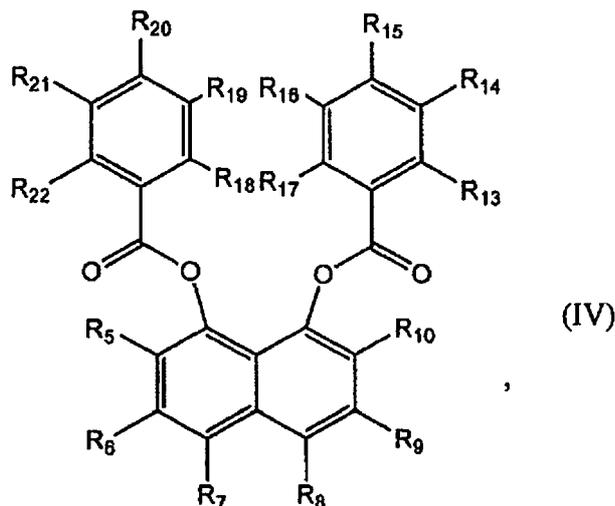
Puede usarse un compuesto donador interno A individual en un presente componente de catalizador sólido, o puede usarse una mezcla de dos o más donadores internos A.

55 El donador de electrones interno B es un compuesto de diéster 1,8-naftílico que tiene una fórmula estructural (II):

encarbonilo)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-1-encarbonilo)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-2-encarbonilo)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-3-encarbonilo)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-1-encarbonilo)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-2-encarbonilo)naftalen-1-ilo y 4-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-3-encarbonilo)naftalen-1-ilo.

- 5 En una realización preferida, el donador interno B es un compuesto de diariloato de 1,8-naftilo. Aunque no se desea limitarse a ninguna teoría, se cree que un diariloato de 1,8-naftilo tiene una estructura química que permite la unión a un componente de catalizador sólido de un presente sistema de catalizador de polimerización de olefinas.

Los compuestos de diariloato de 1,8-naftilo están representados por la fórmula estructural (III):

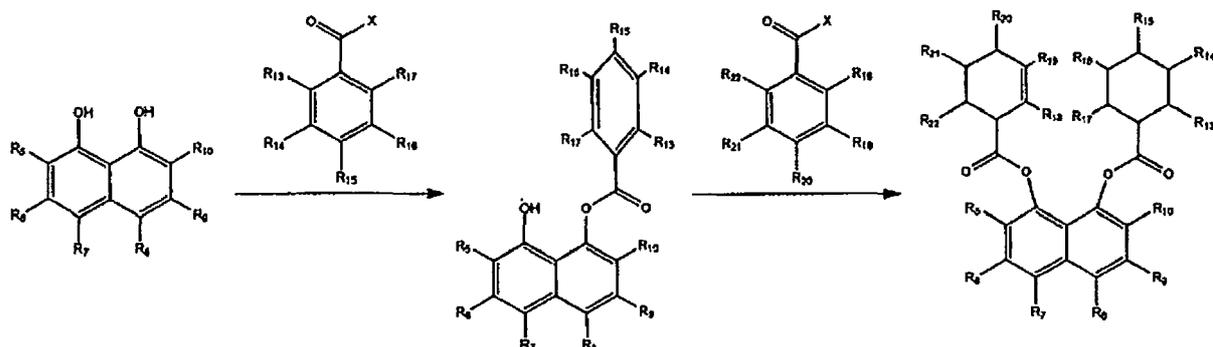


- 10 en la que R₅ a R₁₀ son tal como se definieron anteriormente, y R₁₃ a R₂₂, independientemente, son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, cicloalquilo C₅-C₁₀, alcoxilo C₁-C₆ lineal o ramificado, arilo, arilalquilo C₇-C₁₀, (alquilen C₁-C₆)-arilo o arilen-alquilo C₁-C₆.

- 15 Los ejemplos 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(alquilhalobenzoato) de 1,8-naftilo; y mezclas de los mismos.

- 20 Los ejemplos 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 mezclas de los mismos.

- 30 Los compuestos de donador B pueden obtenerse de cualquier manera adecuada, tal como haciendo reaccionar 1,8-dihidroxinapftaleno con un haluro ácido de arilo, tal como se ilustra a continuación:



en las que R₅ a R₂₂ son tal como se definieron anteriormente, y X es Cl, Br o I.

Puede usarse un compuesto de donador interno B individual en un presente componente de catalizador sólido, o puede usarse una mezcla de dos o más donadores internos B.

- 5 En una realización, el componente de catalizador sólido comprende el compuesto donador de electrones interno A y el donador de electrones interno B, pero no incluye ningún donador de electrones interno adicional. En otra realización, el componente de catalizador sólido incluye los donadores de electrones internos A y B y uno o más donadores de electrones internos adicionales. Por ejemplo, cuando se prepara el componente de catalizador sólido, pueden añadirse uno o más donadores de electrones internos adicionales además de los donadores de electrones internos A y B.

10 Los ejemplos de donadores de electrones internos adicionales incluyen donadores de electrones que contienen oxígeno, tales como ésteres de ácido orgánico y compuestos de diéter. Los ejemplos de compuestos donadores de electrones internos de éster de ácido orgánico adicionales incluyen etilmalonato de dietilo, propilmalonato de dietilo, isopropilmalonato de dietilo, butilmalonato de dietilo, 1,2-ciclohexandicarboxilato de dietilo, 1,2-ciclohexandicarboxilato de di-2-etilhexilo, 1,2-ciclohexandicarboxilato de di-2-isononilo, succinato de dietilo, succinato de dipropilo, succinato de diisopropilo, succinato de dibutilo, succinato de diisobutilo, succinato de dioctilo, y succinato de diisononilo. Compuestos donadores de electrones internos de diéter pueden ser, por ejemplo, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisopentil-1,3-dimetoxipropano y 2-isopropil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano.

- 20 Además de incorporar los donadores de electrones internos A y B directamente en el componente de catalizador sólido, se prevé que también puedan usarse compuestos precursores que pueden convertirse en el donador de electrones A y/o B en el transcurso de la preparación de un componente de catalizador sólido.

25 Puede obtenerse un componente de catalizador sólido poniendo en contacto un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio con los donadores internos A y B. En una realización, el componente de catalizador sólido se obtiene poniendo en contacto un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio en presencia de los donadores internos A y B. En otra realización, el componente de catalizador sólido se obtiene formando un soporte de catalizador a base de magnesio/red cristalina de catalizador opcionalmente con un compuesto de titanio y opcionalmente con los donadores internos A y B, y poniendo en contacto el soporte de catalizador a base de magnesio/red cristalina de catalizador con el compuesto de titanio y los donadores internos A y B. En aún otra realización, el componente de catalizador sólido se obtiene poniendo en contacto un soporte de catalizador a base de magnesio/red cristalina de catalizador con un compuesto de titanio para formar una mezcla, luego poniendo en contacto la mezcla con los donadores internos A y B. En todavía aún otra realización, el componente de catalizador sólido se obtiene poniendo en contacto un soporte de catalizador a base de magnesio/red cristalina de catalizador con un compuesto de titanio para formar una mezcla, luego poniendo en contacto la mezcla con los donadores internos A y B, luego poniendo en contacto la mezcla de nuevo con los donadores A y B. Tal contacto repetido con los donadores de electrones internos A y B puede producirse dos veces, tres veces, cuatro veces o más, sucesivamente o con otras etapas de procedimiento realizadas entre los contactos con dosis adicionales de los donadores A y B.

40 Generalmente, el soporte de catalizador a base de magnesio/red cristalina de catalizador se obtiene disolviendo un compuesto de magnesio en una mezcla de disolvente que comprende un compuesto epoxídico orgánico, un compuesto de fósforo orgánico y un diluyente inerte opcional para formar una disolución homogénea.

45 Los compuestos epoxídicos orgánicos útiles en la presente invención incluyen compuestos que tienen al menos un grupo epoxi en forma de monómeros, dímeros, oligómeros y/o polímeros. Los ejemplos de compuestos epoxídicos incluyen compuestos epoxídicos alifáticos, compuestos epoxídicos alicíclicos y 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 grupo amino terciario y 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 y compuestos epoxídicos alicíclicos que tienen un grupo ciano. Los ejemplos de compuestos epoxídicos aromáticos incluyen 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 y compuestos epoxídicos aromáticos que tienen un grupo ciano.

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

Los compuestos de fósforo orgánico útiles en la presente invención incluyen ésteres de hidrocarbilo y ésteres de halohidrocarbilo de ácido ortofosfórico y ácido fosfórico. 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.

Un diluyente inerte opcional facilita la disolución de un compuesto de magnesio. El diluyente inerte puede ser cualquier hidrocarburo aromático o alcano, siempre que facilite la disolución del compuesto de magnesio. Los ejemplos de un hidrocarburo aromático incluyen benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, clorotolueno, y derivados de los mismos. Los ejemplos de un alcano incluyen alcanos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 3 a 30 carbonos, tales como butano, pentano, hexano, ciclohexano y heptanos. Estos diluyentes inertes pueden usarse solos o en combinación.

En realizaciones de obtención del componente de catalizador sólido según los ejemplos, el soporte de catalizador a base de magnesio/red cristalina de catalizador 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 en los sólidos.

Los precipitantes auxiliares usados en la presente invención incluyen ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido carboxílico, éteres, cetonas, o mezclas de los mismos. Los ejemplos 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, dipentil éter, y mezclas de los mismos.

El procedimiento de precipitación de sólidos puede lograrse mediante uno de al menos tres métodos. Un método implica mezclar un compuesto de titanio, tal como tetrahaluro de titanio líquido, con una disolución que contiene magnesio a una temperatura de -40°C a 0°C, y precipitando los sólidos mientras la temperatura se eleva lentamente hasta de 30°C a 120°C, tal como de 60°C a 100°C. El segundo método implica añadir un compuesto de titanio gota a gota a una disolución que contiene 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 disolución que contiene magnesio y mezclar un segundo compuesto de titanio con el soporte de catalizador a base de magnesio/red cristalina de catalizador. En estos métodos, los donadores internos A y B están presentes deseablemente en el sistema de reacción. Los donadores internos A y B pueden añadirse tras obtenerse el soporte de catalizador a base de magnesio/red cristalina de catalizador.

En una realización, se usa un tensioactivo cuando se forma el componente de catalizador sólido. Un tensioactivo puede contribuir a las propiedades beneficiosas del componente de catalizador sólido y del sistema de catalizador. Los ejemplos generales de tensioactivos incluyen tensioactivos de polímero, tales como poli(acrilatos), poli(metacrilatos) y poli(metacrilatos de alquilo). Un poli(metacrilato de alquilo) es un polímero que contiene uno o más de un monómero de metacrilato, tal como al menos dos monómeros de metacrilato diferentes, al menos tres monómeros de metacrilato diferentes, y así sucesivamente. Los polímeros de acrilato y metacrilato pueden contener otros monómeros aparte 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 arilalquilo, sulfonatos de alquilbenceno lineal, alquilfenoles, alcoholes etoxilados, ésteres

carboxílicos, alcoholes grasos, ésteres grasos, aldehídos grasos, cetonas grasas, nitrilos de ácido graso, benceno, naftaleno, antraceno, anhídrido succínico, anhídridos ftálicos, colofonia, terpeno o fenol. En algunos casos, son eficaces tensioactivos de anhídrido. La ausencia de un tensioactivo de anhídrido puede conducir a la formación de partículas de soporte de catalizador muy pequeñas, mientras que el uso de tensioactivo de anhídrido en exceso puede conducir a un material en forma de aguja.

Puede formarse un precursor de catalizador tal como sigue. En un disolvente tal como tolueno, resulta una disolución que contiene magnesio y titanio a partir de la adición de un agente de halogenación, tal como $TiCl_4$, a una disolución a base de magnesio a temperaturas relativamente frías, tales como de $-25^{\circ}C$ a $0^{\circ}C$. Se forma entonces una fase aceitosa, que puede dispersarse en una fase de hidrocarburo y es estable hasta $40^{\circ}C$. El material de magnesio resultante se vuelve un semisólido, y se determina la morfología de las partículas. El semisólido se convierte en un sólido entre $40^{\circ}C$ y $80^{\circ}C$.

Para facilitar la obtención de partículas sólidas uniformes, el procedimiento de precipitación se realiza lentamente. Cuando se aplica el segundo método de adición de haluro de titanio gota a gota a temperatura baja o ambiente, el procedimiento puede tener lugar a lo largo de un periodo de desde 1 hora hasta 6 horas. Cuando se aplica el primer método de elevación de la temperatura de manera lenta, la velocidad de aumento de la temperatura puede oscilar entre aproximadamente $4^{\circ}C$ y $12,5^{\circ}C$ por hora.

En primer lugar, se separa el precipitado sólido de la mezcla. El precipitado sólido resultante puede arrastrar una variedad de complejos y subproductos, de modo que puede ser necesario 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 aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 moles, tal como desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 15 moles, por mol de compuesto de magnesio en el soporte. La temperatura de tratamiento oscila entre $50^{\circ}C$ y $150^{\circ}C$, tal como entre $60^{\circ}C$ y $100^{\circ}C$. Si se usa una mezcla de tetrahaluro de titanio y un diluyente inerte para tratar el precipitado sólido, el % en volumen de tetrahaluro de titanio en la disolución de tratamiento es de desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente 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 puede ser hexano, heptano, 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 de dos a aproximadamente cinco veces.

Mediante el tratamiento del precipitado sólido con un diluyente inerte, pueden eliminarse compuestos de titanio solubles en el precipitado sólido del precipitado sólido. Por tanto, el precipitado sólido resultante está sustancialmente libre de compuestos de titanio solubles. En una realización, el precipitado sólido se trata repetidamente con un diluyente inerte hasta que el filtrado contiene aproximadamente 100 ppm o menos de titanio. En otra realización, el precipitado sólido se trata repetidamente con un diluyente inerte hasta que el filtrado contiene aproximadamente 50 ppm o menos de titanio. En aún otra realización, el precipitado sólido se trata con un diluyente inerte hasta que el filtrado contiene aproximadamente 10 ppm o menos de titanio. En una realización, el precipitado sólido se trata con un diluyente inerte aproximadamente de tres veces a siete veces.

En una realización, el componente de catalizador sólido contiene del 0,5 al 6% en peso de titanio; del 10 al 25% en peso de magnesio; del 40 al 70% en peso de halógeno; del 1 al 50% en peso de donadores de electrones internos A y B en total; y opcionalmente diluyente inerte de desde el 0 hasta el 15% en peso. En otra realización, el componente de catalizador sólido contiene del 2 al 25% en peso de donadores de electrones internos A y B en total. En aún otra realización, el componente de catalizador sólido contiene del 5 al 20% en peso de donadores de electrones internos A y B en total.

La cantidad relativa de donador A con respecto a donador B en el componente de catalizador sólido puede variar desde el 5% hasta el 95% de donador A y desde el 5% hasta el 95% de donador B, basándose en la cantidad total de donadores de electrones internos en el componente de catalizador sólido.

Las cantidades de los componentes usados en la preparación del componente de catalizador sólido pueden variar

según el método de preparación. En una realización, se usan desde 0,01 hasta 5 moles de los compuestos donadores de electrones internos en total (incluyendo los donadores A y B y cualquier donador de electrones interno adicional), 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 de los compuestos donadores de electrones internos en total 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 en total/titanio es de desde 0,01 hasta 10; y la razón atómica de magnesio/titanio es de desde 1 hasta 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 en total/titanio es desde 0,2 hasta 6; y la razón atómica de magnesio/titanio es 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 5 m²/g, tal como desde 10 hasta 1.000 m²/g, o desde 100 hasta 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 mezclarse con un compuesto orgánico o inorgánico tal como un compuesto de silicio, o un compuesto de aluminio.

También se describen métodos de preparación de componentes de catalizador sólidos en las patentes estadounidenses y las publicaciones de patente estadounidense n.ºs: 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.

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:



en la que R representa un grupo hidrocarbonado, que tiene normalmente de 1 a 20 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, y $0 < n \leq 3$.

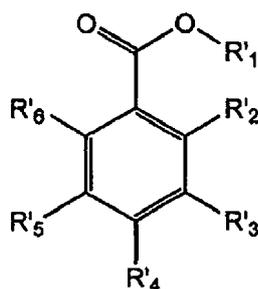
Los ejemplos de compuestos de organoaluminio incluyen trialkilaluminios, tales como trietilaluminio, tributilaluminio y trihexilaluminio; dialquilaluminios, tales como diisoprenilaluminio; haluros de dialquilaluminio, tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio y bromuro de dietilaluminio; 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 hidruro de dibutilaluminio; y otros alquilaluminios parcialmente hidrogenados, tales como dihidruro de etilaluminio y dihidruro de propilaluminio.

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

El sistema de catalizador también incluye un donador de electrones externo además de los donadores de electrones internos A y B. El donador de electrones externo es un componente de un sistema de catalizador para la polimerización de olefinas y contribuye a controlar la distribución de peso molecular y cristalinidad de una poliolefina, mientras se mantiene un alto rendimiento con respecto a la actividad catalítica.

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 está presente en el sistema de catalizador en una cantidad tal que una razón molar del compuesto de organoaluminio con respecto al derivado de benzoato de alquilo es de 2 a 80. En otra realización, la razón molar del compuesto de organoaluminio con respecto al derivado de benzoato de alquilo es de 5 a 70. En aún otra realización, la razón molar del compuesto de organoaluminio con respecto al derivado de benzoato de alquilo es de 7 a 50.

El derivado de benzoato de alquilo está representado por la fórmula química



en la que R₁ es alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado; y R₂ a R₆, independientemente, son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, o radicales alcoxilo C₁-C₆ lineal o ramificado.

5 Los ejemplos de derivados de benzoato de alquilo incluyen benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, 3-metilbenzoato de metilo, 3-metilbenzoato de etilo, 3-metilbenzoato de propilo, 3-metilbenzoato de butilo, 4-metilbenzoato de metilo, 4-metilbenzoato de etilo, 4-metilbenzoato de propilo, 4-metilbenzoato de butilo, 3-etilbenzoato de metilo, 3-etilbenzoato de etilo, 3-etilbenzoato de propilo, 3-etilbenzoato de butilo, 4-etilbenzoato de metilo, 4-etilbenzoato de etilo, 4-etilbenzoato de propilo, 4-etilbenzoato de butilo, 3-propilbenzoato de metilo, 3-propilbenzoato de etilo, 3-propilbenzoato de propilo, 3-propilbenzoato de butilo, 4-propilbenzoato de metilo, 4-propilbenzoato de etilo, 4-propilbenzoato de propilo, 4-propilbenzoato de butilo, 3-metoxibenzoato de metilo, 3-metoxibenzoato de etilo, 3-metoxibenzoato de propilo, 3-metoxibenzoato de butilo, 4-metoxibenzoato de metilo, 4-metoxibenzoato de etilo, 4-metoxibenzoato de propilo, 4-metoxibenzoato de butilo, 3-etoxibenzoato de metilo, 3-etoxibenzoato de etilo, 3-etoxibenzoato de propilo, 3-etoxibenzoato de butilo, 4-etoxibenzoato de metilo, 4-etoxibenzoato de etilo, 4-etoxibenzoato de propilo, 4-etoxibenzoato de butilo, 3-propoxibenzoato de metilo, 3-propoxibenzoato de etilo, 3-propoxibenzoato de propilo, 3-propoxibenzoato de butilo, 4-propoxibenzoato de metilo, 4-propoxibenzoato de etilo, 4-propoxibenzoato de propilo, 4-propoxibenzoato de butilo, 3-clorobenzoato de metilo, 3-clorobenzoato de etilo, 3-clorobenzoato de propilo, 3-clorobenzoato de butilo, 4-clorobenzoato de metilo, 4-clorobenzoato de etilo, 4-clorobenzoato de propilo, 4-clorobenzoato de butilo, 3-bromobenzoato de metilo, 3-bromobenzoato de etilo, 3-bromobenzoato de propilo, 3-bromobenzoato de butilo, 4-bromobenzoato de metilo, 4-bromobenzoato de etilo, 4-bromobenzoato de propilo y 4-bromobenzoato de butilo. (Benzoato)

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

El compuesto de organosilicio se usa en el sistema de catalizador en una cantidad tal que una razón molar del compuesto de organoaluminio con respecto al compuesto de organosilicio es de 2 a 90. En otra realización, la razón molar del compuesto de organoaluminio con respecto al compuesto de organosilicio es de 5 a 70. En aún otra realización, la razón molar del compuesto de organoaluminio con respecto al compuesto de organosilicio es de 7 a 35.

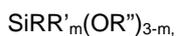
En una realización, el compuesto de organosilicio está representado por la fórmula química:



en la que cada R y R' representan independientemente un grupo hidrocarbonado y n es 0 ≤ n < 4.

Los ejemplos de compuestos de organosilicio incluyen trimetilmetoxisilano, trimetiletoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butilmetildietoxisilano, t-amilmetildietoxisilano, dicitopentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, fenilmetildimetoxisilano, difenildietoxisilano, bis-o-tolidimetoxisilano, bis-m-tolidimetoxisilano, bis-p-tolidimetoxisilano, bis-p-tolidietoxisilano, bisetilfenildimetoxisilano, dicitohexildimetoxisilano, 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.

En otra realización, el compuesto de organosilicio está representado por la fórmula química:



en la que $0 \leq m < 3$, tal como $0 \leq m \leq 2$; R representa un hidrocarburo cíclico o grupo hidrocarbonado cíclico sustituido; y R' y R'', idénticos o diferentes, representan un hidrocarburo.

5 Los ejemplos 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-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; 2,2-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; butilciclohexilos terciarios; dimetilciclohexilos; y trimetilciclohexilos.

Ejemplos de R' y R'' son grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilenarilo y arilenalquilo que tienen 3 o más átomos de carbono. Además, R y R' pueden estar unidos en puente mediante un grupo alqueno, etc. Ejemplos generales de tales compuestos de organosilicio son aquellos en los que R es un 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 de tales compuestos de organosilicio incluyen trialcóxidos tales como ciclopropiltrimetoxisilano, ciclobutiltrimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, 2-metilciclopentiltrimetoxisilano, 2,3-dimetilciclopentiltrimetoxisilano, 2,5-dimetilciclopentiltrimetoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, 25 ciclopentiltrimetoxisilano, 3-ciclopentiltrimetoxisilano, 2,4-ciclopentadieniltrimetoxisilano, indeniltrimetoxisilano y fluoreniltrimetoxisilano; dialcoxidos tales como diciclopentildimetoxisilano, bis(2-metilciclopentil)dimetoxisilano, bis(3-terc-butilciclopentil)dimetoxisilano, bis(2,3-dimetilciclopentil)dimetoxisilano, bis(2,5-dimetilciclopentil)dimetoxisilano, diciclopentildietoxisilano, diciclobutildietoxisilano, ciclopropilciclobutildietoxisilano, diciclopentendimetoxisilano, 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, 30 ciclopentilciclopentendimetoxisilano, ciclopentilciclopentadienildimetoxisilano, diindenildimetoxisilano, bis(1,3-dimetil-2-indenil)dimetoxisilano, ciclopentadienilindenildimetoxisilano, difluorenildimetoxisilano, ciclopentilfluorenildimetoxisilano y indenilfluorenildimetoxisilano; monoalcóxidos tales como triciclopentilmetoxisilano, triciclopentenilmetoxisilano, triciclopentadienilmetoxisilano, triciclopentiletoxisilano, 35 diciclopentilmetilmetoxisilano, diciclopentiletilmetoxisilano, diciclopentilmetiletoxisilano, ciclopentildimetilmetoxisilano, ciclopentildietilmetoxisilano, ciclopentildimetiletoxisilano, bis(2,5-dimetilciclopentil)ciclopentilmetoxisilano, diciclopentilciclopentenilmetoxisilano, diciclopentilciclopentenadienilmetoxisilano y diindenilciclopentilmetoxisilano; y etilenbis-ciclopentildimetoxisilano.

Se realiza la polimerización de olefinas según la presente invención en presencia de un sistema de catalizador descrito anteriormente. Generalmente, 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 a cabo una polimerización preliminar descrita a continuación antes de la polimerización principal. En otra realización, se lleva a cabo polimerización sin una polimerización preliminar. En aún otra realización, se lleva a cabo la formación de copolímero usando al menos dos zonas de polimerización.

45 En la polimerización preliminar, el componente de catalizador sólido se emplea normalmente 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 el compuesto de organosilicio (compuestos donadores de electrones externos). La concentración del sistema de catalizador usado en la polimerización preliminar puede ser mucho más alta que en el sistema de reacción de la polimerización principal.

50 En una polimerización preliminar, la concentración del componente de catalizador sólido en la polimerización preliminar es normalmente de 0,01 a 200 milimoles, preferiblemente de 0,05 a 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.

55 Los ejemplos de 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.

5 La olefina usada en la polimerización preliminar puede ser la misma que, o diferente de, una olefina usada en la polimerización principal.

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 -20°C a 100°C. En otra realización, la temperatura es de -10°C a 80°C. En aún otra realización, la temperatura es de 0°C a 40°C.

10 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°C, de al menos 0,2 dl/g, y preferiblemente de 0,5 a 10 dl/g.

15 En una realización, la polimerización preliminar se realiza de manera deseable de manera que se formen de 0,1 g a 1.000 g de un polímero por gramo del componente de catalizador sólido del sistema de catalizador. En otra realización, la polimerización preliminar se realiza de manera deseable de manera que se formen de 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 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.

20 Tras la polimerización preliminar, o sin realizar ninguna polimerización preliminar, se lleva a cabo la polimerización principal de una olefina en presencia de un presente sistema de catalizador de polimerización de olefinas formado a partir del componente de catalizador sólido, el compuesto de organoaluminio y el compuesto donador de electrones externos.

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, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 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, pueden usarse alfa-olefinas individualmente o en cualquier combinación.

30 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.

35 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 copolímero de propileno, el polvo de copolímero resultante o el copolímero se vuelve fácil de manejar.

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

45 La polimerización principal de una olefina se realiza en la fase gaseosa o líquida. En una realización, la polimerización principal emplea un sistema de catalizador que contiene el componente de catalizador sólido en una cantidad de 0,001 a 0,75 milimoles calculado como átomos 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 donador de electrones externo en una cantidad de 0,001 a 10 moles por mol de átomos de titanio en el componente de catalizador sólido. En otra realización, la polimerización principal emplea un sistema de catalizador que contiene el componente de catalizador sólido en una cantidad de 0,005 a 0,5 milimoles calculado como átomos de Ti por litro del volumen de la

5 zona de polimerización, y el compuesto de organoaluminio en una cantidad de 5 a 500 moles y el donador de electrones externo en una cantidad de 0,01 a 2 moles por mol de átomos de titanio en el componente de catalizador sólido. En aún otra realización, la polimerización principal emplea un sistema de catalizador que contiene el donador de electrones externo en una cantidad de 0,005 a 1 moles por mol de átomos de titanio en el componente de catalizador sólido. Cuando el compuesto de organoaluminio y el donador de electrones externo se usan parcialmente en la polimerización preliminar, se usa el sistema de catalizador sometido a la polimerización preliminar 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 polimerización preliminar.

10 El uso de hidrógeno durante 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, se aumentan el índice de estereorregularidad del polímero resultante y la actividad del sistema de catalizador según los métodos de la presente invención.

15 En una realización, la temperatura de polimerización es de 20°C a 200°C. En otra realización, la temperatura de polimerización es de 50°C a 180°C. En una realización, la presión de polimerización es normalmente de desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente 100 kg/cm². En otra realización, la presión de polimerización es normalmente de 2 kg/cm² a 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.

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

25 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.

30 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 amplia distribución de peso molecular. En un copolímero de impacto puede obtenerse fluidez excelente, resistencia a temperatura baja y un equilibrio deseado entre rigidez y elasticidad.

En una realización, se copolimerizan propileno y una alfa-olefina que tiene de 2 ó 4 a 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 copolímero de impacto.

35 La alfa-olefina que tiene 2 átomos de carbono es etileno, y ejemplos de las alfa-olefinas que tienen de aproximadamente 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.

40 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.

45 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 del 50 al 95% en peso. En otra realización, la cantidad de los monómeros polimerizados en la primera fase es del 60 al 90% en peso. En la presente invención, esta polimerización de primera fase puede llevarse a cabo, según se requiera, en dos o más fases en condiciones de polimerización iguales o diferentes.

50 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 10/90 a 90/10. 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(s) otra(s) alfa-olefina(s) es de 20/80 a 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 30/70 a 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 anteriormente. Este copolímero de propileno contiene normalmente del 7 al 50% en moles de unidades derivadas de la alfa-olefina que tiene de 2 ó 4 a 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 de 2 ó 4 a 20 átomos de carbono. En otra realización, el copolímero de bloque de propileno contiene del 10 al 50% en moles de unidades derivadas de la alfa-olefina que tiene 2 ó 4-20 átomos de carbono.

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

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

Los catalizadores/métodos de la presente invención pueden conducir en algunos casos a la producción de poli-alfa-olefinas que tienen componentes solubles en xileno (XS) de desde el 0,5% hasta el 5%. En otra realización, se producen poli-alfa-olefinas que tienen componentes solubles en xileno (XS) de desde el 1,5% hasta el 5% según la presente invención. Normalmente, la poli-alfa-olefina tiene un XS del 2% al 4%. 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 o CE (medida como kilogramo de polímero producido por gramo de catalizador) del sistema de catalizador de la presente invención es de al menos aproximadamente 30. En otra realización, la eficacia de catalizador del sistema de catalizador de la presente invención es de al menos aproximadamente 60.

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 300 en dg/min. El MFI se mide según la norma ASTM D1238. En otra realización, se producen poli-alfa-olefinas que tienen un MFI de desde 0,5 hasta 50 según la presente invención. En una realización, un producto de caucho de polipropileno-etileno-propileno de impacto tiene un MFI de desde 0,75 hasta 20. En otra realización, un producto de caucho de polipropileno-etileno-propileno de impacto tiene un MFI de desde 0,80 hasta 10. En algunos casos, un MFI relativamente alto indica que puede obtenerse una eficacia de catalizador relativamente alta.

Los catalizadores/métodos de la 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.

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 aproximadamente 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 amplia. En una realización, la Mw/Mn (PI) de un polímero de polipropileno obtenido con el sistema de catalizador es desde 4 hasta 6. En otra realización, la Mw/Mn de un polímero de polipropileno obtenido con el sistema de catalizador es desde 5 hasta 6.

La presente invención puede conducir a la producción de un copolímero de bloque de propileno y copolímeros de impacto incluyendo copolímeros de impacto basados en polipropileno que tienen uno o más de excelente fluidez del fundido, equilibrio deseable de capacidad de moldeo 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 amplia 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.

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 y moldeo.

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 diferentes pesos moleculares y/o composiciones 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.

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.

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 un reactor de circulación multizona se acopla con un reactor 48 de fase gaseosa o de lecho fluidizado aguas abajo que contiene 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 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, moldeo, y similares. Al menos uno del primer reactor 44 y el segundo reactor 48 contiene sistemas de catalizador según la innovación.

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 (por ejemplo, temperatura, tiempo de reacción, pH) de las reacciones tal como 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 °C y la presión es o está próxima a la presión atmosférica.

La síntesis de catalizadores y los procedimientos de prueba así como los datos de rendimiento del catalizador, se proporcionan en los siguientes ejemplos. En los siguientes ejemplos, los valores de índice de polidispersidad (PI) medidos en un instrumento reómetro indican la anchura de la distribución de peso molecular proporcionada por un sistema de catalizador que utiliza tanto un donador interno A como un donador interno B.

5 Ejemplo 1

Se añadió 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 en un reactor Buchi de 250 ml bajo N_2 . Se calentó la mezcla durante dos horas mientras se agitaba a 400 rpm a 60°C. Entonces se enfrió la mezcla de reacción hasta -30°C, y se añadieron 37,75 ml de $TiCl_4$, lentamente 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 elevó la temperatura desde -26°C hasta 0°C en una hora, luego de 0°C a 85°C en una hora.

Se mantuvo la mezcla a 85°C durante 30 minutos, se añadieron entonces 0,4 g de dibenzoato de 1,8-naftilo (adición de aguas madre). Se agitó la mezcla a 85°C durante una hora, después se filtró. Se resuspendieron los sólidos en 38 ml de tolueno y se añadieron 0,15 g de 1-(9-(metoximetil)-9H-fluoren-9-il)-propan-1-ona al reactor (adición de tolueno). Se agitó la mezcla durante una hora a 85°C y 200 rpm. Tras la filtración y dos lavados con 65 ml de tolueno, se dejó la mezcla durante la noche en tolueno bajo N_2 .

Tras la eliminación por filtración del tolueno, se añadieron 66,25 ml de $TiCl_4$ al 10% en volumen en tolueno, luego se calentó hasta y se mantuvo a 95°C con agitación a 400 durante una hora (1ª adición de activación). Se filtraron los sólidos, luego se resuspendieron en 66,25 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 los sólidos (2ª activación). Se lavó el catalizador final cuatro veces con 65 ml de hexano, luego se descargó del reactor en hexano.

Se realizó la polimerización de propileno en un autoclave de 3,4 litros. Se purgó el autoclave a 100°C bajo nitrógeno durante una hora. A temperatura ambiente, se añadieron 1,5 ml de trietilaluminio al 25% en peso en hexano como eliminador de oxígeno en heptanos en el autoclave. Entonces, se añadieron 1,0 ml de disolución de ciclohexilmetildimetoxisilano 0,0768 M, seguido por 1 ml de suspensión de catalizador al 1% en peso en el autoclave. Se presurizó el autoclave con H_2 como agente de transferencia de cadena hasta 3,5 psig, entonces se cargó con 1500 ml de propileno. Se calentó el autoclave hasta, entonces se mantuvo a 70°C durante una hora. Al final de la retención, se ventiló el autoclave y se recuperó el polímero.

Rendimiento: 703 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 70,3 kg/g. Componentes solubles en xileno (XS): 3,2%. MFI: 0,8 dg/min, índice de polidispersidad: 4,90.

Ejemplo 2

Se sintetizó el catalizador en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque se repitió la 2ª activación una vez más.

La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 1. Rendimiento: 692 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 69,2 kg/g. Componentes solubles en xileno: 3,11%. MFI: 1,1 dg/min, índice de polidispersidad: 5,05.

Ejemplo 3

Se sintetizó el catalizador en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 0,5 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la adición de aguas madre y se añadieron 0,20 g de 1-(9-(metoximetil)-9H-fluoren-9-il)-propan-1-ona en la adición de tolueno.

La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 1. Rendimiento: 652 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 65,2 kg/g. Componentes solubles en xileno: 3,17%. MFI: 0,9 dg/min, índice de polidispersidad: 4,94.

Ejemplo 4

Se sintetizó el catalizador en las mismas condiciones que en el ejemplo 3, excepto porque se repitió la 2ª activación una vez más.

La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 1. Rendimiento: 688 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 68,8 kg/g. Componentes solubles en xileno: 3,07%. MFI: 0,9 dg/min, índice de polidispersidad: 4,83.

Ejemplo 5

Se sintetizó el catalizador 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 adición de aguas madre y se añadieron 0,40 g de 1-(9-(metoximetil)-9H-fluoren-9-il)-propan-1-ona en la adición de tolueno.

5 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 1. Rendimiento: 601 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 60,1 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,87%. MFI: 0,9 dg/min, índice de polidispersidad: 5,15.

Ejemplo 6

Se sintetizó el catalizador en las mismas condiciones que en el ejemplo 5, excepto porque se repitió la 2ª activación una vez más.

10 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 1. Rendimiento: 597 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 59,7 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,81%. MFI: 0,9 dg/min, índice de polidispersidad: 5,17.

Ejemplo 7

Se sintetizó el catalizador en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 0,40 g de 1-(9-(metoximetil)-9H-fluoren-9-il)-8-metilnonan-1-ona en la adición de tolueno.

15 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 1. Rendimiento: 611 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 61,1 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,84%. MFI: 1,6 dg/min, índice de polidispersidad: 4,83.

Ejemplo 8

Se sintetizó el catalizador en las mismas condiciones que en el ejemplo 7, excepto porque se repitió la 2ª activación una vez más.

20 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 1. Rendimiento: 621 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 62,1 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,64%. MFI: 2,0 dg/min, índice de polidispersidad: 4,67.

Ejemplo 9

Se sintetizó el catalizador en las mismas condiciones que en el ejemplo 3, excepto porque se añadieron 0,50 g de 1-(9-(metoximetil)-9H-fluoren-9-il)-8-metilnonan-1-ona en la adición de tolueno.

25 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 1. Rendimiento: 615 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 61,5 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,74%. MFI: 3,4 dg/min, índice de polidispersidad: 4,75.

Ejemplo 10

Se sintetizó el catalizador en las mismas condiciones que en el ejemplo 9, excepto porque se repitió la 2ª activación una vez más.

30 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 1. Rendimiento: 631 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 63,1 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,59%. MFI: 1,4 dg/min, índice de polidispersidad: 4,60.

Ejemplo 11

Se sintetizó el catalizador en las mismas condiciones que en el ejemplo 10, excepto porque se añadieron 0,5 g de dibenzoato de 1,8-naftilo en la adición de aguas madre y se añadieron 0,5 g de 1-((9-(metoximetil)-9H-fluoren-9-il)hexan-1-ona en la adición de tolueno.

35 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 1,0 ml de disolución en hexano 0,0768 M de diisobutildimetoxisilano y H₂ a 1,9 psig. Rendimiento: 609 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 60,9 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,60%. MFI: 0,5 dg/min, índice de polidispersidad: 4,49.

Ejemplo 12

40 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 11, excepto porque se añadió H₂ a 11,0 psig. Rendimiento: 669 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 66,9 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,76%. MFI: 0,8 dg/min, índice de polidispersidad: 4,85.

Ejemplo 13

La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 11, excepto porque se añadió H₂ a 19,8 psig. Rendimiento: 694 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 69,4 kg/g. Componentes solubles en xileno: 3,36%. MFI: 2,0 dg/min, índice de polidispersidad: 5,25.

5 **Ejemplo 14**

La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 11, excepto porque se añadió H₂ a 44,0 psig. Rendimiento: 750 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 75,0 kg/g. Componentes solubles en xileno: 3,72%. MFI: 20,8 g/min, índice de polidispersidad: 5,62.

Ejemplo 15

10 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 11, excepto porque se añadió 1,0 ml de disolución en hexano 0,0768 M de ciclohexilmetildimetoxisilano. Rendimiento: 561 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 56,1 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,54%. MFI: 1,2 dg/min, índice de polidispersidad: 4,54.

Ejemplo 16

15 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 15, excepto porque se añadió H₂ a 11,0 psig. Rendimiento: 567 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 56,7 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,66%. MFI: 2,3 dg/min, índice de polidispersidad: 4,85.

Ejemplo 17

20 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 15, excepto porque se añadió H₂ a 19,8 psig. Rendimiento: 694 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 69,4 kg/g. Componentes solubles en xileno: 3,36%. MFI: 2,0 dg/min, índice de polidispersidad: 5,25.

Ejemplo 18

La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 15, excepto porque se añadió H₂ a 44,0 psig. Rendimiento: 709 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 70,9 kg/g. Componentes solubles en xileno: 3,03%. MFI: 27,6 g/min, índice de polidispersidad: 5,65.

25 **Ejemplo 19**

La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 11, excepto porque se añadió 1,0 ml de disolución en hexano 0,0768 M de dicitlopentildimetoxisilano. Rendimiento: 599 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 59,9 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,17%. MFI: 0,7 dg/min, índice de polidispersidad: 4,49.

Ejemplo 20

30 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 19, excepto porque se añadió H₂ a 11,0 psig. Rendimiento: 631 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 63,1 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,39%. MFI: 1,6 dg/min, índice de polidispersidad: 5,20.

Ejemplo 21

35 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 19, excepto porque se añadió H₂ a 19,8 psig. Rendimiento: 709 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 70,9 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,44%. MFI: 3,0 dg/min, índice de polidispersidad: 5,25.

Ejemplo 22

40 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 19, excepto porque se añadió H₂ a 44,0 psig. Rendimiento: 714 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 71,4 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,76%. MFI: 19,6 g/min, índice de polidispersidad: 5,66.

Ejemplo 23

La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 11, excepto porque se añadió 1,0 ml de disolución en hexano 0,0768 M de diisopropildimetoxisilano. Rendimiento: 613 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 61,3 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,42%. MFI: 0,9 dg/min, índice de polidispersidad: 4,71.

Ejemplo 24

- 5 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 23, excepto porque se añadió H₂ a 11,0 psig. Rendimiento: 619 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 61,9 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,84%. MFI: 2,3 dg/min, índice de polidispersidad: 5,09.

Ejemplo 25

- 10 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 23, excepto porque se añadió H₂ a 19,8 psig. Rendimiento: 720 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 72,0 kg/g. Componentes solubles en xileno: 3,02%. MFI: 5,7 dg/min, índice de polidispersidad: 5,32.

Ejemplo 26

- 15 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 23, excepto porque se añadió H₂ a 44,0 psig. Rendimiento: 756 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 75,6 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,89%. MFI: 29,3 g/min, índice de polidispersidad: 5,75.

Ejemplo 27

La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 11, excepto porque se añadió 1,0 ml de disolución en hexano 0,0768 M de dietilaminotrietoxisilano. Rendimiento: 549 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 54,9 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,69%. MFI: 0,6 dg/min, índice de polidispersidad: 4,70.

20 **Ejemplo 28**

La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 27, excepto porque se añadió H₂ a 11,0 psig. Rendimiento: 620 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 62,0 kg/g. Componentes solubles en xileno: 2,77%. MFI: 2,0 dg/min, índice de polidispersidad: 5,04.

Ejemplo 29

- 25 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 27, excepto porque se añadió H₂ a 19,8 psig. Rendimiento: 640 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 64,0 kg/g. Componentes solubles en xileno: 3,12%. MFI: 4,1 dg/min, índice de polidispersidad: 5,38.

Ejemplo 30

- 30 La polimerización de propileno fue la misma que en el ejemplo 27, excepto porque se añadió H₂ a 44,0 psig. Rendimiento: 732 g de polipropileno. Actividad del catalizador: 73,2 kg/g. Componentes solubles en xileno: 3,58%. MFI: 75,3 g/min.

REIVINDICACIONES

1. Sistema de catalizador para su uso en una polimerización de una olefina que comprende:

(a) un componente de catalizador sólido que comprende:

(i) un haluro de titanio;

5 (ii) un haluro de magnesio;

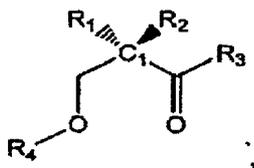
(iii) un primer compuesto donador de electrones interno que comprende al menos un grupo éter y al menos un grupo cetona; y

(iv) un segundo compuesto donador de electrones que tiene una estructura de diéster 1,8-naftílico;

(b) un compuesto de organoaluminio; y

10 (c) un compuesto donador de electrones externo.

2. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el primer donador de electrones interno tiene una estructura:



en la que R₁, R₂, R₃ y R₄, independientemente, representan un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido.

15 3. Sistema de catalizador según la reivindicación 2, en el que R₁, C₁ y R₂ se toman juntos para formar un anillo hidrocarbonado de 5 ó 6 miembros o una estructura de fluorenilo, o

en el que R₃ es alquilo C₁-C₁₂ o alquilfenilo C₄-C₈ lineal o ramificado; y O-R₄ es alcoxilo C₁-C₆, o

en el que R₁-C₁-R₂ se toman juntos para formar fluoreno, ciclopentano, ciclopentadieno, ciclohexano, ciclohexadieno o un grupo alquilo C₅-C₁₅ lineal o ramificado.

20 4. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el primer donador de electrones interno se selecciona del grupo que consiste en 9-(alquilcarbonil)-9-alcoximetilfluoreno tal como 9-(metilcarbonil)-9-metoximetilfluoreno, 9-

(metilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(metilcarbonil)-9-propoximetilfluoreno, 9-(metilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno,

9-(metilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno, 9-(etilcarbonil)-9-metoximetilfluoreno, 9-(etilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-

(etilcarbonil)-9-propoximetilfluoreno, 9-(etilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno, 9-(etilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno, 9-

25 (propilcarbonil)-9-metoximetilfluoreno, 9-(propilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(propilcarbonil)-9-

propoximetilfluoreno, 9-(propilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno, 9-(propilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno, 9-

(butilcarbonil)-9-metoximetilfluoreno, 9-(butilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(butilcarbonil)-9-propoximetilfluoreno, 9-

(butilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno, 9-(butilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno, 9-(isobutilcarbonil)-9-

metoximetilfluoreno, 9-(isobutilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(isobutilcarbonil)-9-propoximetilfluoreno, 9-

30 (isobutilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno, 9-(isobutilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno, 9-(pentilcarbonil)-9-

metoximetilfluoreno, 9-(pentilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(pentilcarbonil)-9-propoximetilfluoreno, 9-

(pentilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno, 9-(pentilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno, 9-(hexilcarbonil)-9-

metoximetilfluoreno, 9-(hexilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(hexilcarbonil)-9-propoximetilfluoreno, 9-(hexilcarbonil)-

9-butoximetilfluoreno, 9-(hexilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno, 9-(octilcarbonil)-9-metoximetilfluoreno, 9-

35 (octilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(octilcarbonil)-9-propoximetilfluoreno, 9-(octilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno, 9-

(octilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno; 9-(i-octilcarbonil)-9-metoximetilfluoreno, 9-(i-octilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno,

9-(i-octilcarbonil)-9-propoximetilfluoreno, 9-(i-octilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno, 9-(i-octilcarbonil)-9-

pentoximetilfluoreno, 9-(nonilcarbonil)-9-metoximetilfluoreno, 9-(nonilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(nonilcarbonil)-

9-propoximetilfluoreno, 9-(nonilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno, 9-(nonilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno; 9-(i-

40 nonilcarbonil)-9-metoximetilfluoreno, 9-(i-nonilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(i-nonilcarbonil)-9-propoximetilfluoreno,

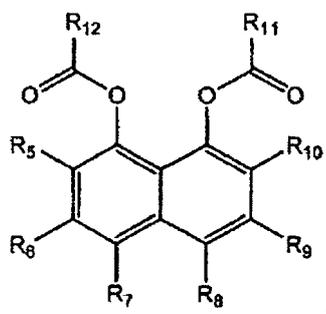
9-(i-nonilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno, 9-(i-nonilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno, 9-(2-etil-hexilcarbonil)-9-

metoximetilfluoreno, 9-(2-etil-hexilcarbonil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(2-etil-hexilcarbonil)-9-propoximetilfluoreno, 9-(2-

etil-hexilcarbonil)-9-butoximetilfluoreno, 9-(2-etil-hexilcarbonil)-9-pentoximetilfluoreno, 9-(fenilcetona)-9-

ciclohexadieno, 1-(propilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-propilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(butilcarbonil)-1-metoximetilciclohexilo, 1-(i-butilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(pencilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-pencilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(neopencilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(hexilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(2-etilhexilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(octilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-octilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-nonilcarbonil)-1-metoximetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(etilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(propilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-propilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(butilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-butilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(pencilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-pencilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(neopencilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(hexilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(2-etilhexilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(octilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-octilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-nonilcarbonil)-1-metoximetil-2-metil-2,5-ciclohexadieno, 1-(etilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(propilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-propilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(butilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-butilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(pencilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-pencilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(neopencilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(hexilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(2-etilhexilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(octilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-octilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 1-(i-nonilcarbonil)-1-metoximetil-2,6-dimetil-2,5-ciclohexadieno, 2,5-dimetil-3-etilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-propilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-i-propilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-i-butilcarbonil-1-metoximetilciclohexilo, 4-isopropil-4-(metoximetil)-7-metiloctan-3-ona, 5-isopropil-5-(metoximetil)-2,8-dimetilnonan-4-ona, 5-isopropil-5-(metoximetil)-8-metilnonan-4-ona, 6-isopropil-6-(metoximetil)-9-metildecán-5-ona, 5-isopropil-5-(metoximetil)-2-metilundecan-6-ona, 5-isopropil-5-(metoximetil)-2-metildodecan-6-ona, 5-isopropil-5-(metoximetil)-2-metiltridecan-6-ona, 4-isopentil-4-(metoximetil)-7-metiloctan-3-ona, 5-isopentil-5-(metoximetil)-8-metilnonan-4-ona, 6-isopentil-6-(metoximetil)-9-metildecán-5-ona, 5-isopentil-5-(metoximetil)-2-metilundecan-6-ona, 5-isopentil-5-(metoximetil)-2-metildodecan-6-ona, 5-isopentil-5-(metoximetil)-2-metiltridecan-5-ona, 4-isobutil-4-(metoximetil)-6-metilheptan-3-ona, 5-isobutil-5-(metoximetil)-7-metiloctan-4-ona, 4-isobutil-4-(metoximetil)-2-metilnonan-5-ona, 4-isobutil-4-(metoximetil)-2-metildecán-5-ona y 4-isobutil-4-(metoximetil)-2-metilundecan-5-ona, y mezclas de los mismos.

5. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el segundo donador de electrones interno tiene una estructura:



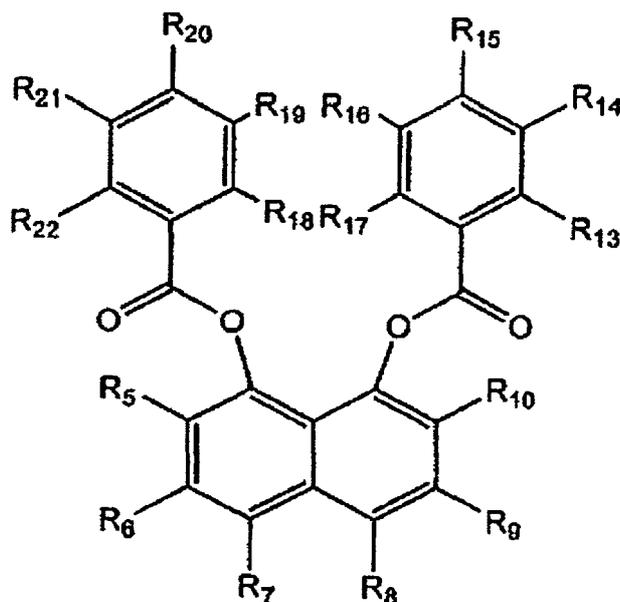
35 en la que R₅ a R₁₀, independientemente, son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, cicloalquilo C₆-C₁₀, fenilo, (alquilen C₁-C₃)-arilo, arilen-alquilo C₁-C₆; y R₁₁ y R₁₂, independientemente, son alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₅-C₁₀, cicloalqueno C₅-C₁₀, cicloalcadieno C₅-C₁₀, fenilo, (alquilen C₁-C₃)-arilo, o arilen-alquilo C₁-C₆.

40 6. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el segundo donador de electrones interno se selecciona del grupo que consiste en un derivado de dicalcanocarboxilato de naftalen-1,8-diilo, un derivado de dicalquenocarboxilato de naftalen-1,8-diilo, un derivado de benzoato de 8-(cicalcanocarboxilato)naftalen-1,8-diilo, un derivado de benzoato de 8-(cicalquenocarboxilato)naftalen-1,8-diilo, un derivado de diarilato de 1,8-naftilo, y mezclas de los mismos.

45 7. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el segundo donador de electrones interno se selecciona del grupo que consiste en dicalhexanocarboxilato de naftalen-1,8-diilo, di-2-metilcicalhexanocarboxilato de naftalen-1,8-diilo, di-3-metilcicalhexanocarboxilato de naftalen-1,8-diilo y di-4-metilcicalhexanocarboxilato de naftalen-1,8-diilo, dicalhex-1-enocarboxilato de naftalen-1,8-diilo, dicalhex-2-enocarboxilato de naftalen-1,8-diilo, dicalhex-3-enocarboxilato de naftalen-1,8-diilo, benzoato de 8-(cicalhexanocarboxilato)naftalen-1-ilo, benzoato de 8-(2-metilcicalhexanocarboxilato)naftalen-1-ilo, benzoato de 8-(3-metilcicalhexanocarboxilato)naftalen-1-ilo, benzoato de 8-(4-metilcicalhexanocarboxilato)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(2-metilcicalhexanocarboxilato)naftalen-1-ilo, 2-

metilbenzoato de 8-(3-metilciclohexancarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohexancarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(2-metilciclohexancarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(3-metilciclohexancarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohexancarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(2-metilciclohexancarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(3-metilciclohexancarboxiloxi)naftalen-1-ilo y 4-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohexancarboxiloxi)naftalen-1-ilo, metilbenzoato de 8-(ciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, metilbenzoato de 8-(ciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, metilbenzoato de 8-(ciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(ciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(ciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(ciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(ciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(ciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(ciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(ciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(ciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(ciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, benzoato de 8-(2-metilciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, benzoato de 8-(2-metilciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, benzoato de 8-(2-metilciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(2-metilciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(2-metilciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(2-metilciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(2-metilciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(2-metilciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(2-metilciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(2-metilciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(2-metilciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(2-metilciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, lbenzoato de 8-(3-metilciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, lbenzoato de 8-(3-metilciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, lbenzoato de 8-(3-metilciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(3-metilciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(3-metilciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(3-metilciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(3-metilciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(3-metilciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(3-metilciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(3-metilciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(3-metilciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(3-metilciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, benzoato de 8-(4-metilciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, benzoato de 8-(4-metilciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, benzoato de 8-(4-metilciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 2-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 3-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-1-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-2-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, 4-metilbenzoato de 8-(4-metilciclohex-3-encarboxiloxi)naftalen-1-ilo, y mezclas de los mismos.

8. Sistema de catalizador según la reivindicación 5, en el que el segundo donador de electrones interno tiene una estructura:



en la que R₁₃ a R₂₂, independientemente, son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, cicloalquilo C₅-C₁₀, alcoxilo C₁-C₆ lineal o ramificado, arilo, arilalquilo C₇-C₁₀, (alquilen C₁-C₆)-arilo o arilen-alquilo C₁-C₆.

9. Sistema de catalizador según la reivindicación 8, en el que el segundo donador de electrones interno se

selecciona del grupo que consiste en un di(alquilbenzoato) de 1,8-naftilo, un di(dialquilbenzoato) de 1,8-naftilo, un di(trialquilbenzoato) de 1,8-naftilo, un di(arilbenzoato) de 1,8-naftilo, un di(halobenzoato) de 1,8-naftilo, un di(dihalobenzoato) de 1,8-naftilo, un di(alquilhalobenzoato) de 1,8-naftilo, y mezclas de los mismos, o

5 en el que el segundo donador de electrones interno se selecciona 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-butylbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-isobutilbenzoato 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; 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; y mezclas de los mismos.

10 10. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el componente de catalizador sólido comprende además uno o más compuestos donadores de electrones internos adicionales.

11. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el primer compuesto donador de electrones interno y el segundo compuesto donador de electrones interno se soportan sobre una red cristalina de haluro de magnesio.

20 12. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el haluro de titanio es $TiCl_4$ o $TiCl_3$, o en el que el haluro de titanio tiene una fórmula general $TiX_n(OR)_{4-n}$, en la que R es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es un halógeno y n es de desde 1 hasta 4.

13. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el compuesto donador de electrones externo comprende un benzoato de alquilo, un compuesto de organosilicio, o ambos.

25 14. Sistema de catalizador según la reivindicación 1, en el que el compuesto de organoaluminio es un compuesto de alquilaluminio, y en el que preferiblemente el compuesto de organoaluminio es un compuesto de trialquilaluminio, y en el que más preferiblemente el compuesto de trialquilaluminio se selecciona del grupo que consiste en trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-octilaluminio, y mezclas de los mismos.

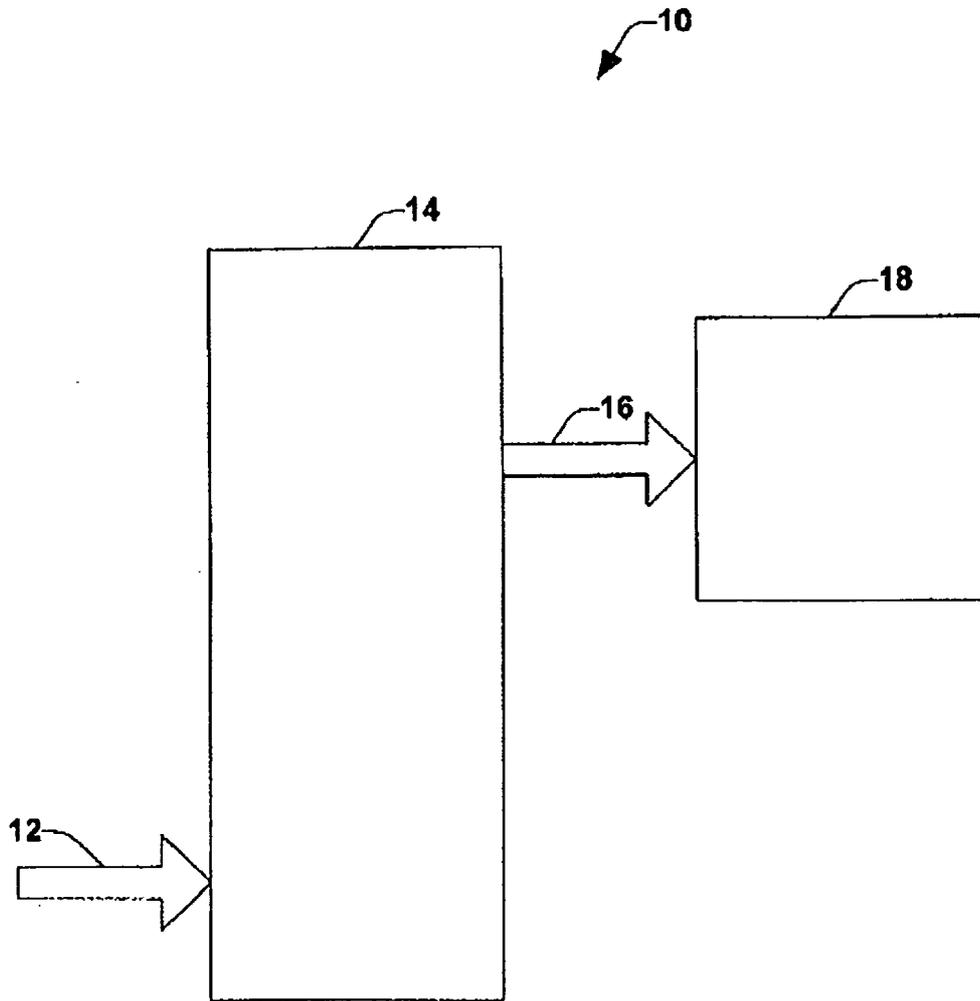


FIG. 1

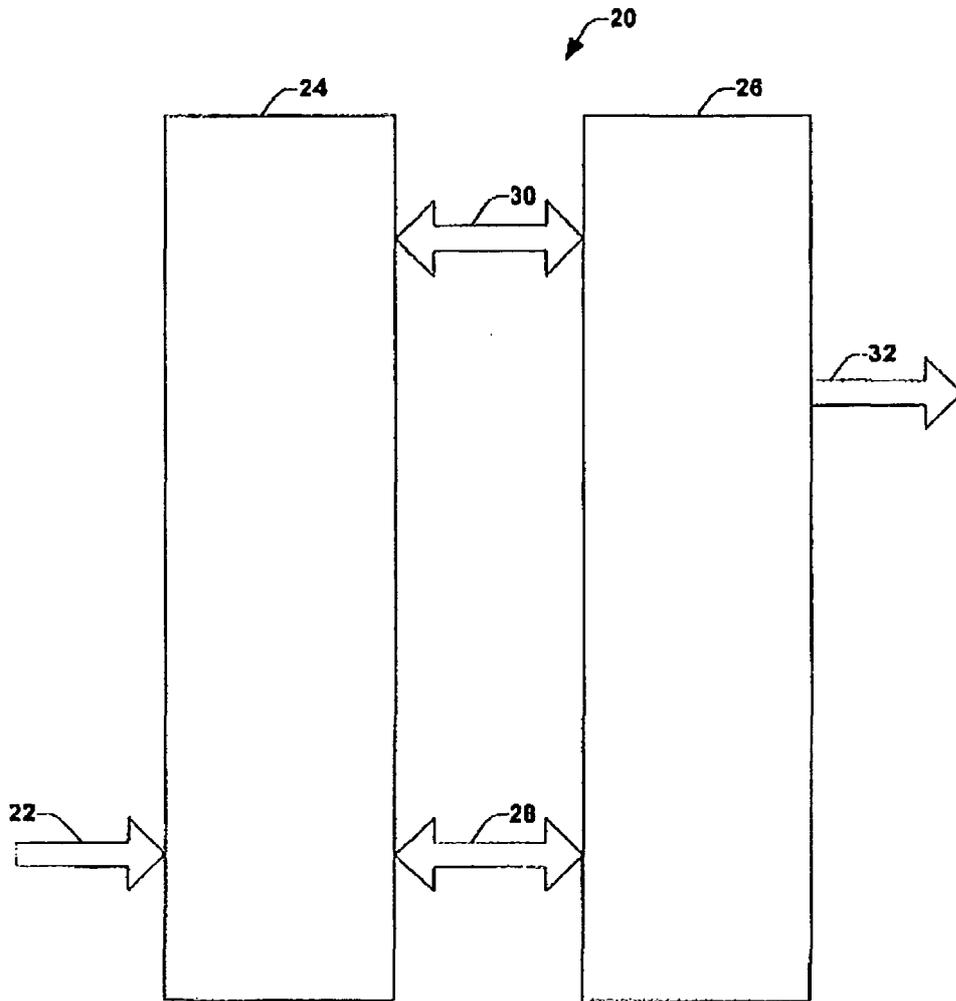


FIG. 2

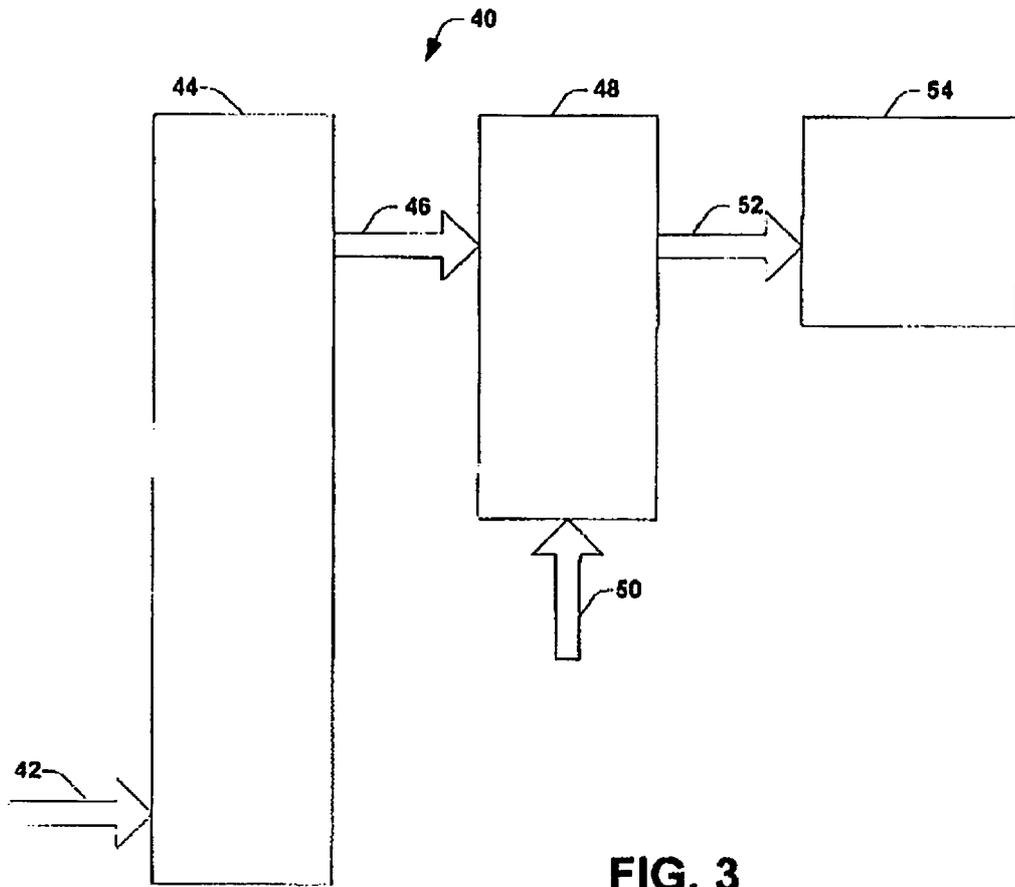


FIG. 3