

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 105**

51 Int. Cl.:

B01J 27/138 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2012 PCT/US2012/035507**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2012 WO12149360**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 12776274 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2701843**

54 Título: **Proceso de emulsión para catalizadores grandes mejorados de polipropileno esférico**

30 Prioridad:

29.04.2011 US 201113097210

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

27.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SPENCER, MICHAEL DONALD y
O'REILLY, NEIL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 661 105 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de emulsión para catalizadores grandes mejorados de polipropileno esférico

Campo técnico

5 Se describen sistemas catalizadores de polimerización de olefinas y métodos para preparar los sistemas catalíticos y polímeros y copolímeros olefínicos que usan los sistemas catalíticos.

Antecedentes

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

10 Existen numerosos catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta. Los catalizadores tienen diferentes características y/o conducen a la producción de poliolefinas que tienen propiedades diversas. Por ejemplo, ciertos catalizadores tienen alta actividad mientras que otros catalizadores tienen baja actividad. Además, las poliolefinas preparadas con el uso de catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta varían en isotacticidad, distribución del peso molecular, resistencia al impacto, fluidez en estado fundido, rigidez, capacidad de sellamiento térmico, isotacticidad y similares. A medida que los monómeros de olefina se encadenan en presencia de un sistema catalizador de Ziegler-Natta, el polímero del producto adquiere la forma y morfología de los componentes sólidos del sistema catalizador de Ziegler-Natta. El producto polimérico que tiene una morfología controlada y regular puede transportarse más fácilmente dentro y entre los reactores empleados para la síntesis de polímeros.

20 Los catalizadores de Ziegler-Natta que tienen forma esférica deseable pueden producirse a través de un método de precipitación que emplea un material de partida de magnesio orgánico. El reemplazo del magnesio orgánico por un haluro de magnesio económico da como resultado partículas catalíticas con morfología divergente y esféricas.

Sumario

25 Esta descripción proporciona sistemas catalizadores de polimerización, en donde tales sistemas se forman a partir de un componente del catalizador sólido de titanio que incorpora un soporte a base de magnesio que tiene forma sustancialmente esférica usando materiales de partida de haluro de magnesio. Los soportes catalíticos esféricos basados en magnesio se preparan mediante la reacción de un haluro de magnesio, un epóxido de alquilo y un éster de ácido fosfato en un disolvente orgánico.

30 Un aspecto se refiere a un sistema catalizador para la polimerización de una olefina. El sistema catalizador incorpora un componente del catalizador sólido de titanio que tiene una forma sustancialmente esférica y un diámetro de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 μm (sobre una base del 50% en volumen), el componente del catalizador sólido de titanio contiene un compuesto de titanio, un donador interno de electrones y un soporte a base de magnesio hecho de una mezcla que contiene un compuesto de magnesio, un epóxido de alquilo, un éster de ácido fosfato, un haluro de titanio y un tensoactivo polimérico. Un compuesto de organoaluminio que tiene al menos un enlace aluminio-carbono se combina con el soporte del catalizador sólido de titanio antes de la polimerización para completar el sistema catalizador.

40 Otro aspecto se refiere a un método para preparar un soporte del catalizador a base de magnesio. Un haluro de magnesio, un epóxido de alquilo, un éster de ácido fosfato y un disolvente orgánico se combinan para formar una mezcla. Se agrega un haluro de titanio a la mezcla a una primera temperatura. El disolvente orgánico se selecciona de modo que la mezcla se separa en al menos dos fases, una fase densa que contiene componentes de magnesio y una fase ligera que contiene el disolvente orgánico, tras la adición del haluro de titanio. Se agrega un aditivo basado en metacrilato de alquilo a la mezcla separada por fases a una segunda temperatura más alta que la primera temperatura. Después del calentamiento de la mezcla separada por fases a una tercera temperatura, el soporte del catalizador a base de magnesio se solidifica a partir de las mezclas. El soporte del catalizador a base de magnesio tiene una forma sustancialmente esférica y un diámetro específico.

45 Aspectos adicionales se refieren a métodos y sistemas para sintetizar poliolefinas usando los sistemas catalizadores descritos. Un sistema catalizador de Ziegler-Natta, como se describe en la presente memoria, se pone en contacto con una olefina, comonómeros de olefina opcionales, gas hidrógeno, un medio fluido y otros aditivos opcionales en un reactor adecuado. Opcionalmente, se puede usar un reactor de circulación multizona que permita diferentes condiciones de polimerización en fase gaseosa en cualquier lado de una barrera de líquido. La naturaleza esférica del componente o componentes sólidos del sistema catalizador de Ziegler-Natta ayuda a mover el catalizador y las partículas de polímero dentro del reactor y facilita la remoción del polímero una vez completada la polimerización.

50 Breve resumen de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático de alto nivel de un sistema de polimerización de olefina de acuerdo con un aspecto de los sistemas de polimerización descritos.

La Figura 2 es un diagrama esquemático de un reactor de polimerización de olefina de acuerdo con un aspecto de los sistemas de polimerización descritos.

La Figura 3 es un diagrama esquemático de alto nivel de un sistema para fabricar copolímero de impacto de acuerdo con un aspecto de los sistemas de polimerización descritos.

- 5 La Figura 4 es una micrografía de un soporte a base de magnesio a 125 aumentos de acuerdo con un aspecto de los soportes descritos basados en magnesio.

La Figura 5 es una micrografía de gránulo de polímero a 500 aumentos de acuerdo con un aspecto de los métodos de polimerización descritos.

La Figura 6 informa las Variables A hasta E para los Ejemplos 3-34.

10 Descripción detallada

En este documento, se describen sistemas catalizadores de Ziegler-Natta y soportes para catalizadores de Ziegler-Natta y métodos para su fabricación. Un aspecto de los sistemas catalizadores es un soporte a base de magnesio para polimerizar una olefina, donde el soporte a base de magnesio tiene una forma sustancialmente esférica. El soporte a base de magnesio puede usarse para formar un catalizador de Ziegler-Natta competente en combinación con un compuesto de titanio, uno o más donadores de electrones externos y/o internos y un compuesto de organoaluminio. El soporte a base de magnesio está comprendido dentro del componente del catalizador sólido de titanio. Se pueden emplear técnicas de emulsión para fabricar el componente del catalizador sólido de titanio y el soporte a base de magnesio.

20 Como se usa a lo largo de esta descripción, el término "soporte a base de magnesio" se refiere a un soporte formado por precipitación o solidificación de un soporte de catalizador a partir de una mezcla que contiene un compuesto de magnesio no reducible. Un soporte a base de magnesio puede o no contener titanio u otro metal del grupo IV o ion metálico. El término "componente del catalizador sólido de titanio" se refiere a un procatalizador que contiene un soporte a base de magnesio, titanio u otro metal del grupo IV o ion metálico, y opcionalmente uno o más donadores internos de electrones que son útiles para formar un sistema catalizador competente de Ziegler-Natta tras la combinación con un grupo principal de alquilo metálico. En algunas realizaciones, el componente del catalizador sólido de titanio se forma directamente por precipitación o solidificación a partir de una mezcla que contiene un compuesto de magnesio no reducible y titanio u otro metal del grupo IV o ion metálico. En otra realización, el componente del catalizador sólido de titanio se forma haciendo reaccionar adicionalmente un soporte a base de magnesio con un compuesto de titanio y opcionalmente uno o más donadores internos de electrones.

30 En una forma típica de emplear el sistema catalizador de Ziegler-Natta, un componente del catalizador sólido de titanio, un donador de electrones y un compuesto de organoaluminio (un grupo principal de alquilo metálico) forman un sistema catalizador en suspensión, que puede contener cualquier líquido adecuado tal como un medio hidrocarbonado inerte. Los ejemplos de medios hidrocarbonados inertes incluyen hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de etileno y clorobenceno; y mezclas de los mismos. El medio de suspensión es típicamente hexano, heptano o aceite mineral. El medio de suspensión puede ser diferente del diluyente utilizado para formar la mezcla a partir de la cual se precipita el componente del catalizador sólido de titanio.

40 Los soportes de catalizador a base de magnesio descritos en la presente memoria se pueden utilizar en cualquier sistema catalizador de polimerización de Ziegler-Natta adecuado. Los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta están compuestos de un reactivo o combinación de reactivos que son funcionales para catalizar la polimerización de 1-alquenos (α -olefinas) para formar polímeros, típicamente con alta isotacticidad, cuando se polimerizan 1-alquenos pro-quirales. Un sistema catalizador de Ziegler-Natta tiene un componente alquilo de metal de transición (tal como un componente sólido de titanio), un componente del grupo alquilo metálico principal y un donador de electrones; como se usa a lo largo de esta descripción, el término "catalizador de Ziegler-Natta" se refiere a cualquier composición que tenga un metal de transición y un componente del grupo alquilo metálico principal capaz de soportar la catálisis de polimerización del 1-alqueno. El componente de metal de transición es típicamente un metal del Grupo IV tal como titanio o vanadio, el grupo alquilo metálico principal es típicamente un compuesto de organoaluminio que tiene un enlace carbono-Al, y el donador de electrones puede ser cualquiera de numerosos compuestos incluyendo ésteres aromáticos, alcoxisilanos, aminas y cetonas se pueden usar como donadores externos añadidos al componente de metal de transición y el componente de grupo alquilo metálico principal o un donador interno apropiado añadido al componente de metal de transición y al componente de grupo alquilo metálico principal durante la síntesis de esos componentes. Los detalles del constituyente, estructura y fabricación de uno o más donadores de electrones y componentes de compuestos de organoaluminio no son críticos para la práctica de los sistemas catalizadores descritos, siempre que el sistema catalizador de polimerización de Ziegler-Natta tenga un componente sólido de titanio que incorpore el soporte a base de magnesio como se describe en este documento. Los detalles del constituyente, estructura y fabricación del sistema catalizador de polimerización de Ziegler-Natta se

5 pueden encontrar, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos y en las publicaciones de patente de los Estados Unidos: 4.771.023; 4,784,983; 4.829.038; 4.861.847; 4,990,479; 5,177,043; 5.194.531; 5,244,989; 5.438.110; 5,489,634; 5.576.259; 5,767,215; 5,773,537; 5,905,050; 6,323,152; 6.437.061; 6.469.112; 6.962.889; 7,135,531; 7.153.803; 7.271.119; 2004/242406; 2004/0242407; y 2007/0021573. El soporte a base de magnesio y el componente del catalizador sólido de titanio se preparan usando técnicas de emulsión. Inicialmente, el soporte a base de magnesio se prepara poniendo en contacto un compuesto de magnesio no reducible, un epóxido de alquilo y una base de Lewis tal como éster de ácido fosfato de trialquilo en un disolvente orgánico diluyente a una primera temperatura para formar uno o más compuestos monohaloalcóxido de magnesio y/o compuestos de dihaloalcóxido de magnesio. En aras de la brevedad, estos compuestos se denominan simplemente compuestos haloalcóxido de magnesio. La combinación de estos componentes crea una emulsión con dos fases: la fase de disolvente y la fase de magnesio.

15 La separación de fases se logra mediante la selección apropiada del disolvente. La selección del solvente implica considerar una o más de las propiedades físicas, diferencias en polaridad, densidad y tensión superficial, entre otras causantes de la separación entre el solvente orgánico diluyente y la fase de magnesio. El tolueno es un diluyente común de disolvente orgánico que se ha utilizado para la formación de componentes catalizadores sólidos de titanio; sin embargo, el uso de tolueno no siempre promueve la formación de dos fases. En relación con los soportes basados en magnesio descritos en la presente memoria, se descubrió fortuitamente que el uso de hexano como disolvente orgánico diluyente puede en algunos casos dar como resultado la formación de una fase de disolvente y una fase de magnesio. Las dos fases se mantienen después de la adición del compuesto de titanio.

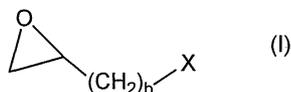
20 En una realización, la mezcla/emulsión no incluye una cantidad sustancial de tolueno, aunque el tolueno se puede mezclar con otros disolventes. La fase de disolvente no contiene más de aproximadamente 25% en peso de tolueno antes de la solidificación del soporte del catalizador a base de magnesio. Se cree que los disolventes orgánicos distintos de hexano también pueden ser útiles para provocar la separación de fases deseada. En particular, los disolventes basados en alcanos no aromáticos son útiles tales como pentano, hexano, heptano, octano y ciclohexano.

25 La emulsión formada por un compuesto o compuestos de haloalcóxido de magnesio puede ponerse en contacto luego con un compuesto de haluro de titanio para formar el componente del catalizador sólido de titanio (que a continuación se aísla posteriormente de la emulsión). La emulsión se puede elevar a una segunda temperatura mayor que la primera temperatura y se agrega un agente tensoactivo para controlar la morfología de la fase. Luego, se puede elevar la emulsión a una tercera temperatura mayor que la segunda temperatura para solidificar el componente del catalizador sólido de titanio.

35 La formación de la emulsión se facilita usando técnicas de emulsión convencionales que incluyen una o más entre agitación, combinación, mezcla, mezcla de alto y/o bajo cizallamiento, boquillas de mezcla, atomizadores, técnicas de emulsificación por membrana, molienda, sonicación, vibración, microfluidización y similares. Aunque el término emulsión generalmente se emplea aquí, se entiende que la emulsión abarcará dispersiones, coloides, emulsiones y otros sistemas bifásicos.

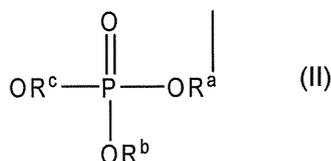
En una realización, el compuesto de magnesio no reducible es un compuesto de magnesio que contiene halógeno. Los ejemplos específicos de compuestos de magnesio que no pueden ser reducidos incluyen haluros de magnesio tales como cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, yoduro de magnesio y fluoruro de magnesio.

40 El compuesto epóxido de alquilo es un compuesto que contiene glicidilo que tiene la estructura de Fórmula I:



donde b es de 1 a aproximadamente 5 y X se selecciona de F, Cl, Br, I y metilo. En una realización, el compuesto de epóxido de alquilo es epiclorohidrina. El compuesto de epóxido de alquilo puede ser un compuesto de epóxido de haloalquilo o un compuesto que no es de epóxido de haloalquilo.

45 Una base de Lewis es cualquier especie que dona electrones de par solitario. Los ejemplos de bases de Lewis incluyen ésteres de ácido fosfato tales como un éster de trialquilfosfato ácido. Un éster de ácido trialquilfosfato puede ser un compuesto con la estructura de Fórmula II:



50 donde R^a, R^b y R^c son, independientemente, seleccionados de uno o más grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, alquilo que tienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y grupos alquilo

ramificados que tienen desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono. En una realización, el éster de ácido trialquil fosfato es éster de ácido tributil fosfato.

El compuesto de magnesio no reducible, el epóxido de alquilo y la base de Lewis se ponen en contacto en presencia de un disolvente orgánico a una primera temperatura de aproximadamente 25 hasta aproximadamente 100°C para formar una mezcla/emulsión. En otra realización, la primera temperatura es de aproximadamente 40 hasta aproximadamente 70°C. La relación molar del compuesto de magnesio respecto al epóxido de alquilo es de aproximadamente 0,1:2 a aproximadamente 2:0,1. La relación molar del compuesto de magnesio a la base de Lewis es de aproximadamente 0,7: 1,3 hasta aproximadamente 1,3:0,7. Sin desear estar ligado a ninguna teoría, se cree que un átomo de halógeno se transfiere desde el compuesto de magnesio al epóxido de alquilo para abrir el anillo de epóxido y formar una especie de alcóxido de magnesio que tiene un enlace entre el átomo de magnesio y el átomo de oxígeno del grupo alcóxido recién formado. La base de Lewis actúa para aumentar la solubilidad de las presentes especies que contienen magnesio.

Después del contacto del compuesto de magnesio no reductible, el epóxido de alquilo y la base de Lewis, se agrega un haluro de titanio mientras se mantiene la mezcla/emulsión a la primera temperatura o a una temperatura diferente. La relación molar de la cantidad de haluro de titanio añadida al compuesto de magnesio es de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 15:1. Tras la adición del compuesto de titanio, el compuesto de titanio entra en la fase de magnesio donde el compuesto de titanio reacciona con el compuesto de haloalcóxido de magnesio.

La fase de magnesio que incluye la especie que contiene magnesio se dispersa dentro de la fase de disolvente. El tamaño y la forma de las gotitas que forman la fase de magnesio pueden controlarse mediante una combinación de ajuste de la temperatura, ajuste de la energía de agitación, ajuste del tiempo de reacción y/o el tiempo de energía de agitación e inclusión/exclusión de diversos aditivos, tales como tensoactivos. Después de la separación de fases y/o la adición del compuesto de titanio, la mezcla se eleva a una segunda temperatura más alta que la primera temperatura. En una realización, la segunda temperatura es de aproximadamente 15 a aproximadamente 30°C. En otra realización, la segunda temperatura es de aproximadamente 20 a aproximadamente 35°C. Mientras la mezcla está a la segunda temperatura, se agrega un tensoactivo polimérico para facilitar la formación de gotitas esféricas de la fase de magnesio rodeada por la fase de disolvente. Es decir, la adición de un tensoactivo polimérico puede ayudar a controlar la morfología de las gotitas de la fase de magnesio. El tensoactivo polimérico se combina en la mezcla a lo largo del tiempo. En una realización, se agrega el tensoactivo polimérico y luego la mezcla se combina durante un período de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 minutos. En otra realización, se agrega el tensoactivo polimérico y luego la mezcla se combina durante un período de aproximadamente 15 a aproximadamente 90 minutos.

Los ejemplos generales de tensoactivos incluyen tensoactivos poliméricos, tales como poliácridatos, polimetacrilatos, polialquil metacrilatos, o cualquier otro tensoactivo que pueda estabilizarse y emulsionarse. Los tensoactivos son conocidos en la técnica, y muchos tensoactivos se describen en el "Volume I: Emulsifiers and Detergents" de McCutcheon, 2001, North American Edition, publicado por Manufacturing Confectioner Publishing Co., Glen Rock, NJ, y en particular, las páginas 1-233 que describe una cantidad de tensoactivos y se incorpora aquí por referencia para la descripción a este respecto. Un poli(metacrilato de alquilo) es un polímero que puede contener uno o más monómeros de metacrilato, tal como al menos dos monómeros de metacrilato diferentes, al menos tres monómeros de metacrilato diferentes, etc. Además, los polímeros de acrilato y metacrilato pueden contener monómeros distintos de los monómeros de acrilato y metacrilato, siempre que el tensoactivo polimérico contenga al menos aproximadamente 40% en peso de monómeros de acrilato y metacrilato.

Ejemplos de monómeros que se polimerizan usando técnicas de polimerización conocidas en tensoactivos poliméricos incluyen uno o más de acrilato; acrilato de terc-butilo; acrilato de n-hexilo; metacrilato; metacrilato de metilo; metacrilato de etilo; metacrilato de propilo; metacrilato de isopropilo; metacrilato de n-butilo; metacrilato de t-butilo; metacrilato de isobutilo; metacrilato de pentilo; metacrilato de isoamilo; metacrilato de n-hexilo; metacrilato de isodecilo; metacrilato de laurilo; metacrilato de estearilo; acrilato de isooctilo; acrilato de laurilo; acrilato de estearilo; acrilato de ciclohexilo; metacrilato de ciclohexilo; acrilato de metoxietilo; acrilato de isobencilo; acrilato de isodecilo; acrilato de n-dodecilo; acrilato de bencilo; acrilato de isobornilo; metacrilato de isobornilo; acrilato de 2-hidroxietilo; acrilato de 2-hidroxipropilo; acrilato de 2-metoxietilo; acrilato de 2-metoxibutilo; acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo; acrilato de 2-fenoxietilo; acrilato de tetrahidrofurfurilo; acrilato de 2-(2-fenoxietoxi)etilo; monoacrilato de tripropilenglicol metoxilado; diacrilato de 1,6-hexanodiol; dimetacrilato de etilenglicol; dimetacrilato de dietilenglicol; dimetacrilato de trietilenglicol; dimetacrilato de polietilenglicol; dimetacrilato de butilenglicol; triacrilato de trimetilolpropano 3-etoxilado; diacrilato de 1,4-butanodiol; diacrilato de 1,9-nonanodiol; diacrilato de neopentilglicol; diacrilato de tripropilenglicol; diacrilato de tetraetilenglicol; diacrilato de heptapropilenglicol; triacrilato de trimetilolpropano; triacrilato de trimetilolpropano etoxilado; triacrilato de pentaeritritol; trimetacrilato de trimetilolpropano; diacrilato de tripropilenglicol; tetraacrilato de pentaeritritol; triacrilato de propoxi glicerilo; fosfato de tris(acrililoiloxietilo); 1-acriloxi-3-metacriloxi glicerol; 2-metacriloxi-N-etilmorfolina; y similares.

Ejemplos de tensoactivos poliméricos que están disponibles comercialmente incluyen aquellos bajo la designación comercial VISCOPLEX® disponible a través de RohMax Additives, GmbH, especialmente aquellos que tienen las

designaciones de producto 1-254, 1-256 y aquellos bajo las denominaciones comerciales CARBOPOL® y PEMULEN® disponibles a través de Noveon/Lubrizol.

5 El tensoactivo polimérico se agrega típicamente en una mezcla con un disolvente orgánico. Cuando se añade como una mezcla con un disolvente orgánico, la relación en volumen de tensoactivo a disolvente orgánico es de aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 2:1. En otra realización, la relación en volumen de tensoactivo a disolvente orgánico es de aproximadamente 1:6 hasta aproximadamente 1:1. En otra realización más, la relación en volumen de tensoactivo a disolvente orgánico es de aproximadamente 1:4 hasta aproximadamente 1:2.

10 La morfología de las gotitas de la fase de magnesio puede controlarse mediante una combinación de temperatura, energía de agitación y el tipo y cantidad de tensoactivo polimérico. El soporte a base de magnesio y/o el componente del catalizador sólido de titanio se solidifica a partir de la mezcla cambiando/elevando la mezcla a una tercera temperatura más alta que la segunda temperatura. En una realización, la tercera temperatura es de aproximadamente 35 a aproximadamente 50°C. En otra realización, la tercera temperatura es de aproximadamente 40 a aproximadamente 45°C. El soporte del catalizador a base de magnesio y/o el componente del catalizador sólido de titanio se recuperan de la mezcla por cualquier medio adecuado, tal como filtración. En una realización, el soporte del catalizador a base de magnesio y/o el componente del catalizador sólido de titanio no se recupera usando secado por aspersión.

Los soportes a base de magnesio y/o los componentes del catalizador sólido de titanio formados usando los métodos descritos en este documento son de forma sustancialmente esférica. Los soportes del catalizador de forma sustancialmente esférica son partículas que satisfacen la siguiente condición:

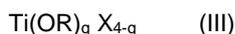
$$20 \quad f = \sqrt{[A / (\pi / 4)] / D_{\max}}$$

en donde f es mayor que aproximadamente 0,7, A es el área de sección transversal en mm², y D_{máx} es el diámetro máximo del área de sección transversal en mm. El factor f es una medida del grado de esfericidad de las partículas de soporte del catalizador a base de magnesio. Cuanto más cerca esté f de 1, más cerca estará la forma de las partículas a una forma esférica ideal. En otra realización, los soportes de catalizador de forma sustancialmente esférica tienen un valor f mayor que aproximadamente 0,8. En otra realización más, los soportes de catalizador de forma sustancialmente esférica tienen un valor f mayor que aproximadamente 0,9.

30 Los soportes a base de magnesio y/o los componentes del catalizador sólido de titanio formados usando los métodos descritos en este documento también tienen una forma esférica sustancialmente uniformemente. En relación con esto, en una realización, el 90% en peso de los soportes basados en magnesio y/o los componentes del catalizador sólido de titanio tienen un valor f mayor que aproximadamente 0,8. En otra realización, el 90% en peso de los soportes basados en magnesio y/o los componentes del catalizador sólido de titanio tienen un valor de f es mayor que aproximadamente 0,9.

35 Cuando el soporte del catalizador se prepara usando cantidades molares sustancialmente iguales de un compuesto de magnesio y un compuesto epoxi, se proporciona un sistema catalizador que produce un producto polimérico que tiene una distribución estrecha de tamaño de partícula. En una realización, el intervalo de tamaño de partícula es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,75. En otra realización, el intervalo de tamaño de partícula es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5. En otra realización más, el intervalo de tamaño de partícula es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,1. El valor sin unidades que abarca el tamaño de partícula se determina restando el tamaño D10 del tamaño D90, y luego dividiendo por el tamaño D50. D10 es el diámetro en el que 10% de las partículas son más pequeñas, D90 es el diámetro en donde 90% de las partículas son pequeñas, y D50 es el diámetro en donde 50% de las partículas son pequeñas y 50% de las partículas son más grandes.

45 Si el componente del catalizador sólido de titanio no se forma utilizando el proceso de emulsión descrito anteriormente (donde solo se fabrica el soporte a base de magnesio usando el proceso de emulsión), el componente del catalizador sólido de titanio puede prepararse poniendo en contacto el soporte del catalizador a base de magnesio, como se describió anteriormente, y un compuesto de titanio. El compuesto de titanio utilizado en la preparación del componente del catalizador sólido de titanio es, por ejemplo, un compuesto de titanio tetravalente representado por la Fórmula III:



50 en el que cada grupo R representa independientemente un grupo hidrocarbonado, preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno y $0 \leq g \leq 4$. Los ejemplos específicos del compuesto de titanio incluyen tetrahaleuros de titanio tales como TiCl₄, TiBr₄ y TiI₄; trihaluros de alcoxítitanio tales como Ti(OCH₃)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(O n-C₄H₉)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Br₃ y Ti(O iso-C₄H₉)Br₃; dihaluros de dialcoxítitanio tales como Ti(OCH₃)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂, Ti(O n-C₄H₉)₂Cl₂ y Ti(OC₂H₅)₂Br₂; monohaleuros de trialcoxítitanio tales como Ti(OCH₃)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(O n-C₄H₉)₃Cl y Ti(OC₂H₅)₃Br; y tetraalcoxítitanios tales como Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(OC₃H₇)₃Cl, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₃H₇)Cl₃ y Ti(O n-C₄H₉)₄.

En una realización, el compuesto de titanio es un tetrahaluro de titanio. Estos compuestos de titanio se pueden usar individualmente o en una combinación de dos o más. También se pueden usar como diluciones en compuestos de hidrocarburos o hidrocarburos halogenados.

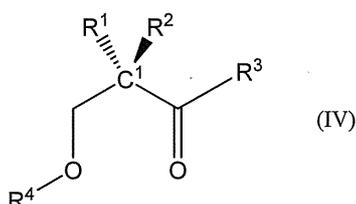
5 Cuando se prepara el componente del catalizador sólido de titanio, se puede incluir un donador interno de electrones opcional, o se puede tratar el componente del catalizador sólido de titanio para que contenga un donador interno de electrones opcional. Los donadores internos de electrones pueden ser ácidos de Lewis. Un ácido de Lewis es una especie química que es un aceptor de pares de electrones.

10 Donadores de electrones internos, por ejemplo, donadores de electrones que contienen oxígeno tales como ésteres de ácidos orgánicos, ésteres de ácidos policarboxílicos, ésteres de polihidroxi, ésteres de ácidos policarboxílicos heterocíclicos, ésteres de ácidos inorgánicos, ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos y compuestos de ésteres de ácidos carboxílicos sustituidos con hidroxilo que tienen 2 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono tales como formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de vinilo, acetato de propilo, acetato de octilo, acetato de ciclohexilo, propionato de etilo, butirato de metilo, valerato de etilo, estearato de etilo, cloroacetato de metilo, dicloroacetato de etilo, metacrilato de metilo, crotonato de etilo, maleato de dibutilo, butilmalonato de dietilo, dibutilmalonato de dietilo, ciclohexanocarboxilato de etilo, 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dietilo, 1,2-ciclohexanodicarboxilato de di-2-etilhexilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, benzoato de octilo, benzoato de ciclohexilo, benzoato de fenilo, benzoato de bencilo, toluato de metilo, toluato de etilo, toluato de amilo, etilbenzoato de etilo, anisato de metilo, anisato de etilo, etoxibenzoato de etilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dipropilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dioctilo, γ -butirolactona, δ -valerolactona, cumarina, ftalida, carbonato de etileno, silicato de etilo, silicato de butilo, viniltrietoxisilano, feniltrietoxisilano y difenildietoxisilano; ésteres de ácido policarboxílico alicíclico tales como 1,2-ciclohexanocarboxilato de dietilo, 1,2-ciclohexanocarboxilato de diisobutilo, tetrahidroftalato de dietilo y ácido nádico, éster dietílico; ésteres de ácido policarboxílico aromático tales como ftalato de monoetilo, ftalato de dimetil, ftalato de metiletilo, ftalato de monoisobutilo, ftalato de mono-n-butilo, ftalato de dietilo, ftalato de etil isobutilo, ftalato de etil-n-butilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-heptilo, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de dineopentilo, ftalato de didecilo, ftalato de bencilbutilo, ftalato de difenilo, naftalenodicarboxilato de dietilo, naftalenodicarboxilato de dibutilo, trimeliatato de trietilo y trimelitato de dibutilo, ésteres de ácido 3,4-furanodicarboxílico, 1,2-diacetoxibenceno, 1-metil-2,3-diacetoxibenceno, 2-metil-2,3-diacetoxibenceno, 2,8-diacetoxi-naftaleno, dipivalato de etilenglicol, pivalato de butanodiol, salicilato de benzoiletilo, salicilato de acetilisobutilo y salicilato de acetilmetilo.

15 Los ésteres de ácido dicarboxílico de cadena larga, tales como adipato de dietilo, adipato de diisobutilo, sebacato de diisopropilo, sebacato de di-n-butilo, sebacato de di-n-octilo y sebacato de di-2-etilhexilo, también se pueden usar como ésteres de ácido policarboxílico que se pueden incluir en el componente del catalizador de titanio. Entre estos ésteres polifuncionales, se prefieren los compuestos que tienen los esqueletos proporcionados por las fórmulas generales anteriores. También se prefieren ésteres formados entre ácido ftálico, ácido maleico o ácido malónico sustituido y alcoholes que tienen al menos aproximadamente 2 átomos de carbono, diésteres formados entre ácido ftálico y alcoholes que tienen al menos aproximadamente 2 átomos de carbono son especialmente preferidos. Ésteres de ácido monocarboxílico representados por RCOOR' donde R y R' son grupos hidrocarbonilo que pueden tener un sustituyente, y al menos uno de ellos es un grupo alifático ramificado o que contiene un anillo alicíclico. Específicamente, al menos uno de R y R' puede ser (CH₃)₂CH-, C₂H₅CH(CH₃)-, (CH₃)₂CHCH₂-, (CH₃)₃C-, C₂H₅CH₂-, (CH₃)CH₂-, ciclohexilo, metilbencilo, para-xililo, acrílico y carbonilbencilo. Si cualquiera de R y R' es cualquiera de los grupos descritos anteriormente, el otro puede ser el grupo anterior u otro grupo tal como un grupo lineal o cíclico. Los ejemplos específicos de los ésteres de ácido monocarboxílico incluyen monoésteres de ácido dimetilacético, ácido trimetilacético, ácido alfa-metilbutírico, ácido beta-metilbutírico, ácido metacrílico y ácido benzoilacético; y ésteres de ácido monocarboxílico formados con alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, isobutanol y terc-butanol.

Los donadores adicionales de electrones internos útiles incluyen donadores internos de electrones que contienen al menos un grupo éter y al menos un grupo cetona. Es decir, el compuesto donador interno de electrones contiene en su estructura al menos un grupo éter y al menos un grupo cetona.

50 Los ejemplos de donadores internos de electrones que contienen al menos un grupo éter y al menos un grupo cetona incluyen compuestos de la siguiente Fórmula IV.



en donde R¹, R², R³ y R⁴ son idénticos o diferentes, y cada uno representa un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido. En una realización, el grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido incluye de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. En otra realización, R¹, R², R³ y R⁴ son idénticos o diferentes, y cada uno representa un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, un grupo cicloalifático que contiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 18 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono, un grupo arilalquilo que contiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y un grupo arilalquilo que contiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 18 átomos de carbono. En aún otra realización, R¹, C¹ y R² son parte de una estructura cíclica o policíclica sustituida o no sustituida que contiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 14 átomos de carbono. Todavía en otra realización, la estructura cíclica o policíclica tiene uno o más sustitutos seleccionados del grupo que consiste en un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, un grupo cicloalifático que contiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 18 átomos de carbono, un grupo arilo que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono, un grupo arilalquilo que contiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y un grupo arilalquilo que contiene de aproximadamente 7 a aproximadamente 18 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de donadores internos de electrones que contienen al menos un grupo éter y al menos un grupo cetona incluyen 9-(alquilcarbonil)-9'-alcoximetilfluoreno que incluye 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)-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-(pentilcarbonil)-9'-metoximetilfluoreno, 9-(pentilcarbonil)-9'-etoximetilfluoreno, 9-(pentilcarbonil)-9'-propoximetilfluoreno, 9-(pentilcarbonil)-9'-butoximetilfluoreno, 9-(pentilcarbonil)-9'-pentoximetilfluoreno, 9-(hexilcarbonil)-9'-etoximetilfluoreno, 9-(hexilcarbonil)-9'-propoximetilfluoreno, 9-(hexilcarbonil)-9'-butoximetilfluoreno, 9-(hexilcarbonil)-9'-pentoximetilfluoreno, 9-(octilcarbonil)-9'-metoximetilfluoreno, 9-(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-(i-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'-metoximetilfluoreno, 9-(fenilcetona)-9'-etoximetilfluoreno, 9-(fenilcetona)-9'-propoximetilfluoreno, 9-(fenilcetona)-9'-butoximetilfluoreno, 9-(fenilcetona)-9'-pentoximetilfluoreno, 9-(4-metilfenilcetona)-9'-metoximetilfluoreno, 9-(3-metilfenilcetona)-9'-metoximetilfluoreno, 9-(2-metilfenilcetona)-9'-metoximetilfluoreno.

Ejemplos adicionales incluyen: 1-(etilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(propilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(i-propilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(butilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(i-butilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(pentilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(i-pentilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(neopentilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(hexilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(2-etilhexilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(octilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(i-octilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(i-nonilcarbonil)-1'-metoximetilciclopentano, 1-(etilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclopentano, 1-(propilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclopentano, 1-(i-propilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclopentano, 1-(butilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclopentano, 1-(i-butilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclopentano, 1-(pentilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclopentano, 1-(i-pentilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclopentano, 1-(neopentilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclopentano, 1-(hexilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclopentano, 1-(2-etilhexilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclopentano, 1-(i-octilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclopentano, 1-(i-nonilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclopentano, 1-(etilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(propilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(i-propilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(butilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(i-butilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(pentilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(i-pentilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(neopentilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(hexilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(2-etilhexilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(octilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(i-octilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(i-nonilcarbonil)-1'-metoximetil-2,5-dimetilciclopentano, 1-(etilcarbonil)-1'-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'-

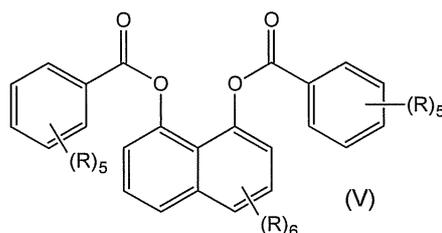
metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(i-propanocarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(butilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(i-butilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(pentilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclohexano, 1-(i-pentilcarbonil)-1'-metoximetil-2-metilciclohexano, 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-3'-metoximetilciclohexilo, 2,5-dimetil-3-pentilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-i-pentilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-neopentilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-hexilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-2-etilhexilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-octilcarbonil-3'-metoximetilpentano, 2,5-dimetil-3-i-octilcarbonil-3'-metoximetilpentano y 2,5-dimetil-3-i-nonilcarbonil-3'-metoximetilpentano.

20 En una realización, un donador interno de electrones es uno o más seleccionados de dialquil-4-alkilftalatos que incluyen diisobutil-4-metilftalato y di-n-butil-4-etilftalato; diisobutil ciclopentano-1,1-dicarboxilato; e isobutil 1-(metoximetil) ciclopentanocarboxilato.

Los donadores internos de electrones útiles adicionales incluyen compuestos de diarilato de 1,8-naftilo que tienen tres grupos arilo unidos por enlaces éster (tres grupos arilo conectados por dos enlaces éster, tal como un compuesto aril-éster enlazado a naftiléster enlazado a arilo). Los compuestos de diarilato de 1,8-naftilo se pueden formar haciendo reaccionar un compuesto de naftil dialcohol con un compuesto haluro de ácido arílico. Los métodos para formar un producto éster a través de la reacción de un alcohol y anhídrido de ácido son bien conocidos en la técnica.

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

35 En una realización, los compuestos de diarilato de 1,8-naftilo están representados por la Fórmula química V:



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

Ejemplos generales de compuestos de diarilato de 1,8-naftilo incluyen di(alkilbenzoatos) 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(alkilhalobenzoatos) de 1,8-naftilo y similares.

45 Los ejemplos específicos de compuestos de diarilato de 1,8-naftilo incluyen dibenzoato de 1,8-naftilo; di-4-metilbenzoato de 1,8-naftilo; di-3-metilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2-metilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-etilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-n-propilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-isopropilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-n-butilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-isobutilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-t-butilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-fenilbenzoato de 1,8-naftilo; di-4-fluorobenzoato de 1,8-naftilo; di-3-fluorobenzoato de 1,8-naftilo; di-2-fluorobenzoato de 1,8-naftilo; di-4-clorobenzoato de 1,8-naftilo; di-3-clorobenzoato de 1,8-naftilo; di-2-clorobenzoato de 1,8-naftilo; di-4-bromobenzoato de 1,8-naftilo; di-3-bromobenzoato de 1,8-naftilo; di-2-bromobenzoato de 1,8-naftilo; di-4-ciclohexilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2,3-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2,4-dimetilbenzoato de 1,8-naftilo; di-2,5-dimetilbenzoato de 1,8-

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

5 Los donadores internos de electrones se pueden usar individualmente o en combinación. Al emplear el donador interno de electrones, no tienen que usarse directamente como materiales de partida, pero los compuestos convertibles a los donadores de electrones en el transcurso de la preparación de los componentes de catalizador de titanio también pueden usarse como materiales de partida.

10 El componente del catalizador sólido de titanio se puede formar poniendo en contacto el soporte del catalizador que contiene magnesio, el compuesto de titanio y el donador interno de electrones opcional mediante métodos conocidos usados para preparar un componente del catalizador de titanio altamente activo a partir de un soporte de magnesio, un compuesto de titanio y un donador de electrones opcional.

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

15 (1) El soporte del catalizador a base de magnesio, opcionalmente con el donador interno de electrones, se hace reaccionar con el compuesto de titanio en la fase líquida.

(2) El soporte del catalizador a base de magnesio y los compuestos de titanio se hacen reaccionar en presencia del donador interno de electrones para precipitar un complejo sólido de titanio.

(3) El producto de reacción obtenido en (2) se hace reaccionar adicionalmente con el compuesto de titanio.

20 (4) El producto de reacción obtenido en (1) o (2) se hace reaccionar adicionalmente con el donador interno de electrones y el compuesto de titanio.

(5) El producto obtenido en (1) a (4) se trata con un halógeno, un compuesto de halógeno o un hidrocarburo aromático.

25 (6) Un soporte del catalizador a base de magnesio se hace reaccionar con el donador interno de electrones opcional, el compuesto de titanio y/o un hidrocarburo que contiene halógeno.

(7) El soporte del catalizador a base de magnesio se hace reaccionar con el compuesto de titanio en la fase líquida, se filtra y se lava. El producto de reacción se hace reaccionar adicionalmente con el donador interno de electrones y el compuesto de titanio, luego se activa con un compuesto de titanio adicional en un medio orgánico.

30 Cuando el soporte del catalizador sólido de titanio se obtiene haciendo reaccionar adicionalmente el soporte a base de magnesio con un compuesto de titanio, el precipitado sólido se lava con un diluyente inerte y luego se trata con un compuesto de titanio o una mezcla de un compuesto de titanio y un inerte diluyente. La cantidad de compuesto de titanio utilizado es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 moles, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 moles, por mol de haluro de magnesio en el soporte a base de magnesio. La temperatura de tratamiento varía de aproximadamente 50°C a aproximadamente 150°C, tal como de aproximadamente 60°C a aproximadamente 100°C. Si se usa una mezcla de un compuesto de titanio y un diluyente inerte para tratar el soporte a base de magnesio, el % en volumen de compuesto de titanio en la solución de tratamiento es de aproximadamente 10% a aproximadamente 100%, siendo el resto un diluyente inerte.

40 Los sólidos tratados se pueden lavar adicionalmente con un diluyente inerte para eliminar compuestos de titanio ineficaces y otras impurezas. El diluyente inerte utilizado en este documento puede ser hexano, heptano, octano, 1,2-dicloroetano, benceno, tolueno, xilenos y otros hidrocarburos.

45 En una realización, particularmente las realizaciones siguientes al ejemplo (2) descrito anteriormente, el componente del catalizador sólido de titanio tiene la siguiente composición química: titanio, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 6,0% en peso; magnesio, de aproximadamente 10 a aproximadamente 20% en peso; halógeno, de aproximadamente 40 a aproximadamente 70% en peso; donador interno de electrones, de aproximadamente 1 a aproximadamente 25% en peso; y opcionalmente diluyente inerte de aproximadamente 0 a aproximadamente 15% en peso.

50 Las cantidades de los ingredientes usados en la preparación del componente del catalizador sólido de titanio pueden variar dependiendo del método de preparación. En una realización, se usan de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 moles del donador interno de electrones y de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 500 moles de compuesto de titanio por mol del compuesto de magnesio usado para preparar el componente del catalizador sólido de titanio. En otra realización, se usan de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 moles del donador interno de electrones y de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 300 moles del compuesto de titanio por mol del compuesto de magnesio usado para preparar el componente del catalizador sólido de titanio.

5 En una realización, en el componente del catalizador sólido de titanio, la relación atómica de halógeno/titanio es de aproximadamente 4 a aproximadamente 200; la relación molar interno de donador de electrones/titanio es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10; y la relación atómica de magnesio/titanio es de aproximadamente 1 a aproximadamente 100. En otra realización, en el componente del catalizador sólido de titanio, la relación atómica de halógeno/titanio es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100; la relación molar interno de donador de electrones/titanio es de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 6; y la relación atómica de magnesio/titanio es de aproximadamente 2 a aproximadamente 50.

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

15 El componente del catalizador sólido de titanio se puede usar después de diluirse con un compuesto inorgánico u orgánico tal como un compuesto de silicio, un compuesto de aluminio.

20 Las cantidades de los ingredientes usados en la preparación del componente del catalizador sólido de titanio pueden variar dependiendo del método de preparación. En una realización, se usan de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 moles del donador interno de electrones opcional y de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 500 moles del compuesto de titanio por mol del compuesto de magnesio usado para preparar el componente del catalizador sólido de titanio. En otra realización, se usan de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 moles del donador interno de electrones y de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 300 moles del compuesto de titanio por mol del compuesto de magnesio usado para preparar el componente del catalizador sólido de titanio.

25 En una realización, el tamaño (diámetro) de las partículas de soporte del catalizador es de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 150 µm (sobre una base del 50% en volumen). En otra realización, el tamaño (diámetro) de las partículas de soporte del catalizador es de aproximadamente 15 µm a aproximadamente 80 µm (sobre una base del 50% en volumen). En otra realización más, el tamaño (diámetro) de las partículas de soporte del catalizador es de aproximadamente 15 µm a aproximadamente 45 µm (sobre una base del 50% en volumen).

30 Las partículas de soporte del catalizador y las partículas del componente sólido de titanio resultantes tienen una distribución de tamaño estrecha. En una realización, el 75% de las partículas están dentro de 25 µm de diámetro (sobre una base del 50% en volumen). En otra realización, el 75% de las partículas están dentro de 15 µm de diámetro (sobre una base del 50% en volumen). En otra realización más, el 75% de las partículas están dentro de 10 µm de diámetro (sobre una base del 50% en volumen).

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

40 El componente del catalizador sólido de titanio puede usarse después de diluirse con un compuesto inorgánico u orgánico tal como un compuesto de silicio o un compuesto de aluminio. Los sistemas catalizadores descritos se refieren además a un sistema catalizador de polimerización de olefina que contiene un agente antiestático, y opcionalmente un compuesto de organoaluminio y/o un compuesto de organosilicio.

45 El sistema catalizador puede contener al menos un compuesto de organoaluminio además del componente del catalizador sólido de titanio. Los compuestos que tienen al menos un enlace aluminio-carbono en la molécula se pueden usar como el compuesto de organoaluminio. Los ejemplos de compuestos de organoaluminio incluyen compuestos de las siguientes Fórmulas VI y VII.



50 En la Fórmula VI, R¹¹ y R¹² pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno representa un grupo hidrocarbonado que habitualmente tiene de 1 a aproximadamente 15 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; X¹ representa un átomo de halógeno, 0 < q ≤ 3, 0 ► p ≤ 3, 0 ► n ≤ 3 y m + n + p + q = 3.

Los compuestos de organoaluminio incluyen además compuestos complejos alquilados entre aluminio y un metal del Grupo I representado por la Fórmula VII:



55 en donde M¹ representa Li, Na o K, y R¹¹ es como se definió anteriormente.

Los ejemplos de compuestos de organoaluminio son los siguientes:

compuestos de la fórmula general $R_r^{11}Al(OR^{12})_{3-r}$ en la que R^{11} es como se definió anteriormente, y m es preferiblemente un número representado por 1,5 \blacktriangleright $r \blacktriangleright$ 3;

5 compuestos de la fórmula general $R_r^{11}AlX_{3-r}$ donde R^{11} es como se definió anteriormente, X^1 es halógeno, y m es preferiblemente un número representado por $0 < r < 3$;

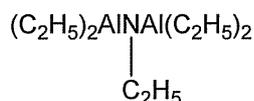
compuestos de la fórmula general $R_r^{11}AlH_{3-r}$ en la que R^{11} es como se definió anteriormente, y m es preferiblemente un número representado por $2 \blacktriangleright r < 3$; y

compuestos representados por la fórmula general $R_s^{11}Al(OR^{12})_tX_u^1$ donde R^{11} y R^{12} son como se definieron, X^1 es halógeno, $0 \blacktriangleright s \leq 3$, $0 \blacktriangleright t \leq 3$, $0 \blacktriangleright u \leq 3$, $s + t + u = 3$.

10 Los ejemplos específicos de los compuestos de organoaluminio representados por la Fórmula VI incluyen trialquil aluminios tales como trietil aluminio y tributil aluminio; trialquenil aluminios tales como triisoprenil aluminio; alcóxidos de dialquil aluminio tales como etóxido de dietil aluminio y butóxido de dibutil aluminio; sesquialcóxidos de alquil aluminio tales como sesquietóxido de etil aluminio y sesquibutóxido de butil aluminio; alquil aluminios parcialmente alcoxilados que tienen una composición media representada por $R_{2,5}^{11}Al(OR^{12})_{0,5}$; haluros de dialquil aluminio tales como cloruro de dietil aluminio, cloruro de dibutil aluminio y bromuro de dietil aluminio; sesquihaluros de alquil aluminio tales como sesquicloruro de etil aluminio, sesquicloruro de butil aluminio y sesquibromuro de etil aluminio; alquil aluminios parcialmente halogenados, por ejemplo dihaluros de alquil aluminio tales como dicloruro de etil aluminio, dicloruro de propil aluminio y dibromuro de butil aluminio; hidruros de dialquil aluminio tales como hidruro de dietil aluminio e hidruro de dibutil aluminio; otros alquil aluminios parcialmente hidrogenados, por ejemplo dihidruros de alquil aluminio tales como dihidruro de etil aluminio y dihidruro de propil aluminio; y alquil aluminios parcialmente alcoxilados y halogenados tales como etoxicloruro de etil aluminio, butoxicloruro de butil aluminio y etoxibromuro de etil aluminio.

Los compuestos de organoaluminio incluyen adicionalmente aquellos similares a la Fórmula VI, tales como en los que dos o más átomos de aluminio están unidos a través de un átomo de oxígeno o nitrógeno. Los ejemplos son

25 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$, $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$,



y metilaluminoxano.

Los ejemplos de compuestos de organoaluminio representados por la Fórmula V incluyen $LiAl(C_2H_5)_4$ y $LiAl(C_7H_{15})_4$.

30 El componente del catalizador del compuesto de organoaluminio se usa en los sistemas catalizadores descritos en una cantidad tal que la relación molar de aluminio a titanio (del componente del catalizador sólido) es de aproximadamente 5 a aproximadamente 1.000. En otra realización, la relación molar de aluminio a titanio en el sistema catalizador es de aproximadamente 10 a aproximadamente 700. En otra realización más, la relación molar de aluminio a titanio en el sistema catalizador es de aproximadamente 25 a aproximadamente 400.

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

40 El sistema catalizador de Ziegler-Natta puede usarse en la polimerización de olefinas en cualquier sistema/proceso adecuado. Se describen a continuación ejemplos de sistemas para polimerizar olefinas. Con referencia a la Figura 1, se muestra un diagrama esquemático de alto nivel de un sistema 10 para polimerizar olefinas. La entrada 12 se usa para introducir componentes del sistema catalizador en un reactor 14; los componentes del sistema catalizador pueden incluir olefinas, comonómeros opcionales, gas hidrógeno, medios fluidos, ajustadores de pH, tensoactivos y cualquier otro aditivo. Aunque se muestra solo una entrada, a menudo se emplean muchas. El reactor 14 es cualquier vehículo adecuado que puede polimerizar olefinas. Los ejemplos de reactores 14 incluyen un solo reactor, una serie de dos o más reactores, reactores de suspensión, reactores de lecho fijo, reactores de fase gaseosa, reactores de gas fluidizado, reactores de bucle, reactores de circulación multizona, y similares. Una vez que se completa la polimerización, o cuando se producen poliolefinas, el producto polimérico se retira del reactor 14 a través de la salida 16 que conduce a un colector 18. El colector 18 puede incluir procesamiento más adelante, tal como calentamiento, extrusión, moldeo y similares.

50 Con referencia a la Figura 2, se muestra un diagrama esquemático de un reactor 20 de circulación multizona que puede emplearse como el reactor 14 en la Figura 1 o el reactor 44 en la Figura 3 para fabricar poliolefinas. El reactor 20 de circulación multizona sustituye una serie de reactores separados con un solo 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 rica en monómero 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. Las dos zonas producen resinas de diferentes pesos moleculares y/o composición de monómeros. Los gránulos de polímero crecen a medida que circulan por el circuito, formando capas alternas de cada fracción de polímero en forma de cebolla. De esta manera, las partículas/gránulos de polímero toman la forma de los componentes sólidos del sistema catalizador. Cada partícula de polímero constituye una combinación íntima de ambas fracciones de polímero.

En funcionamiento, las partículas de polímero pasan a través del gas fluidizante en un lado 24 ascendente del bucle y descienden a través del monómero líquido en un lado 26 descendente. Los monómeros iguales o diferentes (y de nuevo opcionalmente uno o más comonómeros) se puede agregar en las dos patas del reactor. El reactor usa los sistemas catalizadores descritos anteriormente.

En la zona 30 de separación de líquido/gas, el gas de hidrógeno se retira para enfriar y recircular. Los gránulos de polímero se empaquetan luego en la parte superior del lado 26 descendente, donde luego descienden. Los monómeros se introducen como líquidos en esta sección. Las condiciones en la parte superior del lado 26 descendente pueden variarse con diferentes combinaciones y/o proporciones de monómeros en pasadas sucesivas.

Con referencia a la Figura 3, se muestra un diagrama esquemático de alto nivel de otro sistema 40 para polimerizar olefinas. Este sistema es ideal para hacer un copolímero de impacto. Un reactor 44, tal como un único reactor, una serie de reactores o el reactor de circulación multizona se empareja con un reactor 48 de lecho fluidizado o en fase gaseosa corriente abajo que contiene los sistemas catalíticos descritos anteriormente para elaborar copolímeros de impacto con un impacto deseable para el equilibrio de rigidez o mayor suavidad que los que están hechos con sistemas catalíticos convencionales. La entrada 42 se usa para introducir en el reactor 44 componentes del sistema catalizador, olefinas, comonómeros opcionales, gas hidrógeno, un medio fluido, ajustadores de pH, tensoactivos y cualquier otro aditivo. Aunque se muestra solo una entrada, a menudo se emplean muchas. Mediante los medios 46 de transferencia, la poliolefina preparada en el primer reactor 44 se envía a un segundo reactor 48. La alimentación 50 se usa para introducir componentes del sistema catalizador, olefinas, comonómeros opcionales, medios fluidos y cualquier otro aditivo. El segundo reactor 48 puede contener o no componentes del sistema catalizador. De nuevo, aunque solo se muestra una entrada, a menudo se emplean muchas. Una vez que se completa la segunda polimerización o se producen copolímeros de impacto, el producto polimérico se retira del segundo reactor 48 a través de la salida 52 que conduce a un colector 54. El colector 54 puede incluir procesamiento posterior, tal como calentamiento, extrusión, moldeo y similares. Al menos uno del primer reactor 44 y el segundo reactor 48 contiene sistemas catalizadores de acuerdo con la presente descripción.

Cuando se fabrica un copolímero de impacto, se puede formar polipropileno en el primer reactor, mientras que se puede formar un caucho de etileno propileno en el segundo reactor. En esta polimerización, el caucho de etileno propileno en el segundo reactor se forma con la matriz (y particularmente dentro de los poros) del polipropileno formado en el primer reactor. En consecuencia, se forma una mezcla íntima de un copolímero de impacto, en donde el producto polimérico aparece como un único producto polimérico. Tal mezcla íntima no se puede hacer simplemente mezclando 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 basada en pruebas continuas o intermitentes, usando un procesador equipado con una memoria y controladores opcionales. Por ejemplo, un procesador se puede conectar a uno o más de los reactores, entradas, salidas, sistemas de prueba/medición acoplados con los reactores y similares para monitorizar y/o controlar el proceso de polimerización con base en datos preestablecidos relativos a las reacciones, y/o con base en pruebas/medición de datos generados durante una reacción. El controlador puede controlar las válvulas, las tasas de flujo, las cantidades de materiales que ingresan a los sistemas, las condiciones (temperatura, tiempo de reacción, pH, etc.) de las reacciones, y similares, según las instrucciones del procesador. El procesador puede contener o estar acoplado a una memoria que contiene datos relativos a diversos aspectos del proceso de polimerización y/o los sistemas implicados en el proceso de polimerización.

Los sistemas se refieren además a un procedimiento de polimerización que implica polimerizar o copolimerizar olefinas en presencia del sistema catalizador de polimerización descrito anteriormente. El sistema catalizador puede producir un producto polimérico que tiene un tamaño y forma controlados y/o relativamente grandes. En una realización, usando el soporte del catalizador, el sistema catalizador, y/o los métodos descritos en este documento, el producto polimérico tiene sustancialmente un diámetro promedio de aproximadamente 300 μm o más (sobre una base del 50% en volumen). En otra realización, el producto polimérico tiene un diámetro promedio de aproximadamente 1.000 μm o más (sobre una base del 50% en volumen). En otra realización más, el producto polimérico tiene un diámetro promedio de aproximadamente 1.500 μm o más (sobre una base del 50% en volumen). El tamaño relativamente grande del producto polimérico permite que el producto polimérico contenga una gran cantidad de caucho sin afectar negativamente a las propiedades de flujo.

La polimerización de olefinas se lleva a cabo en presencia del sistema catalizador descrito anteriormente. En términos generales, las olefinas se ponen en contacto con el sistema catalizador descrito anteriormente en

condiciones adecuadas para formar los productos poliméricos deseados. En una realización, la polimerización preliminar descrita a continuación se lleva a cabo antes de la polimerización principal. En otra realización, la polimerización se lleva a cabo sin polimerización preliminar. En otra realización más, la formación de copolímeros de impacto se lleva a cabo usando al menos dos zonas de polimerización.

5 La concentración del componente del catalizador sólido de titanio en la polimerización preliminar es usualmente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 200 mM, preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 100 mM, calculada como átomos de titanio por litro de un medio hidrocarbonado inerte descrito a continuación. En una realización, la polimerización preliminar se lleva a cabo añadiendo una olefina y los ingredientes del sistema catalizador anteriores a un medio hidrocarbonado inerte y haciendo reaccionar la olefina en condiciones suaves.

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

La olefina utilizada en la polimerización preliminar puede ser la misma, o diferente de, una olefina para usar en la polimerización principal.

15 La temperatura de reacción para la polimerización preliminar es suficientemente baja para que el polímero preliminar resultante no se disuelva sustancialmente en el medio hidrocarbonado inerte. En una realización, la temperatura es de aproximadamente -20°C a aproximadamente 100°C. En otra realización, la temperatura es de aproximadamente -10°C a aproximadamente 80°C. En otra realización más, la temperatura es de aproximadamente 0°C a aproximadamente 40°C.

Opcionalmente, se puede usar 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 por la polimerización preliminar tenga una viscosidad intrínseca, medida en decalina a 135°C, de al menos aproximadamente 0,2 dl/g, y preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 10 dl/g.

20 En una realización, la polimerización preliminar se lleva a cabo deseablemente de manera que se formen de aproximadamente 0,1 g a aproximadamente 1.000 g de un polímero por gramo del componente del catalizador de titanio del sistema catalizador. En otra realización, la polimerización preliminar se lleva a cabo deseablemente de manera que se formen desde aproximadamente 0,3 g a aproximadamente 500 g de un polímero por gramo del componente del catalizador de titanio. Si la cantidad de polímero formado por la polimerización preliminar es demasiado grande, la eficacia de producir el polímero de olefina en la polimerización principal a veces puede disminuir, y cuando el polímero de olefina resultante se moldea en una película u otro artículo, tienden a producirse ojos de pescado en el artículo moldeado. La polimerización preliminar puede llevarse a cabo por lotes o de forma continua.

25 Después de la polimerización preliminar realizada como anteriormente, o sin realizar ninguna polimerización preliminar, la polimerización principal de una olefina se lleva a cabo en presencia del sistema catalizador de polimerización de olefina descrito anteriormente formado a partir del componente del catalizador sólido de titanio que contiene el compuesto de organoaluminio y los compuestos de organosilicio (donadores externos de electrones).

30 Ejemplos de olefinas que se pueden usar 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 los procesos descritos, estas alfa-olefinas pueden usarse individualmente o en cualquier combinación.

35 En una realización, se homopolimeriza propileno o 1-buteno, o se copolimeriza una mezcla de 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 usualmente de al menos aproximadamente 50% en moles, preferiblemente al menos aproximadamente 70% en moles.

40 Al realizar la polimerización preliminar, el sistema catalizador en la polimerización principal se puede ajustar en el grado de actividad. Este ajuste tiende a dar como resultado un polvo de polímero que tiene una buena morfología y una alta densidad aparente. Además, cuando se lleva a cabo la polimerización preliminar, la forma de partícula del polímero resultante se hace más redondeada o esférica. En el caso de la polimerización en suspensión, la suspensión alcanza excelentes características, mientras que, en el caso de la polimerización en fase gaseosa, el lecho catalítico alcanza excelentes características. Además, en estas realizaciones, se puede producir un polímero que tiene un alto índice de isotacticidad con una alta eficacia catalítica polimerizando una alfa-olefina que tiene al menos aproximadamente 3 átomos de carbono. En consecuencia, cuando se produce el copolímero de propileno, el polvo de copolímero resultante o el copolímero resultan fáciles de manejar.

45

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

En los procesos descritos, la polimerización principal de una olefina se lleva a cabo habitualmente en la fase gaseosa o líquida.

En una realización, la polimerización (polimerización principal) emplea un sistema catalizador que contiene el componente del catalizador de titanio en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,75 mmoles calculada como átomos de Ti por litro del volumen de la zona de polimerización, el compuesto de organoaluminio en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 2.000 moles por mol de átomos de titanio en el componente del catalizador de titanio, y los compuestos de organosilicio (donadores externos), si están presentes, en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 moles calculados como átomos de Si en los compuestos de organosilicio por mol de los átomos de metal en el compuesto de organoaluminio. En otra realización, la polimerización emplea un sistema catalizador que contiene el componente del catalizador de titanio en una cantidad de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,5 mmol calculada como átomos de Ti por litro del volumen de la zona de polimerización, el compuesto de organoaluminio en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 moles por mol de átomos de titanio en el componente del catalizador de titanio, y los compuestos de organosilicio (donadores externos), si están presentes, en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2 moles calculados como átomos de Si en los compuestos de organosilicio por mol de átomos de metal en el compuesto de organoaluminio. En otra realización más, la polimerización emplea un sistema catalizador que contiene los compuestos de organosilicio (donadores externos), si está presente, en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1 mol calculada como átomos de Si en el compuesto de organosilicio por mol de átomos metálicos en el compuesto de organoaluminio.

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

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

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

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

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

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

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

La copolimerización en bloque de propileno y otra alfa-olefina puede llevarse a cabo en dos etapas. La polimerización en una primera etapa puede ser la homopolimerización de propileno o la copolimerización de propileno con la otra alfa-olefina. En una realización, la cantidad de monómeros polimerizados en la primera etapa es de aproximadamente 50 a aproximadamente 95% en peso. En otra realización, la cantidad de monómeros polimerizados en la primera etapa es de aproximadamente 60 a aproximadamente 90% en peso. En los procesos

descritos, esta primera etapa de polimerización puede, según se requiera, llevarse a cabo en dos o más etapas bajo las mismas o diferentes condiciones de polimerización.

5 En una realización, la polimerización en una segunda etapa se lleva a cabo deseablemente de tal manera que la relación molar de propileno respecto a la otra alfa-olefina o alfa-olefinas es de aproximadamente 10/90 a aproximadamente 90/10. En otra realización, la polimerización en una segunda etapa se lleva a cabo deseablemente de manera que la relación molar de propileno respecto a la otra alfa-olefina o alfa-olefinas es de aproximadamente 20/80 a aproximadamente 80/20. En otra realización más, la polimerización en una segunda etapa se lleva a cabo deseablemente de manera que la relación molar de propileno respecto a la otra alfa-olefina o alfa-olefinas es de aproximadamente 30/70 a aproximadamente 70/30. Puede proporcionarse un polímero o copolímero cristalino de
10 otra alfa-olefina en la segunda etapa de polimerización.

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

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

En una realización, las partículas de polímero formadas por los sistemas catalizadores descritos en la presente memoria tienen un diámetro de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 μm . En otra realización, las partículas de polímero tienen un diámetro de aproximadamente 18 a aproximadamente 45 μm . En otra realización más, las partículas de polímero tienen un diámetro de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 μm .

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

Los catalizadores/métodos de esta descripción pueden en algunos casos conducir a la producción de poli-alfa-olefinas que incluyen ICP que tienen solubles en xileno (XS) de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10%. En otra realización, se producen poli-alfa-olefinas que tienen solubles en xileno (XS) de aproximadamente 1% a aproximadamente 6%. En aún otra realización, se producen poli-alfa-olefinas que tienen solubles en xileno (XS) de
35 aproximadamente 2% a aproximadamente 5%. 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, mayor cristalinidad), mientras que un alto valor del % de XS generalmente corresponde a un polímero isotáctico bajo.

En una realización, la eficacia del catalizador (medida como kilogramo de polímero producido por gramo de catalizador por hora) del sistema catalizador es al menos aproximadamente 10. En otra realización, la eficacia del catalizador del sistema catalizador es al menos aproximadamente 30. En otra realización más, la eficacia del catalizador del sistema catalizador es al menos aproximadamente 50.

Los catalizadores/métodos descritos pueden en algunos casos conducir a la producción de poliolefinas que incluyen tener un índice de fluidez (MFR) de aproximadamente 5 a aproximadamente 250 g (10 min)^{-1} . El MFR se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238.

45 Los catalizadores/métodos descritos conducen a la producción que tiene una distribución de peso molecular relativamente estrecha. En una realización, la M_w/M_n de un polímero de polipropileno elaborado con el sistema catalizador descrito es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6. En otra realización, la M_w/M_n de un polímero de polipropileno elaborado con el sistema catalizador descrito es de aproximadamente 3 a aproximadamente 5.

Los siguientes ejemplos ilustran los sistemas catalizadores descritos. A menos que se indique lo contrario en los siguientes ejemplos y en cualquier parte de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso, todas las temperaturas están en grados centígrados, y la presión es igual o cercana a la presión atmosférica.

La adición de anhídrido ftálico y Viscoplex 1-157 juega un papel en la viscosidad de la fase densa. La diferencia de viscosidad entre las dos fases es un factor de la cantidad de fuerza del agitador necesaria para producir un tamaño de partícula dado.

55

A medida que progresan las reacciones químicas, tanto la viscosidad como el tiempo son factores que determinan el tamaño de partícula resultante.

Ejemplo 1

5 Se disolvieron 13,2 g (139 mmol) de cloruro de magnesio, 14,0 g de epíclorhidrina y 33,6 g de fosfato de tributilo en 120 g de hexano a 60°C durante 5 horas con agitación. Luego se añadieron 3,8 gramos de anhídrido ftálico (26 mmol) y la solución se mantuvo durante 1 hora más a 60°C. La solución se enfrió a 0°C y luego se añadieron 152 mL (1,38 mol) de TiCl₄ durante 1,5 horas mientras se mantenía la agitación y una temperatura de 0°C. La mezcla se elevó a 25°C mientras se mantenía la agitación. Se añadieron 5,4 g de VISCOPLEX® (1-254) diluidos en 40 gramos de hexano y la solución se mantuvo durante un período de una hora. El nivel de agitación se puede ajustar para controlar el tamaño de las gotitas. Luego, la mezcla se elevó a 40°C para solidificar las gotitas de fase pesada y finalmente a 85°C y se añadieron 5 mL de ftalato de di-iso-butilo (DIBP) como un donador interno de electrones que se mantuvo durante una hora. El licor madre se filtró luego y se lavó con 200 mL de tolueno durante 10 minutos y se repitió. En este punto, el soporte del catalizador a base de magnesio se recogió para determinar el tamaño de partícula utilizando un instrumento Malvern e imágenes microscópicas. En la Figura 4 se muestra una imagen digital de una vista microscópica (a 125 aumentos) del soporte del catalizador del Ejemplo 1.

El soporte del catalizador a base de magnesio del Ejemplo 1 se activó para usar como un componente del catalizador sólido de titanio para uso en un sistema catalizador de Ziegler-Natta de la siguiente manera. El soporte a base de magnesio se pone en contacto con 45 g de TiCl₄ disuelto en 206,8 g de tolueno a 105°C durante 25 minutos y se repitió tres veces para activar el catalizador de Ziegler-Natta. El catalizador de Ziegler-Natta formado se lava cuatro veces con 150 mL de hexano a 60°C durante 25 a 30 minutos cada repetición y posteriormente se seca bajo nitrógeno.

Ejemplo 2: Ejemplo de polimerización

Los catalizadores de Ziegler-Natta son sensibles al aire y se deben observar procedimientos para evitar la exposición al oxígeno. En general, el compuesto de organoaluminio y cualquier donador externo de electrones opcional se añaden al componente del catalizador sólido de titanio inmediatamente antes de la realización de la polimerización.

El procedimiento de carga del catalizador se diseña de manera que la cantidad de aceite mineral u otro líquido que comprende la suspensión de catalizador (es decir, hexano, aceite mineral u otro disolvente orgánico no polar) tiene un impacto mínimo sobre la polimerización. El componente del catalizador sólido se suspendió con hexano en un recipiente de vidrio con una llave de paso de Teflon®, donde la llave de paso tiene una entrada para permitir una purga continua con nitrógeno gaseoso. El recipiente de vidrio sirve como un dispositivo de carga de catalizador.

Primero, se inyectaron 1,5 mL de trietil aluminio (TEA) al 25% en hexano o un disolvente no polar similar en un reactor de 3,4 litros a 35°C, que estaba libre de aire y humedad mediante una purga con nitrógeno. En segundo lugar, se inyectó 1,0 mL de una solución de metilciclohexil dimetoxisilano (molar) hexano en el reactor de 3,4 litros. De forma similar, se añadieron 10 mg del componente del catalizador sólido de titanio en aceite mineral (1,0 mL) a 3,4 litros. El reactor también se carga a 4 psi con hidrógeno. El reactor se carga con 1.500 mL de propileno líquido (25°C).

La temperatura del reactor se aumenta a 70°C durante 5 minutos y luego se mantiene a 70°C durante 1 hora. Al final de la polimerización, el reactor se purga y se enfría a 20°C. El polipropileno se secó completamente en un horno de vacío. En la Figura 5 se muestra una micrografía de gránulo de polímero con un aumento de 500x.

La Tabla 1 informa el tamaño del componente del catalizador sólido de titanio usado en el Ejemplo 2 para formar el sistema catalizador y el tamaño de partícula del polímero resultante. La Tabla 2 informa la composición química del componente del catalizador sólido de titanio utilizado en el Ejemplo 2 para formar el sistema catalizador, la actividad catalítica del sistema catalizador y las propiedades físicas del polímero resultante.

45 Tabla 1: Componente sólido de titanio y tamaño de partícula de polímero

	D50 (componente de Ti) μm	D50 (final) μm	D50 (partícula de polímero) μm
Ejemplo 2	34,4	27,5	1.188

Tabla 2: Composición catalítica y actividad catalítica

	Ti (% en peso)	Mg (% en peso)	DIBP (% en peso)	CE (kg de PP/g de catalizador)	XS (% en peso)	MFI (g/10 min)	BD (g/mL)
Ejemplo 2	1,17	17,88	16,96	38,1	1,47	5,2	0,463

En las Tablas 1 y 2, d₅₀ representa el tamaño de partículas (diámetro) en las que el 50% de las partículas son menores que ese tamaño, BD representa la densidad aparente y la actividad catalítica neta (CE) reportada en unidades de $\text{kg}_{\text{polimero}}/(\text{g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h})$ se calcula dividiendo la cantidad de polímero de olefina producida (kg) por masa del componente del catalizador sólido de titanio y escalando el valor resultante a un período de tiempo de una hora. La cantidad de producto polimérico se determina restando la cantidad de polímero calculada que se forma en la fase condensada antes de la evaporación de los monómeros de olefina de la masa total del polímero recuperado. En cualquier punto particular en la reacción de polimerización, varía la actividad instantánea de la reacción de producción del polímero de olefina.

Ejemplo 3-34: Factores que afectan el tamaño de partícula del catalizador

Los siguientes ejemplos demuestran la producción de sólidos catalíticos y los factores específicos que pueden influir en el tamaño de partícula resultante. Los ejemplos 3-34 se realizaron utilizando el siguiente procedimiento, con valores específicos de las variables A a E que se observan en la Figura 6.

Se cargó un reactor Buchi de 1 litro equipado con un agitador de 45 pasos de 4 paletas con deflectores con 13,2 gramos de MgCl_2 , 14,1 gramos de epiclorohidrina, 33,6 gramos de fosfato de tributilo y 120 g de hexano. La mezcla agitada (400 rpm) se calentó durante 20 minutos a 60°C y se mantuvo durante 5 horas. La mezcla se enfrió a 0°C hasta que se inició el siguiente acto. La muestra se recalentó a 60°C y se añadieron 4,2 gramos de anhídrido ftálico. Después de 60 minutos, la solución se enfrió a 0°C. TiCl_4 (262 gramos) sobre la variable A mientras se agitaba a 700 rpm. La temperatura de la suspensión se elevó a 5°C y se mantuvo para la variable B. La temperatura se aumentó a la variable C antes de añadir Viscoplex-154 (6 mL) diluido en 40 gramos de hexano. Después de la adición de Viscoplex, la suspensión se mantuvo para la variable D antes de continuar. La temperatura del reactor se aumentó a 85°C sobre los minutos de la variable E. Se añadió DiBP (3 mL) a la mezcla de reacción a 80°C. Una vez que la temperatura de reacción alcanzó 85°C, la mezcla se mantuvo durante 5 minutos, después de lo cual el líquido se eliminó por filtración. El sólido se lavó dos veces con 260 mL de tolueno.

La Figura 6 también reporta datos de tamaño de partícula para cada ejemplo específico. El análisis de los datos experimentales reportados en la Figura 6 mostró que el tamaño de partícula dependía de al menos los siguientes factores:

- la duración del tiempo de adición de TiCl_4 ;
- la duración del tiempo después de que se agregó el material Viscoplex;
- muchos otros factores contribuirían de manera diferente dependiendo de la dilatación de la adición de TiCl_4 , y estos otros factores incluían:
 - el tiempo de espera después de la adición de TiCl_4 ;
 - la temperatura a la que se agregó el material Viscoplex; y
- la velocidad a la que aumentó la temperatura después de que se completó el retraso de Viscoplex.

Por lo tanto, controlando uno o más de los siguientes factores, duración del tiempo de adición de TiCl_4 ; la duración del tiempo después de que se agregó el material Viscoplex; el tiempo de espera después de la adición de TiCl_4 ; la temperatura a la que se agregó el material Viscoplex; y la velocidad a la que se aumentó la temperatura después de que se completó el retardo de Viscoplex, es posible aumentar o disminuir el tamaño de la partícula catalítica resultante.

Como se usa en este documento, los términos alquilo y alcoxi se refieren a un grupo sustituyente que tiene un carácter predominantemente hidrocarbonado que incluye sustituyentes insaturados que tienen dobles o triples enlaces carbono-carbono. El término "alquilo" se refiere a un grupo sustituyente que tiene un átomo de carbono directamente unido a un grupo principal; el término "alcoxi" se refiere a un grupo sustituyente que tiene un átomo de oxígeno directamente unido a un grupo principal. Estos incluyen grupos que no solo son de naturaleza puramente hidrocarbonada (que contienen solo carbono e hidrógeno), sino también grupos que contienen sustituyentes o heteroátomos que no alteran el carácter predominantemente hidrocarbonado del grupo. Dichos sustituyentes pueden

- incluir, pero no se limitan a, grupos halo, carbonilo, éster, hidroxilo, amina, éter, alcoxi y nitro. Estos grupos también pueden contener heteroátomos. Los heteroátomos adecuados serán evidentes para los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, azufre, nitrógeno y particularmente oxígeno, flúor y cloro. Por lo tanto, aunque permanecen en su mayoría de carácter hidrocarbonado, estos grupos pueden contener átomos distintos del carbono presente en una cadena o anillo de otra manera compuesto por átomos de carbono. En general, no estarán presentes más de aproximadamente tres sustituyentes no hidrocarbonados o heteroátomos, y preferiblemente no más de uno, por cada cinco átomos de carbono en cualquier compuesto, grupo o sustituyente descrito como "hidrocarbilo" en el contexto de esta descripción. Los términos alquilo y alcoxi abarcan expresamente grupos alquilo y alcoxi C1-C10 tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, t-butilo, t-butoxi, etoxi, propiloxi, t-amilo, s-butilo, isopropilo, octilo, nonilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, hexoxi, ciclopropoxi, ciclobutoxi, ciclopentoxi y ciclohexoxi, así como cualquiera de los anteriores que tienen hidrógeno sustituido con grupos o átomos hidroxilo, amina o halo. El término arilo incluye expresamente, pero no se limita a, grupos aromáticos tales como fenilo y furanilo, y grupos aromáticos sustituidos con grupos o átomos alquilo, alcoxi, hidroxilo, amina y/o halo, en donde cualquier átomo del sustituyente arilo está unido a un átomo de Si.
- 5
- 10
- 15
- Con respecto a cualquier figura o intervalo numérico para una característica dada, una figura o un parámetro de un intervalo se puede combinar con otra figura o un parámetro de un intervalo diferente para la misma característica para generar un intervalo numérico.

REIVINDICACIONES

1. Un método para elaborar un componente del catalizador sólido de titanio para la producción de una poliolefina, que comprende:
- 5 poner en contacto un compuesto de magnesio no reducible, un epóxido de haloalquilo, una base de Lewis y un disolvente orgánico para formar una mezcla, en donde el disolvente orgánico se selecciona de modo que la mezcla forme al menos dos fases: una fase de magnesio que comprende un compuesto haloalcóxido de magnesio y una fase disolvente
- que comprende el disolvente orgánico, en el que el disolvente es un disolvente basado en alcano no aromático que contiene hasta aproximadamente 25% en peso de tolueno, con base en el peso de la mezcla;
- 10 añadir un haluro de titanio a la mezcla a una primera temperatura;
- añadir un surfactante a la mezcla a una segunda temperatura, la segunda temperatura más alta que la primera temperatura, y
- separar el componente del catalizador sólido de titanio que tiene una forma sustancialmente esférica y un tamaño de la mezcla.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, que comprende, además
- a) controlar el tamaño del componente del catalizador sólido de titanio separado de la mezcla ajustando al menos uno entre la primera temperatura y la segunda temperatura de la mezcla;
- y/o
- b) que comprende adicionalmente: agitar la mezcla a una energía; y controlar el tamaño del componente del catalizador sólido de titanio separado de la mezcla ajustando la energía de agitación.
- 20 3. El método de la reivindicación 1, en el que la esfericidad, f , del componente del catalizador sólido de titanio es mayor que aproximadamente 0,8.
4. El método de la reivindicación 1, en el que
- a) el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en pentano, hexano, heptano, octano y ciclohexano; y
- 25 la base de Lewis comprende un éster de ácido trialquil fosfato o un éster de ácido tributil fosfato;
- y/o
- b) en el que el compuesto de magnesio no reducible es $MgCl_2$, el epóxido de haloalquilo es epiclorohidrina, la base de Lewis es éster de ácido tributilfosfato y el disolvente orgánico es hexano.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el tensoactivo comprende un tensoactivo polimérico.
- 30 6. El método de la reivindicación 1, en el que el contacto entre el compuesto de magnesio no reducible y el epóxido de haloalquilo forma una especie intermedia que tiene un átomo de magnesio unido a una unidad estructural de haloalcóxido.
7. El método de la reivindicación 1, en el que la primera temperatura es de aproximadamente -10 a aproximadamente 10°C y la segunda temperatura es de aproximadamente 15 a aproximadamente 30°C.
- 35 8. El método de la reivindicación 1, que comprende además calentar la mezcla separada en fase a una tercera temperatura para solidificar el soporte del catalizador a base de magnesio, la tercera temperatura más alta que la segunda temperatura, donde la primera temperatura es de aproximadamente -10 a aproximadamente 10°C, la segunda temperatura es de aproximadamente 15 a aproximadamente 30°C, y la tercera temperatura es de aproximadamente 35 a aproximadamente 50°C.
- 40 9. El método de la reivindicación 1, que comprende además combinar el componente del catalizador sólido de titanio con un donante interno de electrones,
- donde el donador interno de electrones comprende preferiblemente un éster de ftalato o preferiblemente un ácido de Lewis.
- 45 10. Un componente del catalizador sólido de titanio para la producción de una poliolefina obtenible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, comprendiendo el componente del catalizador sólido de titanio:
- un compuesto de titanio;

un soporte a base de magnesio;

el componente del catalizador sólido de titanio que tiene una forma sustancialmente esférica y un diámetro medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 μm (sobre una base del 50% en volumen).

5 11. El componente del catalizador sólido de titanio de la reivindicación 10, en el que el intervalo de tamaño de partícula del soporte a base de magnesio es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,75 cuando el intervalo de tamaño de partícula se determina restando el tamaño D10 del tamaño D90, luego dividiendo por el Tamaño D50.

10 12. Un sistema catalizador para la polimerización de una olefina, que comprende: un componente del catalizador sólido de titanio que se puede obtener de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, y que tiene una forma sustancialmente esférica y un diámetro medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 μm (sobre una base del 50% en volumen), el componente del catalizador sólido de titanio que comprende un compuesto de haluro de titanio y un soporte a base de magnesio; y

un compuesto de organoaluminio que tiene al menos un enlace aluminio-carbono.

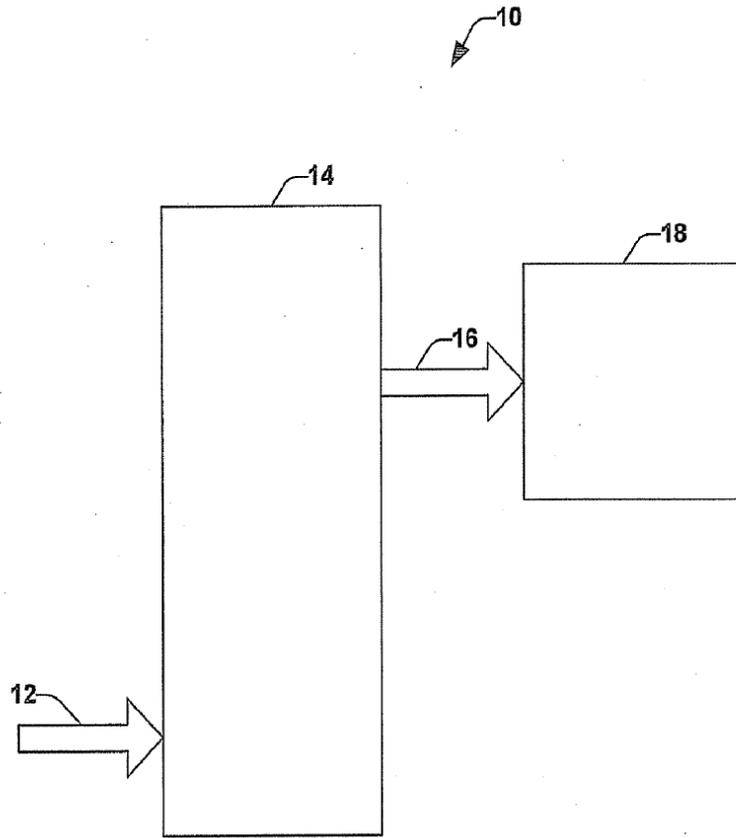


FIG. 1

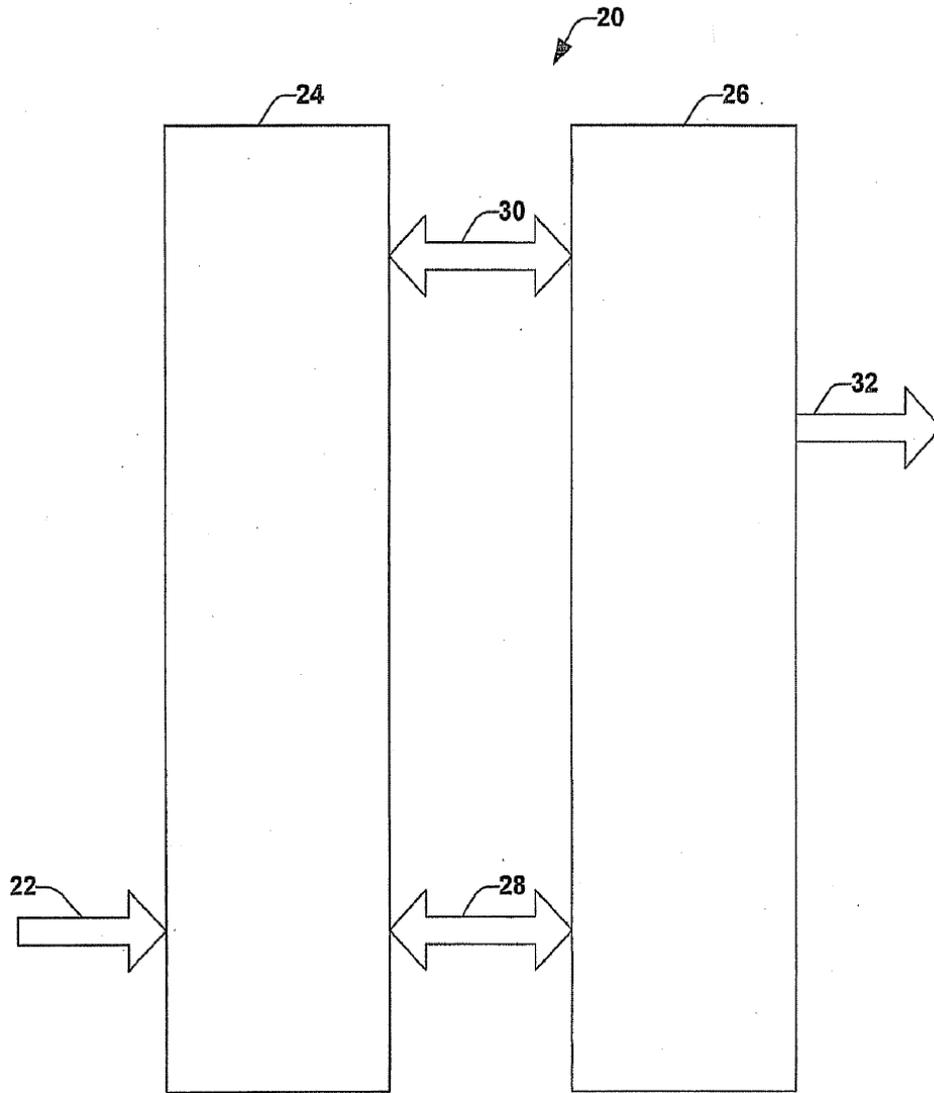


FIG. 2

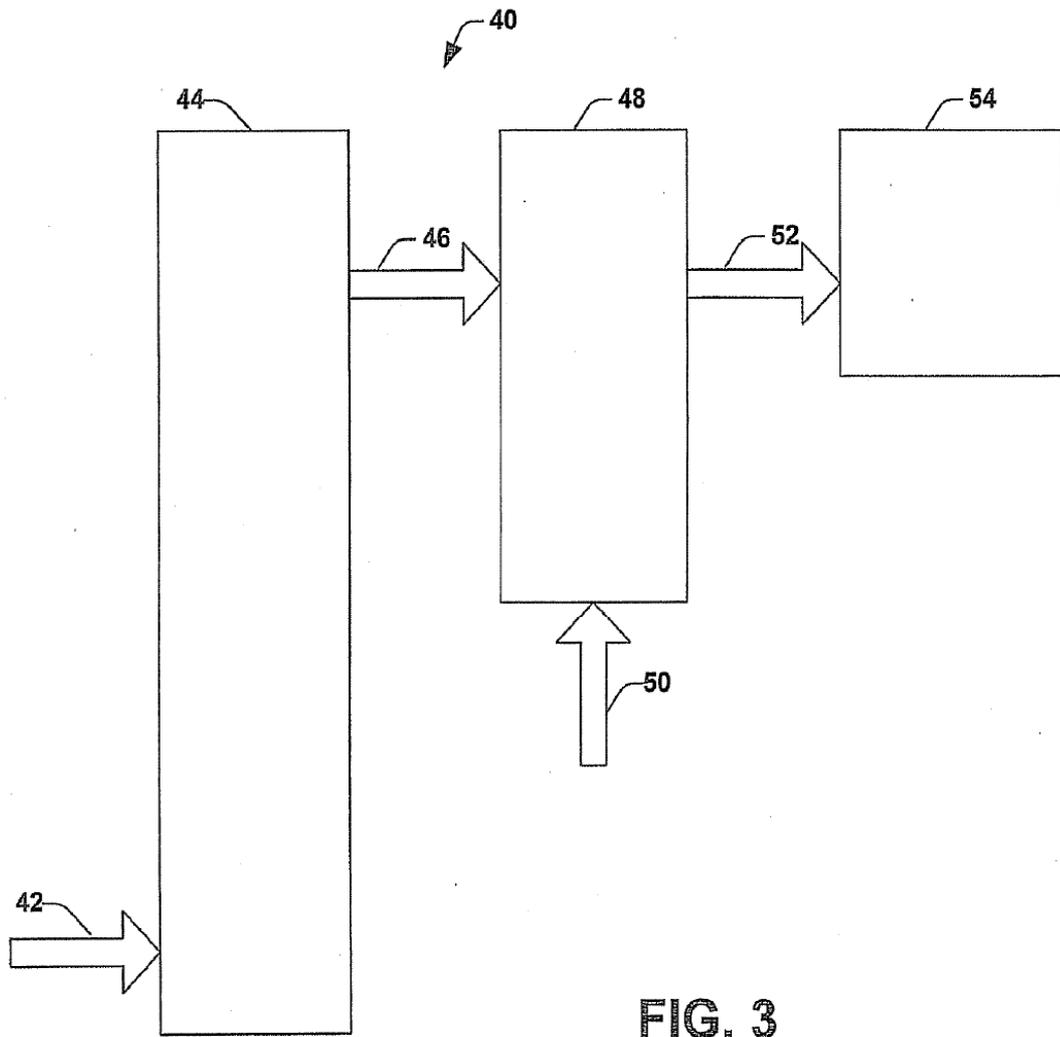


FIG. 3

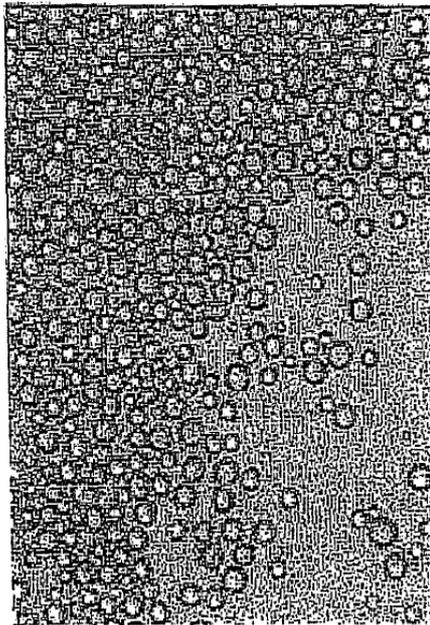


FIG. 4

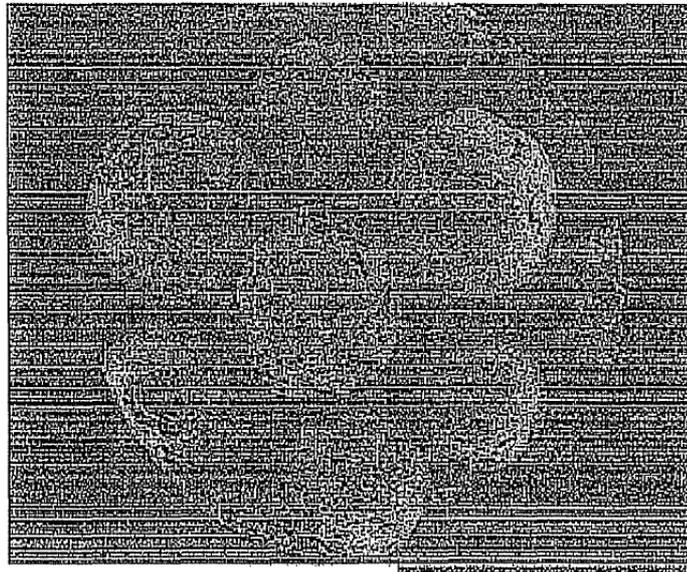


FIG. 5

Ejemplo	A: adición de TIC14	B: después de mantener TIC14	C: temperatura de viscoplex	D: después de mantener viscoplex	E: rampa de tiempo	D10	D50	D90	lapso
	min	min	C	min	min	micrones	micrones	micrones	
3	30	60	25	0	80	9.9	18.5	29.5	1.06
4	30	0	5	0	80	8.9	20.2	48.5	1.96
5	30	0	25	60	20	9.5	19	35	1.34
6	90	0	25	0	20	27.8	48.1	75.1	0.98
7	90	60	5	0	20	25.7	57.1	110.5	1.49
8	90	0	5	60	80	8.5	40.2	60.6	1.30
9	60	30	15	30	50	15.4	30.1	48.1	1.09
10	60	30	15	30	50	14.8	30.3	50.8	1.19
11	30	60	5	60	20	7.4	16.2	28.7	1.31
12	90	0	25	0	20	12.2	51.4	89.9	1.51
13	90	60	25	60	80	21.9	35.1	49.1	0.78
14	30	0	5	0	80	8.9	20.2	48.5	1.96
15	60	30	15	30	50	17.5	35.1	58.7	1.18
16	60	30	15	30	50	18.5	36.4	64.6	1.27
17	30	60	25	0	80	2.8	18.6	29.1	1.41
18	30	0	25	60	20	10	19.3	33.5	1.22
19	90	60	5	0	20	102	276	719	2.23
20	30	60	5	60	20	16	44.3	84.4	1.54
21	90	0	5	60	80	14.6	54.6	95.3	1.48
22	90	60	25	60	80	30.1	43	59.2	0.68
23	30	0	5	0	20	13.7	26.1	43.9	1.15
24	30	60	25	0	20	24.1	37.3	54.2	0.81
25	90	0	5	60	20	28.3	47.1	85.2	1.21
26	90	60	25	60	20	13.9	30.8	48.6	1.12
27	90	60	5	0	80	22.3	46.5	84.5	1.34
28	30	60	5	60	80	14.6	29	53.5	1.34
29	60	30	15	30	50	34.6	52.1	85.2	0.97
30	90	0	25	0	80	45	103	297	2.44
31	30	0	25	60	80	3.4	20.8	31.9	1.37
32	60	30	15	30	50	25.7	42.8	63.8	0.89
33	60	30	15	30	50	8.2	43	62	1.48
34	30	0	5	0	20	5.9	21.6	39.8	1.57

Figura 6