

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 069**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.12.2009** **PCT/US2009/069915**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.07.2010** **WO10078494**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.12.2009** **E 09796926 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018** **EP 2373702**

54 Título: **Composición de procatalizador con donador interno de diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido y método**

30 Prioridad:

31.12.2008 US 141902 P

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

12.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CHEN, LINFENG;
LEUNG, TAK, W. y
TAO, TAO

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 672 069 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

Composición de procatalizador con donador interno de diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido y método

5 Antecedentes

La presente divulgación se refiere a composiciones de procatalizador que contienen un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I) como se define más adelante, como un donador de electrones interno y la incorporación del mismo en composiciones de catalizador y el proceso de preparación de polímeros basados en olefina usando dichas composiciones de catalizador.

En todo el mundo, la demanda de polímeros basados en olefina continua creciendo según las aplicaciones para estos polímeros se hacen más diversas y más sofisticadas. Se conocen composiciones de catalizador de Ziegler-Natta para la producción de polímeros basados en olefina. Las composiciones de catalizador de Ziegler-Natta incluyen típicamente un procatalizador que contiene un haluro de metal de transición (es decir, titanio, cromo, vanadio), un cocatalizador, tal como un compuesto de organoaluminio, y opcionalmente un donador de electrones externo. Los polímeros basados en olefina catalizados por Ziegler-Natta típicamente muestran un estrecho intervalo de distribución del peso molecular. Dada la continua aparición de nuevas aplicaciones para polímeros basados en olefina, la técnica reconoce la necesidad de polímeros basados en olefina con propiedades mejoradas y variadas. Serían deseables composiciones de catalizador de Ziegler-Natta para la producción de polímeros basados en olefina que muestren alta actividad de catalizador durante la polimerización y produzcan polímeros basados en propileo con alta isotacticidad y una amplia distribución del peso molecular.

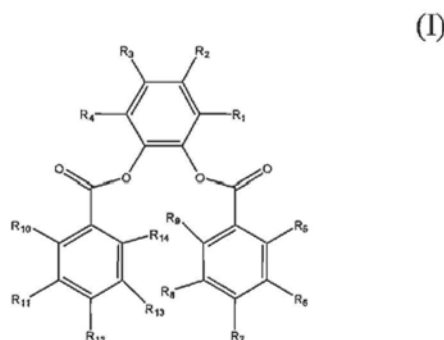
Sumario

La presente divulgación se refiere a composiciones de procatalizador que contienen un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I) como se define más adelante como un donador de electrones interno y la aplicación del mismo en composiciones de catalizador y procesos de polimerización. Las composiciones de catalizador que contienen diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de la presente divulgación demuestran alta actividad durante la polimerización. Además, las presentes composiciones de catalizador que contienen diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido producen olefinas basadas en propileno con alta isotacticidad y una amplia distribución del peso molecular.

En una realización, se proporciona un proceso para producir una composición de procatalizador. El proceso incluye hacer reaccionar un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I) como se define más adelante, un precursor de procatalizador y un agente de halogenación. La reacción sucede en una mezcla de reacción. El proceso incluye formar una composición de procatalizador por medio de halogenación. La composición de procatalizador incluye un donador de electrones interno compuesto del diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I) como se define más adelante.

En una realización, se proporciona una composición de procatalizador. La composición de procatalizador incluye una combinación de un resto de magnesio, un resto de titanio y un donador de electrones interno. El donador de electrones interno incluye un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I) como se define más adelante. El resto de magnesio y/o el resto de titanio puede ser un haluro respectivo.

El diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido tiene la estructura (I):



en la que R_1 - R_{14} son iguales o diferentes. Cada uno de R_1 - R_{14} se selecciona entre hidrógeno, un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos. Al menos uno de R_1 - R_{14} no es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye al menos uno de R_1 - R_4 seleccionado entre un grupo hidrocarbilo

sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y combinaciones de los mismos.

En una realización, la estructura (I) incluye al menos uno de R_5 - R_{14} seleccionado entre un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos.

La presente divulgación proporciona otra composición de procatalizador. En una realización, se proporciona una composición de procatalizador que incluye una combinación de un resto de magnesio, un resto de titanio y un donador de electrones interno mixto. El donador de electrones interno mixto incluye un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I) y un componente donador de electrones.

En una realización, el componente donador de electrones se selecciona entre un ftalato, un etil benzoato, un diéter, y combinaciones de los mismos.

La presente divulgación proporciona una composición de catalizador. La composición de catalizador incluye una composición de procatalizador y un cocatalizador. La composición de procatalizador incluye un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I). En otra realización, la composición de catalizador puede incluir un donador de electrones interno mixto. El donador de electrones interno mixto incluye un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I) y un componente donador de electrones según se ha desvelado anteriormente.

En una realización, la composición de catalizador incluye un donador de electrones externo y/o un agente limitante de la actividad.

La presente divulgación proporciona un proceso de polimerización. En una realización, se proporciona un proceso de polimerización que incluye poner en contacto, en condiciones de polimerización, una olefina con una composición de catalizador. La composición de catalizador incluye un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I). El proceso incluye adicionalmente formar un polímero basado en olefina.

En una realización, la olefina es propileno. El proceso incluye formar un polímero basado en propileno que tiene un índice de polidispersidad de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 15,0.

En una realización, la olefina es propileno. El proceso incluye formar un polímero basado en propileno que tiene un índice de fluidez de aproximadamente 0,01 g/10 min a aproximadamente 800 g/10 min.

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una composición de procatalizador mejorada.

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una composición de catalizador mejorada para la polimerización de polímeros basados en olefina.

Una ventaja de la presente divulgación es una composición de catalizador que contiene un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I), la composición de catalizador que muestra una actividad mejorada durante la polimerización.

Una ventaja de la presente divulgación es una composición de catalizador con un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I) que produce un polímero basado en propileno con amplia distribución del peso molecular.

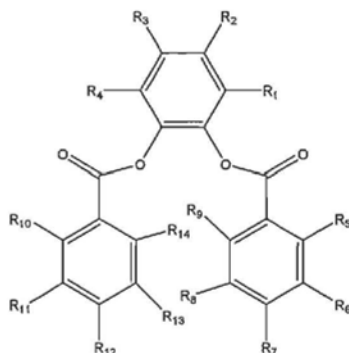
Una ventaja de la presente divulgación es una composición de catalizador que contiene un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I) y tiene una alta actividad catalizadora y produce una olefina basada en propileno con alta isotacticidad, y una amplia distribución del peso molecular.

Descripción detallada

En una realización, se proporciona un proceso para producir una composición de procatalizador. El proceso incluye hacer reaccionar a diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I), un precursor de procatalizador y un agente de halogenación. La reacción sucede en una mezcla de reacción. La reacción da como resultado la formación de una composición de procatalizador. La composición de procatalizador incluye un resto de magnesio, un resto de titanio y un donador de electrones interno. El donador de electrones interno incluye el diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I).

El diéster aromático de fenileno sustituido es un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido que tiene la estructura (I) de más adelante:

(I)



en la que R_1 - R_{14} son iguales o diferentes. Cada uno de R_1 - R_{14} se selecciona entre un hidrógeno, un grupo de hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos. Al menos uno de R_1 - R_{14} no es hidrógeno.

Como se usa en el presente documento, el término "hidrocarbilo" e "hidrocarburo" se refiere a sustituyentes que contienen únicamente hidrógeno y átomos de carbono, incluyendo especies ramificadas o no ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas, policíclicas, condensadas o acíclicas, y combinaciones de las mismas. Los ejemplos no limitantes de grupos hidrocarbilo incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, alcadieno, cicloalqueno, cicloalcadieno, arilo, aralquilo, alquilario y alquino.

Como se usa en el presente documento, las expresiones "hidrocarbilo sustituido" e "hidrocarburo sustituido" se refieren a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes distintos de hidrocarbilo. Un ejemplo no limitante de un grupo sustituyente distinto de hidrocarbilo es un heteroátomo. Como se usa en el presente documento, un "heteroátomo" se refiere a un átomo distinto de carbono o hidrógeno. El heteroátomo puede ser un átomo distinto de carbono de los Grupos IV, V, VI y VII de la Tabla Periódica. Los ejemplos no limitantes de heteroátomos incluyen: halógenos (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S y Si. Un grupo hidrocarbilo sustituido también incluye un grupo halohidrocarbilo y un grupo hidrocarbilo que contiene silicio. Como se usa en el presente documento, el término grupo "halohidrocarbilo" se refiere a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más átomos de halógeno. Como se usa en el presente documento, la expresión "grupo hidrocarbilo que contiene silicio" es un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más átomos de silicio. El átomo o átomos de silicio pueden estar o no en la cadena de carbono.

El precursor de procatalizador puede incluir (i) magnesio, (ii) un compuesto de metal de transición de un elemento de los grupos IV a VIII de la tabla periódica, (iii) un haluro, un oxihaluro y/o un alcóxido de (i) y/o (ii), y (iv) combinaciones de (i), (ii) y (iii). Los ejemplos no limitantes de precursores de procatalizador adecuados incluyen haluros, oxihaluros y alcóxidos de magnesio, manganeso, titanio, vanadio, cromo, molibdeno, zirconio, hafnio, y combinaciones de los mismos.

En la técnica se conocen diversos métodos de preparación de precursores de procatalizador. Estos métodos se describen, entre otras cosas, en los documentos US-A-6.825.146; 5.034.361; 5.082.907; 5.151.399; 5.229.342; 5.106.806; 5.146.028; 5.066.737; 5.077.357; 4.442.276; 4.540.679; 4.547.476; 4.460.701; 4.816.433; 4.829.037; 4.927.797; 4.990.479; 5.066.738; 5.028.671; 5.153.158; 5.247.031; 5.247.032, y en otras partes. En una realización, la preparación del precursor de procatalizador implica halogenación de alcóxidos de magnesio y titanio mixtos, y puede implicar el uso de uno o más compuestos, denominados "agentes de recorte", que ayudan en la formación de composiciones específicas, de bajo peso molecular, de la morfología deseada. Los ejemplos no limitantes de agentes de recorte adecuados incluyen trialkilboratos, especialmente trietilborato, compuestos fenólicos, especialmente cresol, y silanos.

En una realización, el precursor de procatalizador es un compuesto de resto de magnesio (MagMo), un compuesto de magnesio titanio mixto (MagTi) o un compuesto de cloruro de magnesio que contiene benzoato (BenMag). En una realización, el precursor de procatalizador es un precursor de resto de magnesio ("MagMo"). El "precursor de MagMo" contiene magnesio como el único componente de metal. El precursor de MagMo incluye un resto de magnesio. Los ejemplos no limitantes de restos de magnesio adecuados incluyen cloruro de magnesio anhidro y/o su aducto de alcohol, alcóxido de magnesio o arilóxido, haluro de magnesio alcoxi mixto y/o dialcóxido o arilóxido de magnesio carboxilado. En una realización, el precursor de MagMo es un dialcóxido(C_{1-4}) de magnesio. En una realización adicional, el precursor de MagMo es dietoximagnesio.

En una realización, el precursor de procatalizador es un compuesto de magnesio/titanio mixto ("MagTi"). El "precursor de MagTi" tiene la fórmula $Mg_dTi(OR^e)_tX_g$, en la que R^e es un radical hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o COR' , en la que R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático que

tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR^e es igual o diferente; X es independientemente cloro, bromo o yodo, preferentemente cloro; d es de 0,5 a 56, o de 2 a 4; f es de 2 a 116 o de 5 a 15; y g es de 0,5 a 116, o de 1 a 3. Los precursores se preparan mediante precipitación controlada a través de la retirada de un alcohol de la mezcla de reacción usada en su preparación. En una realización, un medio de reacción comprende una mezcla de un líquido aromático, especialmente un compuesto aromático clorado, lo más especialmente clorobenceno, con un alcohol, especialmente etanol. Los agentes de halogenación adecuados incluyen tetrabromuro de titanio, tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio, especialmente tetracloruro de titanio. La retirada del alcohol de la solución usada en la halogenación, da como resultado la precipitación del precursor sólido, que tiene especialmente un área superficial y una morfología deseable. Además, los precursores resultantes son particularmente uniformes en el tamaño de partícula.

En una realización, el precursor de procatalizador es un material de cloruro de magnesio que contiene benzoato ("BenMag"). Como se usa en el presente documento, un "cloruro de magnesio que contiene benzoato" ("BenMag") puede ser un procatalizador (es decir, un precursor de procatalizador halogenado) que contiene un donador de electrones interno de benzoato. El material de BenMag también puede incluir un resto de titanio, tal como un haluro de titanio. El donador interno de benzoato es lábil y puede reemplazarse por otros donadores de electrones durante la síntesis de procatalizador y/o catalizador. Los ejemplos no limitantes de grupos benzoato adecuados incluyen benzoato de etilo, benzoato de metilo, p-metoxibenzoato de etilo, p-etoxibenzoato de metilo, p-etoxibenzoato de etilo, p-clorobenzoato de etilo. En una realización, el grupo benzoato es benzoato de etilo. Los ejemplos no limitantes de precursores de procatalizador de BenMag adecuados incluyen catalizadores de los nombres comerciales SHAC™ 103 y SHAC™ 310 disponibles de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. En una realización, el precursor de procatalizador de BenMag puede ser un producto de halogenación de cualquier precursor de procatalizador (es decir, u precursor de MagMo o un precursor de MagTi) en presencia de un compuesto de benzoato.

La presente composición de procatalizador también incluye un donador de electrones interno. Como se usa en el presente documento, un "donador de electrones interno" es un compuesto añadido durante la formación de la composición de procatalizador que dona un par de electrones a uno o más metales presentes en la composición de procatalizador resultante. Sin quedar ligado a ninguna teoría particular, se cree que el donador de electrones interno ayuda en la regulación de la formación de sitios activos y por tanto potencia la estereoselectividad del catalizador. En una realización, el donador de electrones interno incluye un diéster aromático de fenileno sustituido de estructura (I).

En una realización, el precursor de procatalizador se convierte en un procatalizador sólido por medio de halogenación. La halogenación incluye poner en contacto el precursor de procatalizador con un agente de halogenación en presencia del donador de electrones interno. La halogenación convierte el resto de magnesio presente en el precursor de procatalizador en un soporte de haluro de magnesio una vez se deposita el resto de titanio (tal como un haluro de titanio). Sin desear quedar ligado a teoría alguna concreta, se cree que durante la halogenación, el donador de electrones interno (1) regula la posición del titanio en el soporte basado en magnesio, (2) facilita la conversión de los restos de magnesio y titanio en los haluros respectivos y (3) regula el tamaño de cristallita del soporte de haluro de magnesio durante la conversión. Por lo tanto, la provisión del donador de electrones interno produce una composición de procatalizador con estereoselectividad mejorada.

En una realización, el agente de halogenación es un haluro de titanio que tiene la fórmula $Ti(OR^e)_fX_h$ en la que R^e y X se definen de la manera anterior, f es un número entero de 0 a 3; h es un número entero de 1 a 4; y f + h es 4. En una realización, el agente de halogenación es $TiCl_4$. En una realización adicional, la halogenación se realiza en presencia de un líquido aromático clorado o no clorado, tal como diclorobenceno, o-clorotolueno, clorobenceno, benceno, tolueno o xileno. En otra realización más, la halogenación se realiza mediante el uso de una mezcla de agente de halogenación y líquido aromático clorado que comprende de un 40 a un 60 de porcentaje en volumen del agente de halogenación, tal como $TiCl_4$.

En una realización, la mezcla de reacción se calienta durante la halogenación. El precursor de procatalizador y el agente de halogenación se conectan inicialmente a una temperatura de 0 °C a 60 °C, o de 20 °C a 30 °C, o de 60 °C a 130 °C, y el calentamiento se inicia a una tasa de 0,1 a 10,0 °C/minuto, o a una tasa de 1,0 a 5,0 °C/minuto. El donador de electrones interno puede añadirse más tarde, después de un periodo de contacto inicial entre el agente de halogenación y el precursor de procatalizador. Las temperaturas para la halogenación son de 60 °C a 150 °C (o cualquier valor o subintervalo entre los mismos) o de 90 °C a 120 °C. La halogenación puede continuarse en ausencia sustancial del donador de electrones interno durante un periodo de 5 a 60 minutos, o de 10 a 50 minutos.

La manera en la que el precursor de procatalizador, el agente de halogenación y el donador de electrones interno están conectados puede variarse. En una realización, el precursor de procatalizador se pone en primer lugar en contacto con una mezcla que contiene el agente de halogenación y un compuesto aromático clorado. La mezcla resultante se agita y puede calentarse si se desea. A continuación, el donador de electrones interno se añade a la misma mezcla de reacción sin aislamiento o recuperación del precursor. El proceso anterior puede realizarse en un solo reactor con adición de diversos ingredientes controlados mediante un control de proceso automatizado.

En una realización, el precursor de procatalizador se pone en contacto con el donador de electrones interno antes de

hacer reaccionar con el agente de halogenación.

Los tiempos de contacto del precursor de procatalizador con el donador de electrones interno son de al menos 10 minutos, o al menos 15 minutos, o al menos 20 minutos, o al menos 1 hora a una temperatura de al menos 25 °C, o al menos 50 °C, o al menos 60 °C hasta una temperatura de 150 °C, o hasta 120 °C, o hasta 115 °C, o hasta 110 °C.

En una realización, el precursor de procatalizador, el donador de electrones interno y el agente de halogenación se añaden simultáneamente o sustancialmente simultáneamente.

El procedimiento de halogenación puede repetirse una, dos, tres o más veces según se desee. En una realización, el material sólido resultante se recupera de la mezcla de reacción y se pone en contacto una o más veces en ausencia (o en presencia) de componentes donadores de electrones internos iguales (o diferentes) con una mezcla del agente de halogenación en el compuesto aromático clorado durante al menos 10 minutos, o al menos 15 minutos, o al menos 20 minutos y hasta 10 horas, o hasta 45 minutos, o hasta 30 minutos, a una temperatura de al menos 25 °C, o al menos 50 °C, o al menos 60 °C, a una temperatura de hasta 150 °C, o hasta 120 °C, o hasta 115 °C.

Después del procedimiento de halogenación anterior, la composición de procatalizador sólido resultante se separa del medio de reacción empleado en el proceso final, mediante filtración, por ejemplo, para producir una torta de filtro húmeda. Después, la torta de filtro húmeda puede enjuagarse o lavarse con un diluyente líquido para retirar el $TiCl_4$ sin reaccionar y puede secarse para retirar el líquido residual, si se desea. Típicamente, la composición de procatalizador sólida resultante se lava una o más veces con un "líquido de lavado", que es un hidrocarburo líquido, tal como un hidrocarburo alifático, tal como isopentano, isooctano, isohexano, hexano, pentano u octano. Después, la composición de procatalizador sólida puede separarse y secarse o suspenderse en un hidrocarburo, especialmente un hidrocarburo relativamente pesado, tal como aceite mineral para un almacenamiento o uso posterior.

En una realización, la composición de procatalizador sólida resultante tiene un contenido de titanio del 1,0 por ciento en peso a 6,0 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos, o del 1,5 por ciento en peso al 4,5 por ciento en peso o del 2,0 por ciento en peso al 3,5 por ciento en peso. La proporción en peso de titanio con respecto a magnesio en la composición de procatalizador sólida está adecuadamente entre 1:3 y 1:160, o entre 1:4 y 1:50, o entre 1:6 y 1:30. En una realización, el donador de electrones interno puede estar presente en la composición de procatalizador en una proporción molar de donador de electrones interno con respecto a magnesio de 0,005:1 a 1:1, o de 0,01:1 a 0,4:1. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de procatalizador.

En una realización, la composición de procatalizador puede tratarse adicionalmente mediante uno o más de los siguientes procedimientos antes o después del aislamiento de la composición de procatalizador sólida. La composición de procatalizador sólida puede ponerse en contacto (halogenarse) con una cantidad adicional de compuesto de haluro de titanio, si se desea; puede intercambiarse en condiciones de metátesis con un cloruro de ácido, tal como cloruro de ftaloílo o cloruro de benzoílo; y puede enjuagarse o lavarse, tratarse con calor; o madurarse. Los procedimientos adicionales anteriores pueden combinarse en cualquier orden o emplearse por separado, o no emplearse en absoluto.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna concreta, se cree que (1) la halogenación adicional poniendo en contacto la composición de procatalizador formada previamente con un compuesto de haluro de titanio, especialmente una solución de la misma en un diluyente de halohidrocarburo, y/o (2) el lavado adicional de la composición de procatalizador formada previamente con un halohidrocarburo a una temperatura elevada (100 - 150 °C), da como resultado la modificación deseable de la composición de procatalizador, posiblemente por la retirada de determinados compuestos metálicos inactivos o indeseados que son solubles en el diluyente anterior. Por consiguiente, en una realización, el procatalizador se pone en contacto con un agente de halogenación, tal como una mezcla de un haluro de titanio y un diluyente de halohidrocarburo, tal como $TiCl_4$ y clorobenceno, una o más veces antes del aislamiento o recuperación. En otra realización, el procatalizador se lava a una temperatura entre 100 y 150 °C con clorobenceno o o-clorotolueno una o más veces antes del aislamiento o recuperación.

El presente proceso para producir una composición de procatalizador puede comprender dos o más realizaciones desveladas en el presente documento.

En una realización, se proporciona una composición de procatalizador que incluye una combinación de un resto de magnesio, un resto de titanio y un donador de electrones interno. El donador de electrones interno incluye el diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I). La composición de procatalizador se produce por medio del procedimiento de halogenación anterior que convierte el precursor de procatalizador y el donador de diéster aromático de fenileno sustituido en la combinación de los restos de magnesio y titanio, en la que se incorpora el donador de electrones interno. El precursor de procatalizador a partir del cual se forma la composición de procatalizador puede ser el precursor de resto de magnesio, el precursor mixto de magnesio/titanio, o el precursor de cloruro de magnesio que contiene benzoato.

En una realización, el resto de magnesio es un haluro de magnesio. En otra realización, el haluro de magnesio es un

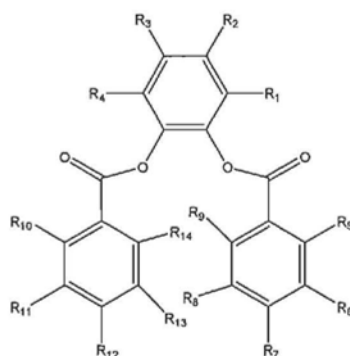
cloruro de magnesio o aducto de cloruro de magnesio alcohol.

En una realización, el resto de titanio es un haluro de titanio, tal como un cloruro de titanio. En otra realización, el resto de titanio es tetracloruro de titanio.

5 En otra realización, la composición de procatalizador incluye un soporte de cloruro de magnesio una vez se deposita un cloruro de titanio y una vez se incorpora el donador de electrones interno.

10 El donador de electrones interno de la composición de procatalizador incluye el diéster aromático de fenileno sustituido de estructura (I):

(I)



15 en la que R₁-R₁₄ son iguales o diferentes. Cada uno de R₁-R₁₄ se selecciona entre hidrógeno, un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos. Al menos uno de R₁-R₁₄ no es hidrógeno.

20 En una realización, el diéster aromático de fenileno sustituido puede ser cualquier diéster aromático de fenileno sustituido según se desvela en la solicitud de patente de Estaos Unidos n.º de serie 61/141.959 presentada el 31 de diciembre de 2008 (Expediente N.º 68188).

25 En una realización, al menos un (o dos, o tres, o cuatro) grupo R de R₁-R₄ se selecciona entre un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos.

30 En una realización, al menos un (o algunos, o todos) grupo R de R₅-R₁₄ se selecciona entre un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos. En otra realización, al menos uno de R₅-R₉ y al menos uno de R₁₀-R₁₄ se selecciona entre un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos.

35 En una realización, al menos uno de R₁-R₄ y al menos uno de R₅-R₁₄ se selecciona entre un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos. En otra realización, al menos uno de R₁-R₄ al menos un R₅-R₉ y al menos uno de R₁₀-R₁₄ se selecciona entre un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos.

40 En una realización, cualquiera de los grupos R consecutivos en R₁-R₄, y/o cualquiera de los grupos R consecutivos en R₅-R₉, y/o cualquiera de los grupos R consecutivos en R₁₀-R₁₄ pueden unirse para formar una estructura inter-cíclica o intra-cíclica. La estructura inter-/intra-cíclica puede ser aromática o no. En una realización, la estructura inter-/intra-cíclica es un anillo de C₅ o C₆ miembros.

50 En una realización, al menos uno de R₁-R₄ se selecciona entre un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y combinaciones de los mismos. Opcionalmente, al menos uno de R₅-R₁₄ puede ser un átomo de halógeno o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Opcionalmente, R₁-R₄, y/o R₅-R₉, y/o R₁₀-R₁₄ pueden unirse para formar una estructura inter-cíclica o una estructura intra-cíclica. La estructura inter-cíclica y/o la estructura intra-cíclica puede ser aromática o no.

En una realización, cualquiera de los grupos R consecutivos en R₁-R₄, y/o en R₅-R₉, y/o en R₁₀-R₁₄, pueden ser miembros de un anillo de C₅-C₆ miembros.

En una realización, la estructura (I) incluye R₁, R₃ y R₄ como hidrógeno. R₂ se selecciona entre un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y combinaciones de los mismos. R₅-R₁₄ son iguales o diferentes y cada uno de R₅-R₁₄ se selecciona entre hidrógeno, un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un halógeno y combinaciones de los mismos.

En una realización, R₂ se selecciona entre un grupo alquilo C₁-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₆ o un grupo cicloalquilo C₃-C₆ sustituido. R₂ puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo t-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo 2,4,4-trimetilpentan-2-ilo, un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo.

En una realización, la estructura (I) incluye R₂ que es metilo y cada uno de R₅-R₁₄ es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R₂ que es etilo y cada uno de R₅-R₁₄ es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R₂ que es t-butilo y cada uno de R₅-R₁₄ es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R₂ que es etoxicarbonilo y cada uno de R₅-R₁₄ es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R₂, R₃ y R₄ cada uno como hidrógeno y R₁ se selecciona entre un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y combinaciones de los mismos. R₅-R₁₄ son iguales o diferentes y cada uno se selecciona entre hidrógeno, un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un halógeno y combinaciones de los mismos.

En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es metilo y cada uno de R₅-R₁₄ es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R₂ y R₄ que son hidrógeno y R₁ y R₃ son iguales o diferentes. Cada uno de R₁ y R₃ se selecciona entre un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y combinaciones de los mismos. R₅-R₁₄ son iguales o diferentes y cada uno de R₅-R₁₄ se selecciona entre un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un halógeno y combinaciones de los mismos.

En una realización, la estructura (I) incluye R₁ y R₃ que son iguales o diferentes. Cada uno de R₁ y R₃ se selecciona entre un grupo alquilo C₁-C₈, un grupo cicloalquilo C₃-C₆ o un grupo cicloalquilo C₃-C₆ sustituido. R₅-R₁₄ son iguales o diferentes y cada uno de R₅-R₁₄ se selecciona entre hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₈ y un halógeno. Los ejemplos no limitantes de grupos alquilo C₁-C₈ adecuados incluyen un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, n-pentilo, i-pentilo, neopentilo, t-pentilo, n-hexilo y 2,4,4-trimetilpentan-2-ilo. Los ejemplos no limitantes de grupos cicloalquilo C₃-C₆ adecuados incluyen grupos ciclopentilo y ciclohexilo. En una realización adicional, al menos uno de R₅-R₁₄ es un grupo alquilo C₁-C₈ o un halógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es un grupo metilo y R₃ que es un grupo t-butilo. Cada uno de R₂, R₄ y R₅-R₁₄ es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R₁ y R₃ que es un grupo isopropilo. Cada uno de R₂, R₄ y R₅-R₁₄ es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye cada uno de R₁, R₅, y R₁₀ como un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₂, R₄, R₆-R₉ y R₁₁-R₁₄ es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye cada uno de R₁, R₇, y R₁₂ como un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, y R₁₄ es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R₁ como un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₇ y R₁₂ es un grupo etilo. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, y R₁₄ es hidrógeno.

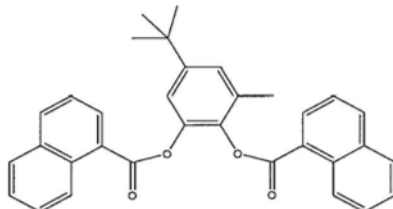
En una realización, la estructura (I) incluye cada uno de R₁, R₅, R₇, R₉, R₁₀, R₁₂, y R₁₄ como un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₂, R₄, R₆, R₈, R₁₁, y R₁₃ es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R₁ como un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₅, R₇,

R₉, R₁₀, R₁₂, y R₁₄ es un grupo i-propilo. Cada uno de R₂, R₄, R₆, R₈, R₁₁, y R₁₃ es hidrógeno.

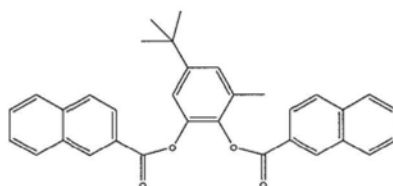
En una realización, el diéster aromático de fenileno sustituido tiene una estructura (II) que incluye R₁, que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₂ y R₄ es hidrógeno. R₈ y R₉ son miembros de un anillo de C₆ miembros para formar un resto 1-naftoilo. R₁₃ y R₁₄ son miembros de un anillo de C₆ miembros para formar otro resto 1-naftoilo. La estructura (II) se proporciona más adelante.

(II)



- 10 En una realización, el diéster aromático de fenileno sustituido tiene una estructura (III) que incluye R₁, que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₂ y R₄ es hidrógeno. R₆ y R₇ son miembros de un anillo de C₆ miembros para formar un resto 2-naftoilo. R₁₂ y R₁₃ son miembros de un anillo de C₆ miembros para formar un resto 2-naftoilo. La estructura (III) se proporciona más adelante.

(III)



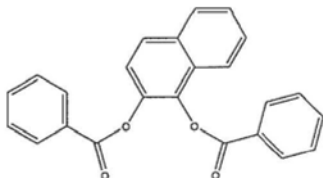
- 15 En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₇ y R₁₂ es un grupo etoxi. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, y R₁₄ es hidrógeno.
- 20 En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₇ y R₁₂ es un átomo de flúor. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, y R₁₄ es hidrógeno.
- En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₇ y R₁₂ es un átomo de cloro. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, y R₁₄ es hidrógeno.
- 25 En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₇ y R₁₂ es un átomo de bromo. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, y R₁₄ es hidrógeno.
- En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₇ y R₁₂ es un átomo de yodo. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, y R₁₄ es hidrógeno.
- 30 En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₆, R₇, R₁₁, y R₁₂ es un átomo de cloro. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₈, R₉, R₁₀, R₁₃, y R₁₄ es hidrógeno.
- 35 En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₆, R₈, R₁₁, y R₁₃ es un átomo de cloro. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₇, R₉, R₁₀, R₁₂, y R₁₄ es hidrógeno.
- En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₂, R₄ y R₅-R₁₄ es un átomo de flúor.
- 40 En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₇ y R₁₂ es un grupo trifluorometilo. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, y R₁₄ es hidrógeno.
- En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₇ y R₁₂ es un grupo etoxicarbonilo. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, y R₁₄ es hidrógeno.
- 45 En una realización, R₁ es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₇ y R₁₂ es un grupo etoxi. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, y R₁₄ es hidrógeno.
- 50 En una realización, la estructura (I) incluye R₁ que es un grupo metilo y R₃ es un grupo t-butilo. Cada uno de R₇ y R₁₂ es un grupo dietilamino. Cada uno de R₂, R₄, R₅, R₆, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₃, y R₁₄ es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R_1 que es un grupo metilo y R_3 es un grupo 2,4,4-trimetilpentan-2-ilo. Cada uno de R_2 , R_4 y R_5 - R_{14} es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R_1 y R_3 , cada uno de los cuales es un grupo sec-butilo. Cada uno de R_2 , R_4 y R_5 - R_{14} es hidrógeno.

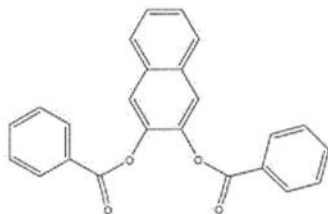
En una realización, el diéster aromático de fenileno sustituido tiene una estructura (IV) por lo que R_1 y R_2 son miembros de un anillo de C_6 miembros para formar un resto 1,2-naftaleno. Cada uno de R_5 - R_{14} es hidrógeno. La estructura (IV) se proporciona más adelante.

(IV)



En una realización, el diéster aromático de fenileno sustituido tiene una estructura (V) por lo que R_2 y R_3 son miembros de un anillo de C_6 miembros para formar un resto 2,3-naftaleno. Cada uno de R_5 - R_{14} es hidrógeno. La estructura (V) se proporciona más adelante.

(V)



En una realización, la estructura (I) incluye R_1 y R_4 que son cada uno un grupo metilo. Cada uno de R_2 , R_3 , R_5 - R_9 y R_{10} - R_{14} es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R_1 que es un grupo metilo. R_4 es un grupo i-propilo. Cada uno de R_2 , R_3 , R_5 - R_9 y R_{10} - R_{14} es hidrógeno.

En una realización, la estructura (I) incluye R_1 , R_3 , y R_4 , cada uno de los cuales es un grupo i-propilo. Cada uno de R_2 , R_5 - R_9 y R_{10} - R_{14} es hidrógeno.

El contenido de etóxido en la composición de procatalizador indica la completitud de la conversión de etóxido de metal precursor en un haluro de metal. El presente donador de electrones interno ayuda en la conversión de etóxido en haluro durante la halogenación. En una realización, la composición de procatalizador incluye de 0,01 % en peso a 1,0 % en peso, o de 0,05 % en peso a 0,5 % en peso de etóxido. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de procatalizador.

En una realización, la composición de procatalizador incluye de 0,1 % en peso a 30,0 % en peso, o de 1,0 % en peso a 25,0 % en peso, o de 5,0 % en peso a 20,0 % en peso de diéster aromático de fenileno sustituido. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de procatalizador.

En una realización, la composición de procatalizador incluye de 0,1 % en peso a 6,0 % en peso, o de 1,0 % en peso a 5,0 % en peso de titanio. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de procatalizador.

En una realización, la proporción molar de magnesio con respecto a donador de electrones interno es de 100:1 a 1:1, o de 30:1 a 2:1, o de 20:1 a 3:1.

En una realización, se proporciona otra composición de procatalizador. La composición de procatalizador incluye una combinación de un resto de magnesio, un resto de titanio y un donador de electrones interno mixto. Como se usa en el presente documento, un "donador de electrones interno mixto" es (i) un diéster aromático de fenileno sustituido, (ii) un componente donador de electrones que dona un par de electrones a uno o más metales presentes en la composición de procatalizador resultante, y (iii) opcionalmente otros componentes. En una realización, el componente donador de electrones es un ftalato, un diéter, un benzoato, y combinaciones de los mismos. La composición de procatalizador con el donador de electrones interno mixto puede producirse por medio del procedimiento de producción de procatalizador como se ha desvelado previamente.

Las presentes composiciones de procatalizador pueden comprender dos o más realizaciones desveladas en el presente documento.

En una realización, se proporciona una composición de catalizador. Como se usa en el presente documento, "una composición de catalizador" es una composición que forma un polímero basado en olefina cuando se pone en contacto con una olefina en condiciones de polimerización. La composición de catalizador incluye una composición de procatalizador y un cocatalizador. La composición de procatalizador puede ser cualquiera de las composiciones de procatalizador anteriores que contienen un diéster aromático de fenileno sustituido. La composición de catalizador puede incluir opcionalmente un donador de electrones externo y/o un agente limitante de la actividad.

En una realización, el donador de electrones interno de la composición de catalizador es un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I). El diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido puede ser cualquier diéster aromático de fenileno sustituido como se desvela en el presente documento.

En una realización, el donador de electrones interno de la composición de catalizador es un donador de electrones interno mixto. El donador de electrones interno mixto puede incluir (i) un diéster aromático de fenileno sustituido y un ftalato, (ii) un diéster aromático de fenileno sustituido y un benzoato (tal como benzoato de etilo), o (iii) un diéster aromático de fenileno sustituido y un diéter.

La composición de catalizador incluye un cocatalizador. Como se usa en el presente documento, un "cocatalizador" es una sustancia capaz de convertir el procatalizador en un catalizador de polimerización activo. El cocatalizador pueden incluir hidruros, alquilos o arilos de aluminio, litio, cinc, estaño, cadmio, berilio, magnesio, y combinaciones de los mismos. En una realización, el cocatalizador es un cocatalizador de hidrocarbilo aluminio representado por la fórmula R_3Al en la que cada R es un radical alquilo, cicloalquilo, arilo o hidruro al menos un R sea un radical hidrocarbilo; dos o tres radicales R pueden unirse en un radical cíclico que forma una estructura heterocíclica; cada R puede ser igual o diferente; y cada R, que es un radical hidrocarbilo, tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. En una realización adicional, cada radical alquilo puede ser de cadena lineal o ramificada y dicho radical hidrocarbilo puede ser un radical mixto, es decir, el radical puede contener grupos alquilo, arilo y/o cicloalquilo. Son ejemplos no limitantes de radicales adecuados: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, n-heptilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, 5,5-dimetilhexilo, n-nonilo, n-decilo, isodecilo, n-undecilo, n-dodecilo.

Los ejemplos no limitantes de compuestos de hidrocarbilo aluminio adecuados son como se indican a continuación: triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, hidruro de di-n-hexilaluminio, dihidruro de isobutilaluminio, dihidruro de n-hexilaluminio, diisobutilhexilaluminio, isobutildihexilaluminio, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-octilaluminio, tri-n-decilaluminio, tri-n-dodecilaluminio. En una realización, el cocatalizador se selecciona entre trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio e hidruro de di-n-hexilaluminio.

En una realización, el cocatalizador es un compuesto de hidrocarbilo aluminio representado por la fórmula R_nAlX_{3-n} en la que $n = 1$ o 2 , R es un alquilo y X es un haluro o alcóxido. Son ejemplos no limitantes de compuestos adecuados como se indican a continuación: metilaluminoxano, isobutilaluminoxano, etóxido de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, tetraetildialuminoxano, tetraisobutildialuminoxano, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de metilaluminio y cloruro de dimetilaluminio.

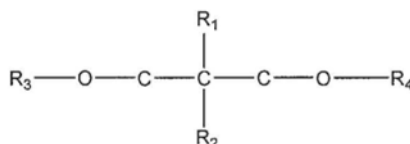
En una realización, el cocatalizador es trietilaluminio. La proporción molar de aluminio con respecto a titanio es de 5:1 a 500:1, o de 10:1 a 200:1, o de 15:1 a 150:1, o de 20:1 a 100:1. En otra realización, la proporción molar de aluminio con respecto a titanio es aproximadamente 45:1.

En una realización, la composición de catalizador incluye un donador de electrones externo. Como se usa en el presente documento, un "donador de electrones externo" es un compuesto añadido independientemente de la formación de procatalizador y contiene al menos un grupo funcional que es capaz de donar un par de electrones a un átomo de metal. Sin estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que el donador de electrones externo potencia la estereoselectividad del catalizador, (es decir, reduce el material soluble de xileno en el polímero formante).

En una realización, el donador de electrones externo puede seleccionarse entre uno o más de los siguientes: un alcoxisilano, una amina, un éter, un carboxilato, una cetona, una amida, un carbamato, una fosfina, un fosfato, un fosfito, un sulfonato, una sulfona y/o un sulfóxido.

En una realización, el donador de electrones externo es un alcoxisilano. El alcoxisilano tiene la fórmula general: $SiR_m(OR')_{4-m}$ (I) donde R independientemente cada vez que aparece es hidrógeno o un hidrocarbilo o un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que contienen uno o más heteroátomos de los Grupos 14, 15, 16 o 17, conteniendo dicho R hasta 20 átomos sin contar hidrógeno y halógeno; R' es un grupo alquilo C_{1-4} ; y m es 0, 1, 2 o 3. En una realización, R es arilo C_{6-12} , alquilo o aralquilo, cicloalquilo C_{3-12} , alquilo C_{3-12} ramificado o grupo amino cíclico o acíclico C_{3-12} , R' es alquilo C_{1-4} y m es 1 o 2. Los ejemplos no limitantes de composiciones de

- silano adecuadas incluyen dicitlopentildimetoxisilano, di-terc-butildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, metilciclohexildietoxisilano, etilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, di-n-propildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, diisobutildietoxisilano, isobutylisopropildimetoxisilano, di-n-butildimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, etiltriethoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, dietilaminotriethoxisilano, ciclopentilpirrolidinodimetoxisilano, bis(pirrolidino)dimetoxisilano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano y dimetildimetoxisilano. En una realización, la composición de silano es dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS), metilciclohexildimetoxisilano (MChDMS) o n-propiltrimetoxisilano (NPTMS) y cualquier combinación de los mismos.
- En una realización, el donador externo puede ser una mezcla de al menos 2 alcoxisilanos. En una realización adicional, la mezcla puede ser dicitlopentildimetoxisilano y metilciclohexildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano y tetraetoxisilano, o dicitlopentildimetoxisilano y n-propiltriethoxisilano.
- En una realización, el donador de electrones externo se selecciona entre uno o más de los siguientes: un benzoato, un succinato y/o un diol éster. En una realización, el donador de electrones externo es 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. En otra realización, el donador de electrones externo es un diéter.
- En una realización, la composición de catalizador incluye un agente limitante de la actividad (ALA). Como se usa en el presente documento, un "agente limitante de la actividad" ("ALA") es un material que reduce la actividad catalizadora a temperatura elevada (es decir, una temperatura mayor a aproximadamente 85 °C). Un ALA inhibe o de otro modo previene el desajuste del reactor de polimerización y asegura la continuidad del proceso de polimerización. Típicamente, la actividad del catalizador de Ziegler-Natta aumenta según sube la temperatura del reactor. El catalizador de Ziegler-Natta también mantiene típicamente alta actividad cerca de la temperatura del punto de ebullición del polímero producido. El calor generado por la reacción de polimerización exotérmica puede provocar que las partículas de polímero formen aglomerados y en última instancia puede conducir a la interrupción de la continuidad para el proceso de producción del polímero. El ALA reduce la actividad catalizadora a temperatura elevada, previniendo de este modo el desajuste del reactor, reduciendo (o previniendo) la aglomeración de partículas y asegurando la continuidad del proceso de polimerización.
- El agente limitante de la actividad puede ser un éster de ácido carboxílico, un diéter, un poli(alqueno glicol), poli(alqueno glicol)éster, un diol éster, y combinaciones de los mismos. El éster de ácido carboxílico puede ser un éster de ácido mono o policarboxílico alifático o aromático. Los ejemplos no limitantes de ésteres de ácido monocarboxílico adecuados incluyen benzoato de etilo y metilo, p-metoxibenzoato de etilo, p-etoxibenzoato de metilo, p-etoxibenzoato de etilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acetato de etilo, p-clorobenzoato de etilo, p-aminobenzoato de hexilo, naftenato de isopropilo, toluato de n-amilo, ciclohexanoato de etilo y pivalato de propilo.
- Los ejemplos no limitantes de ésteres de ácido policarboxílico adecuados incluyen ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-terc-butilo, ftalato de diisoamilo, ftalato de di-terc-amilo, ftalato de dineopentilo, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de di-2-etildecilo, tereftalato de dietilo, tereftalato de dioctilo y tereftalato de bis[4-(viniloxi)butilo].
- El éster de ácido carboxílico alifático puede ser un éster de ácido alifático C₄-C₃₀, puede ser un mono o un poli (dos o más) éster, puede ser de cadena lineal o ramificado, puede ser saturado o insaturado, y cualquier combinación de los mismos. El éster de ácido alifático C₄-C₃₀ también puede estar sustituido con uno o más sustituyentes que contienen heteroátomos del Grupo 14, 15 o 16. Los ejemplos no limitantes de ésteres de ácido alifático C₄-C₃₀ adecuados incluyen alquil ésteres C₁₋₂₀ de ácidos monocarboxílicos C₄₋₃₀ alifáticos, alquil ésteres C₁₋₂₀ de ácidos monocarboxílicos C₈₋₂₀ alifáticos, mono y diésteres de alilo C₁₋₄ de ácidos monocarboxílicos C₄₋₂₀ alifáticos y ácidos dicarboxílicos, alquil ésteres C₁₋₄ de ácidos monocarboxílicos C₈₋₂₀ alifáticos y ácidos dicarboxílicos y derivados de mono o policarboxilato C₄₋₂₀ de (poli)glicoles C₂₋₁₀₀ o (poli)glicol éteres C₂₋₁₀₀. En una realización adicional, el éster de ácido alifático C₄-C₃₀ puede ser un laurato, un miristato, un palmitato, un estearato, un oleato, un sebacato, mono o diacetatos de (poli)(alquilenglicol), mono o dimiristatos de (polialquilenglicol), mono o dilauratos de (poli)(alquilenglicol), mono o dioleatos de (polialquilenglicol), tri(acetato) de glicerilo, gliceril tri-éster de ácidos carboxílicos alifáticos C₂₋₄₀, y mezclas de los mismos. En una realización adicional, el éster alifático C₄-C₃₀ es miristato de isopropilo o sebacato de di-n-butilo.
- En una realización, el agente limitante de la actividad incluye un diéter. El diéter puede ser un compuesto de 1,3-diéter representada por la siguiente estructura (VI):



(VI)

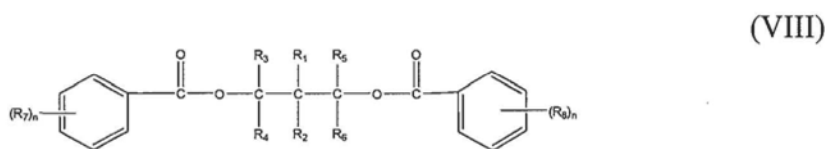
en la que R_1 a R_4 son independientemente los unos de los otros un grupo alquilo, arilo o aralquilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, que puede contener opcionalmente un heteroátomo de los grupos 14, 15, 16 o 17, y R_1 y R_2 pueden ser un átomo de hidrógeno. El dialquiléter puede ser lineal o ramificado y pueden incluir uno o más de los siguientes grupos: radicales alquilo, cicloalifático, arilo, alquilarilo o arilalquilo con 1-18 átomos de carbono e hidrógeno. R_1 y R_2 pueden unirse para formar una estructura cíclica, tal como ciclopentadieno o fluoreno.

En una realización, el agente limitante de la actividad incluye una composición de succinato que tiene la siguiente estructura (VII):



en la que R y R' pueden ser iguales o diferentes, incluyendo R y/o R' uno o más de los siguientes grupos: grupo hidrógeno, alquilo lineal o ramificado, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, que contiene opcionalmente heteroátomos. Una o más estructuras de anillo pueden formarse mediante uno o ambos de los átomos de carbono en las posiciones 2 y 3.

En una realización, el agente limitante de la actividad incluye un éster de diol como se representa mediante la siguiente estructura (VIII):



en la que n es un número entero de 1 a 5. R_1 y R_2 , pueden ser iguales o diferentes, y cada uno puede seleccionarse entre un grupo hidrógeno, metilo, etilo, n -propilo, i -propilo, n -butilo, i -butilo, t -butilo, alilo, fenilo o halofenilo. R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , y R_8 pueden ser iguales o diferentes, y cada uno puede seleccionarse entre hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los grupos R_1 - R_6 pueden contener opcionalmente uno o más heteroátomos que reemplazan a un carbono, hidrógeno o a ambos, seleccionándose el heteroátomo entre nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y un halógeno. R_7 y R_8 , pueden ser iguales o diferentes, y pueden estar enlazados a cualquier átomo de carbono de la posición 2, 3, 4, 5 y 6 de cualquier anillo fenilo.

En una realización, el donador de electrones externo y/o agente limitante de la actividad pueden añadirse en el reactor por separado. En otra realización, el donador de electrones externo y el agente limitante de la actividad pueden mezclarse entre sí con antelación y después añadirse en el reactor en forma de una mezcla. En la mezcla, pueden usarse más de un donador de electrones externo o más de un agente limitante de la actividad. En una realización, la mezcla es dicitolpentildimetoxisilano y miristato de isopropilo, dicitolpentildimetoxisilano y laurato de poli(etilenglicol), dicitolpentildimetoxisilano y miristato de isopropilo, n -propiltrimetoxisilano y miristato de isopropilo, dimetildimetoxisilano y metilciclohexildimetoxisilano y miristato de isopropilo, dicitolpentildimetoxisilano y n -propiltrimetoxisilano y miristato de isopropilo, y dicitolpentildimetoxisilano y tetraetoxisilano y miristato de isopropilo, y combinaciones de los mismos.

En una realización, la composición de catalizador incluye cualquiera de los donadores de electrones externos anteriores junto con cualquiera de los agentes limitantes de la actividad anteriores.

La presente composición de catalizador pueden comprender dos o más realizaciones desveladas en el presente documento.

En una realización, se proporciona un proceso para producir un polímero basado en olefina. El proceso incluye poner en contacto una olefina con una composición de catalizador en condiciones de polimerización. La composición de catalizador incluye un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I). El diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido puede ser cualquier dibenzoato de fenileno sustituido como se desvela en el presente documento. El proceso incluye adicionalmente formar un polímero basado en olefina.

En una realización, la composición de catalizador incluye una composición de procatalizador y un cocatalizador. La composición de procatalizador puede ser cualquier composición de procatalizador como se desvela en el presente

documento. La composición de procatalizador pueden incluir un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I) como el donador de electrones interno o un donador de electrones interno mixto como se desvela en el presente documento. El cocatalizador puede ser cualquier cocatalizador como se desvela en el presente documento. La composición de catalizador puede incluir opcionalmente un donador de electrones externo y/o un agente limitante de la actividad como se ha desvelado previamente.

En una realización, el polímero basado en olefina puede ser una olefina basada en propileno, una olefina basada en etileno, y combinaciones de las mismas. En una realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en propileno.

Pueden introducirse uno o más monómeros de olefina en un reactor de polimerización para reaccionar con el catalizador y para formar un polímero o un lecho fluido de partículas de polímero. Los ejemplos no limitantes de monómeros de olefina adecuados incluyen etileno, propileno, α -olefinas C_{4-20} , tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y similares; diolefinas C_{4-20} , tales como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, 5-etilideno-2-norborneno (ENB) y dicitopentadieno; compuestos aromáticos de vinilo C_{8-40} incluyendo estireno, o-, m- y p-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno; y compuestos aromáticos de vinilo C_{8-40} sustituidos con halógeno, tales como cloroestireno y fluoroestireno.

Como se usa en el presente documento, "condiciones de polimerización" son parámetros de temperatura y presión dentro de un reactor de polimerización adecuados para promover la polimerización entre la composición de catalizador y una olefina para formar el polímero deseado. El proceso de polimerización puede ser una fase de gas, una suspensión o un proceso de polimerización en masa, que funciona en un, o más de un, reactor.

En una realización, la polimerización sucede por medio de polimerización en fase de gas. Como se usa en el presente documento, "polimerización en fase de gas" es el paso de un medio fluidizado ascendente, conteniendo el medio fluidizado uno o más monómeros, en presencia de un catalizador a través de un lecho fluidizado de partículas de polímero mantenido en un estado fluidizado mediante el medio de fluidización. "Fluidización", "fluidizado" o "fluidizante" es un proceso de poner en contacto un gas-sólido en el que un lecho de partículas de polímero divididas finamente se eleva y agita mediante una corriente de gas ascendente. La fluidización sucede en un lecho de partículas cuando un flujo ascendente de fluido a través de los intersticios del lecho de partículas alcanza un diferencial de presión y un incremento de la resistencia friccional que excede el peso de la partícula. Por lo tanto, un "lecho fluidizado" es una pluralidad de partículas de polímero suspendidas en un estado fluidizado mediante una corriente de un medio de fluidización. Un "medio de fluidización" es uno o más gases de olefina, opcionalmente un gas de transporte (tal como H_2 o N_2) y opcionalmente un líquido (tal como un hidrocarburo) que asciende a través del reactor de fase de gas.

Un reactor de polimerización de fase de gas típico (o reactor de fase de gas) incluye un recipiente (es decir, el reactor), el lecho fluidizado, una placa de distribución, un conducto de entrada y salida, un compresor, un refrigerador de gas de ciclo o intercambiador de calor y un sistema de descarga de producto. El recipiente incluye una zona de reacción y una zona de reducción de la velocidad, cada una de las cuales está situada por encima de la placa de distribución. El lecho está situado en la zona de reacción. En una realización, el medio de fluidización incluye gas de propileno y al menos un gas distinto, tal como una olefina y/o un gas de transporte, tal como hidrógeno o nitrógeno.

En una realización, el contacto sucede por medio de suministro de la composición de catalizador en un reactor de polimerización e introduciendo la olefina en el reactor de polimerización. En una realización, el cocatalizador puede mezclarse con la composición de procatalizador (pre-mezcla) antes de la introducción de la composición de procatalizador en el reactor de polimerización. En otra realización, el cocatalizador se añade en el reactor de polimerización independientemente de la composición de procatalizador. La introducción independiente del cocatalizador en el reactor de polimerización puede suceder simultáneamente o sustancialmente simultáneamente, con el suministro de composición de procatalizador.

En una realización, el proceso de polimerización pueden incluir una etapa de pre-polimerización. La pre-polimerización incluye poner en contacto una pequeña cantidad de la olefina con la composición de procatalizador después de que la composición de procatalizador se haya puesto en contacto el co-catalizador y el agente determinante de la selectividad y/o el agente limitante de la actividad. Después, la corriente de catalizador preactivado resultante se introduce en la zona de reacción de polimerización y se pone en contacto con el resto del monómero de olefina que va a polimerizarse, y opcionalmente uno o más de los componentes del donador de electrones externo. La prepolimerización da como resultado la composición de procatalizador que está combinada con el cocatalizador y el agente determinante de la selectividad y/o el agente limitante de la actividad, estando dispersa la combinación en una matriz del polímero formante. Opcionalmente, pueden añadirse cantidades adicionales del agente determinante de la selectividad y/o del agente limitante de la actividad.

En una realización, el proceso de polimerización pueden incluir una etapa de pre-activación. La pre-activación incluye poner en contacto la composición de procatalizador con el co-catalizador y el agente determinante de la selectividad y/o el agente limitante de la actividad. La corriente de catalizador preactivado resultante se introduce a

continuación en la zona de reacción de polimerización y se pone en contacto con el monómero de olefina que va a polimerizarse, y opcionalmente uno o más de los componentes del donador de electrones externo. La pre-activación da como resultado la composición de procatalizador que está combinada con el cocatalizador y el agente determinante de la selectividad y/o el agente limitante de la actividad. Opcionalmente, pueden añadirse cantidades adicionales del agente determinante de la selectividad y/o del agente limitante de la actividad.

En una realización, el proceso incluye mezclar el donador de electrones externo (y opcionalmente el agente limitante de la actividad) con la composición de procatalizador. El donador de electrones externo puede complejarse con el cocatalizador y mezclarse con la composición de procatalizador (pre-mezcla) antes del contacto entre la composición de catalizador y la olefina. En otra realización, el donador de electrones externo y/o el agente limitante de la actividad pueden añadirse independientemente al reactor de polimerización. En una realización, el donador de electrones externo es dicitlopentildimetoxisilano o n-propiltrimetoxisilano.

En otra realización, la composición de catalizador incluye dicitlopentildimetoxisilano o n-propiltrimetoxisilano y un agente limitante de la actividad, tal como miristato de isopropilo.

En una realización, se produce un homopolímero de polipropileno en un primer reactor. El contenido del primer reactor se transfiere a continuación a un segundo reactor en el que se introduce etileno. Esto da como resultado la producción de un copolímero de propileno-etileno en el segundo reactor.

En una realización, se forma un homopolímero de polipropileno mediante la introducción de propileno y cualquiera de las presentes composiciones de procatalizador, cocatalizador, donador de electrones externo y agentes limitantes de la actividad en el primer reactor. El homopolímero de propileno se introduce en el segundo reactor junto con etileno y opcionalmente un donador de electrones externo y/o un agente limitante de la actividad. El donador de electrones externo y el agente limitante de la actividad pueden ser iguales a o diferentes de los componentes respectivos usados en el primer reactor. Esto produce un copolímero de propileno-etileno en el segundo reactor.

En una realización, la olefina, es propileno. El proceso incluye formar un polímero basado en propileno que tiene un índice de fluidez (MFR) de 0,01 g/10 min a 800 g/10 min, o de 0,1 g/10 min a 200 g/10 min, o de 0,5 g/10 min a 150 g/10 min. En una realización más, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno.

En una realización, la olefina es propileno. El proceso incluye formar un polímero basado en propileno que tiene un contenido de solubles en xileno de 0,5 % a 10 %, o de 1 % a 8 %, o de 1 % a 4 %. En una realización adicional, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno.

En una realización, la olefina es propileno. El proceso incluye formar un polímero basado en propileno que tiene un índice de polidispersidad (PDI) de 4 a 15, o de 4 a 10, o de 4 a 8. En una realización adicional, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno.

La presente divulgación proporciona otro proceso. En una realización, se proporciona un proceso de polimerización e incluye poner en contacto propileno y etileno y/o 1-buteno con una composición de catalizador en condiciones de polimerización. La composición de catalizador puede ser cualquier composición de catalizador desvelada en el presente documento que contiene un diéster aromático de fenileno sustituido. El proceso incluye formar un interpolímero basado en propileno aleatorio que tiene un MFR de 0,01 g/10 min a 200 g/10 min, o de 0,1 g/10 min a 100 g/10 min, o de 0,5 g/10 min a 70 g/10 min. El interpolímero basado en propileno formante tiene un contenido de solubles en xileno de 0,5 % a 40 %, o de 1 % a 30 %, o de 1 % a 20 %.

El interpolímero basado en propileno formante tiene un contenido de comonómero en porcentaje en peso en relación a propileno de 0,001 % a 20 %, o de 0,01 % a 15 %, o de 0,1 % a 10 %.

En una realización, el polímero basado en olefina (es decir, polímero basado en propileno) producido por cualquiera de los procesos anteriores comprende un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I).

El presente proceso de polimerización puede comprender dos o más realizaciones desveladas en el presente documento.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna concreta, se cree que las presentes composiciones de catalizador con diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I) donador de electrones interno producen polímeros basados en olefina con una amplia distribución del peso molecular, alta actividad catalizadora y alta estereoselectividad. Además, el presente diéster aromático de fenileno sustituido proporciona ventajosamente a la presente o presentes composiciones de procatalizador, composiciones de catalizador y polímeros basados en olefina, la propiedad de estar exentas de ftalato, o de otro modo carentes o faltas de ftalato y/o derivados de los mismos.

Definiciones

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en el presente documento se referirán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. También, cualquiera de las referencias a un Grupo o Grupos será al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para numerar los grupos. A menos que se indique lo contrario, esté implícito a partir del contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basadas en peso.

El término "comprendiendo", y derivados del mismo, no está destinado a excluir la presencia de cualquier procedimiento, etapa o componente adicional, tanto si el mismo se desvela o no en el presente documento. A fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en el presente documento a través del uso del término "comprendiendo" pueden incluir cualquier compuesto, adyuvante o aditivo adicional tanto polimérico como cualquier otro, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión, "que consiste esencialmente en" excluye del ámbito de cualquier enumeración posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no listado o delimitado específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros listados individualmente, así como en cualquier combinación.

Cualquier intervalo numérico recitado en el presente documento, incluye todos los valores desde al valor inferior hasta el valor superior, en incrementos de una unidad, con la condición de que exista una separación de al menos 2 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor mayor. Como ejemplo, si se indica que la cantidad de un componente, o un valor de una propiedad composicional o física, tal como, por ejemplo, cantidad de un componente de mezcla, temperatura de reblandecimiento, índice de fluidez, etc., está entre 1 y 100, se pretende que todos los valores individuales, tal como, 1, 2, 3, etc., y todos los subintervalos, tal como, 1 a 20, 55 a 70, 197 a 100, etc., estén expresamente enumerados en la presente memoria descriptiva. Para valores que son inferiores a uno, se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea adecuado. Estos son únicamente ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados, debe considerarse que están indicadas expresamente en la presente solicitud. En otras palabras, cualquier intervalo numérico enumerado en el presente documento incluye cualquier valor o subintervalo dentro del intervalo indicado. Se han enumerado intervalos numéricos, según se describe en el presente documento, índice de fluidez de referencia, índice de fluidez y otras propiedades.

Las expresiones "mezcla" o "mezclas de polímeros", como se usa en el presente documento, es una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser miscible o no (sin fase separada a nivel molecular). Dicha mezcla puede ser o no de fases separadas. Dicha mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según se determina de espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

El término "composición", como se usa en el presente documento, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

El término "polímero" es un compuesto macromolecular preparado mediante la polimerización de monómeros del mismo tipo o de tipos distintos. "Polímero" incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etc. El término "interpolímero" significa un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Este incluye, pero sin limitación, copolímeros (lo que habitualmente se refiere a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros, terpolímeros (lo que habitualmente se refiere a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros), tetrapolímeros (lo que habitualmente se refiere a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros), y similares.

El término "interpolímero", como se usa en el presente documento, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genero interpolímero incluye por tanto copolímeros, empleado habitualmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "polímero basado en olefina" es un polímero que contiene, en forma polimerizada, una mayoría de porcentaje en peso de una olefina, por ejemplo etileno o propileno, basado en el peso total del polímero. Los ejemplos no limitantes de polímeros basados en olefina incluyen polímeros basados en etileno y polímeros basados en propileno.

La expresión, "polímero basado en etileno", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende una mayoría de porcentaje en peso de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso total de monómeros polimerizables), y puede comprender opcionalmente al menos un comonómero polimerizado.

La expresión, "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en el presente documento, se refiere a un interpolímero que comprende una mayoría de porcentaje en peso de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y al menos una α -olefina polimerizada.

La expresión, "polímero basado en propileno", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende una mayoría de porcentaje en peso de monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y puede comprender opcionalmente al menos un comonómero polimerizado.

5 El término "alquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un radical hidrocarburo acíclico, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado. Los ejemplos no limitantes de radicales alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo (o 2-metilpropilo), etc. Los alquilos tienen 1 y 20 átomos de carbono.

10 La expresión "alquilo sustituido", como se usa en el presente documento, se refiere a un alquilo como acaba de describirse en el que uno o más átomos de hidrógeno enlazados a cualquier carbono del alquilo está reemplazado por otro grupo, tal como un halógeno, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, haloalquilo, hidroxilo, amino, fosforo, alcoxi, amino, tio, nitro, y combinaciones de los mismos. Los alquilos sustituidos adecuados incluyen, por ejemplo, bencilo, trifluorometilo y similares.

15 El término "arilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un sustituyente aromático que puede ser un solo anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están condensados entre sí, enlazados covalentemente, o unidos a un grupo común, tal como un resto metileno o etileno. El anillo o anillos aromáticos pueden incluir fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros. Los arilos tienen 1 y 20 átomos de carbono.

20 MÉTODOS DE ENSAYO

El módulo de flexión se determina de acuerdo con ASTM D790-00.

25 El índice de fluidez se mide de acuerdo con el método de ensayo ASTM D 1238-01 a 230° con un peso de 2,16 kg para polímeros basados en propileno.

Los solubles de xileno (XS) se miden usando un método de RMN ^1H como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 5.539.309.

30 El índice de polidispersidad (PDI) se mide mediante un reómetro AR-G2 que es un espectrómetro dinámico de control de la tensión fabricado por TA Instruments usando un método de acuerdo con Zeichner GR, Patel PD (1981) "A comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology" Proc. del 2º Congreso Mundial de Ingeniería Química, Montreal, Canadá. Se usa un horno ETC para controlar la temperatura a 180 °C $\pm$ 0,1 °C. Se usa nitrógeno para purgar la interior del horno para preservar la muestra de la degradación por oxígeno y humedad. Se usa un par de conos de 25 mm de diámetro y un portamuestras. Las muestras se moldean por compresión de una placa de 50 mm x 100 mm x 2 mm. Después las muestras se cortan en un cuadrado de 19 mm y se cargan en el centro de la placa inferior. La geometría del cono superior es (1) Ángulo de cono: 5:42:20 (grad:min:1); (2) Diámetro: 25 mm; (3) Hueco de truncamiento: 149 μm (micrómetros). La geometría de la placa inferior es un cilindro de 25 mm.

40 Procedimiento de ensayo:

(1) El cono y el portamuestras se calientan el horno ETC a 180 °C durante 2 horas. Después, el hueco se pone a cero con una atmósfera de protección de gas de nitrógeno.

45 (2) El cono se eleva a 2,5 mm y la muestra se carga en la parte superior de la placa inferior.

(3) Iniciar cronometraje durante 2 minutos.

(4) El cono superior se baja inmediatamente para apoyarlo ligeramente en la parte superior de la muestra observando la fuerza normal.

50 (5) Después de dos minutos la muestra se exprime a un hueco de 165 μm (micrómetros) bajando el cono superior.

(6) Se observa la fuerza normal. Cuando la fuerza normal desciende a $<0,05$ Newton, el exceso de muestra se retira del borde del cono y del portamuestras con una espátula.

(7) El cono superior se baja de nuevo al hueco de truncamiento que es de 149 μm (micrómetros).

(8) En estas condiciones se realiza un ensayo de barrido de frecuencia oscilatoria:

55 Ensayo retrasado a 180 °C durante 5 minutos.

Frecuencias: de 628,3 r/s a 0,1 r/s.

Velocidad de adquisición de datos: punto/decenio.

Tensión: 10 %

60 (9) Cuando el ensayo se completa, el módulo transversal (G_c) se detecta mediante el programa de análisis de datos Rheology Advantage suministrado por TA Instruments.

(10) $\text{PDI} = 100.000 \div G_c$ (en unidades de Pa).

65 El punto de fusión final $T_m(f)$ es la temperatura para fundir el cristal más perfecto en la muestra y se considera como una medida de la isotacticidad y la cristalizabilidad inherente del polímero. El ensayo se realizó usando un

Calorímetro de barrido diferencial TA Q100. Una muestra se calienta de 0 °C a 240 °C a una velocidad de 80 °C/min, se enfría a la misma velocidad a 0 °C, después se calienta de nuevo a la misma velocidad a 150 °C, se mantiene a 150 °C durante 5 minutos y después se calienta de 150 °C a 180 °C a 1,25 °C/min. El T_m(f) se determina a partir de este último ciclo calculando el inicio de la línea base al final de la curva de calentamiento.

Procedimiento de ensayo:

- (1) Calibrar instrumento con indio de alta pureza como patrón.
- (2) Purgar el cabezal/célula del instrumento con un caudal constante de 50 ml/min de nitrógeno constantemente.
- (3) Preparación de la muestra:

Moldeo por compresión de 1,5 g de muestra en polvo usando un molde de compresión 30-G302H-18-CX Wabash de 30.000 kg (30 ton): (a) calentar mezcla a 230 °C durante 2 minutos a contacto; (b) comprimir la muestra a la misma temperatura con una presión de 20.000 kg (20 ton) durante 1 minuto; (c) enfriar la muestra a 7,2 °C (45°F) y mantener durante 2 minutos con una presión de 20.000 kg (20 ton); (d) cortar la placa en 4 de aproximadamente el mismo tamaño, apilarlos y repetir las etapas (a) - (c) en orden para homogeneizar la muestra.

- (4) Pesar un trozo de la muestra (preferiblemente entre 5 a 8 mg) de la placa de muestra y sellarla en un recipiente para muestras de aluminio convencional. Poner el recipiente sellado que contiene la muestra en el lado de la muestra del cabezal/célula del instrumento y poner un recipiente sellado vacío en el lado de referencia. Si se usa un automuestreador, pesar varios especímenes de muestra diferentes y ajustar la máquina para una secuencia.

(5) Mediciones:

- (i) Almacenamiento de datos: apagado
- (ii) Aumento de 80,00 °C/min a 240,00 °C
- (iii) Isothermo durante 1,00 min
- (iv) Disminución de 80,00 °C/min a 0,00 °C
- (v) Isothermo durante 1,00 min
- (vi) Aumento de 80,00 °C/min a 150,00 °C
- (vii) Isothermo durante 5,00 min
- (viii) Almacenamiento de datos: encendido
- (ix) Aumento de 1,25 °C/min a 180,00 °C
- (x) Fin del método

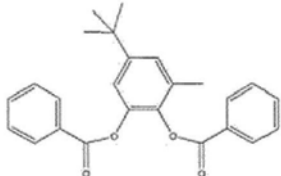
(6) Cálculos: T_m(f) se determina mediante el corte de dos líneas. Dibujar una línea desde la línea base de alta temperatura. Dibujar otra línea desde la desviación de la curva elegida hasta el final de la curva en el lado de alta temperatura.

A modo de ejemplo y no de limitación, ahora se proporcionarán ejemplos de la presente divulgación.

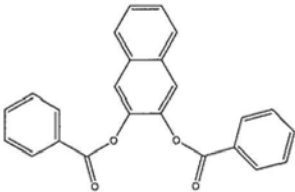
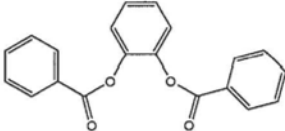
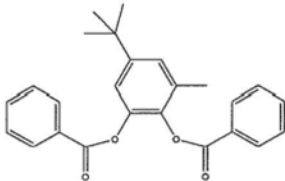
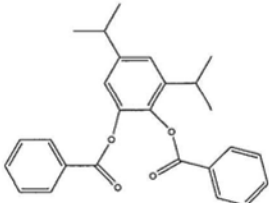
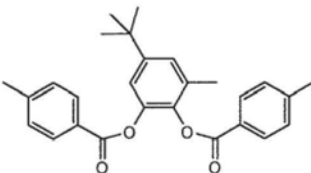
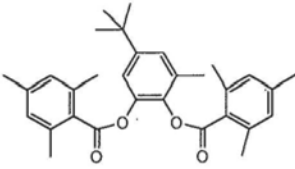
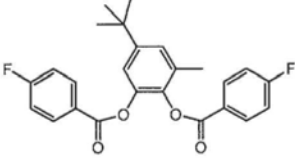
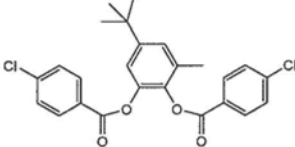
I. DIÉSTER AROMÁTICO DE FENILENO SUSTITUIDO.

Puede sintetizarse diéster aromático de fenileno sustituido de acuerdo con la solicitud de patente de Estados Unidos con n.º de serie 61/141.959 presentada el 31 de diciembre de 2008. En la siguiente Tabla 1 se proporcionan ejemplos no limitantes de diéster aromático de fenileno sustituido adecuado.

Tabla 1

Compuesto	Estructura	RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃ , ppm)
dibenzoato de 1,2-fenileno (IED1)*		δ 8,08 (dd, 4H), 7,54 (tt, 2H), 7,34-7,43 (m, 8H).
dibenzoato de 3-metil-5-terc-butil-1,2-fenileno (IED2)		δ 8,08 (dd, 2H), 8,03 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,50 (tt, 1H), 7,38 (t, 2H), 7,34 (t, 2H), 7,21 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 2,28 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).

Compuesto	Estructura	RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , ppm)
dibenzoato de 3,5-diisopropil-1,2-fenileno (IED3)		δ 8,08 (dd, 2H), 7,00 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,48 (tt, 1H), 7,39 (t, 2H), 7,31 (t, 2H), 7,11 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 3,11 (hept., 1H), 2,96 (hept., 1H), 1,30 (d, 6H), 1,26 (d, 6H).
dibenzoato de 1,2-fenileno (IED1)*		δ 8,08 (dd, 4H), 7,54 (tt, 2H), 7,34-7,43 (m, 8H).
dibenzoato de 3-metil-5-terc-butil-1,2-fenileno (IED2)		δ 8,08 (dd, 2H), 8,03 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,50 (tt, 1H), 7,38 (t, 2H), 7,34 (t, 2H), 7,21 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 2,28 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).
dibenzoato de 3,5-diisopropil-1,2-fenileno (IED3)		δ 8,08 (dd, 2H), 7,00 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,48 (tt, 1H), 7,39 (t, 2H), 7,31 (t, 2H), 7,11 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 3,11 (hept., 1H), 2,96 (hept., 1H), 1,30 (d, 6H), 1,26 (d, 6H).
dibenzoato de 3,6-dimetil-1,2-fenileno (IED4)		δ 8,08 (d, 2H), 7,51 (t, 1H), 7,34 (d, 2H), 7,11 (s, 2H), 2,23 (s, 6H).
dibenzoato de 4-t-butil-1,2-fenileno (IED5)		δ 8,07 (dd, 4H), 7,54 (m, 2H), 7,30-7,40 (m, 7H), 1,37 (s, 9H).
1,2-fenileno dibenzoato de 4-metilo (IED6)		δ (ppm) 8,07 (d, 4H), 7,54 (t, 2H), 7,37 (t, 4H), 7,27 (d, 1H), 7,2 (s, 1H), 7,15 (d, 1H), 2,42 (s, 3H).
dibenzoato de 1,2-naftaleno (IED7)		δ 8,21-8,24 (m, 2H), 8,08-8,12 (m, 2H), 7,90-7,96 (m, 2H), 7,86 (d, 1H), 7,60 (m, 1H), 7,50-7,55 (m, 4H), 7,46 (t, 2H), 7,37 (t, 2H).

Compuesto	Estructura	RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , ppm)
dibenzoato de 2,3-naftaleno (IED8)		δ 8,08-8,12 (m, 4H), 7,86-7,90 (m, 4H), 7,51-7,58 (m, 4H), 7,38 (t, 4H)
dibenzoato de 1,2-fenileno (IED1)*		δ 8,08 (dd, 4H), 7,54 (tt, 2H), 7,34-7,43 (m, 8H).
dibenzoato de 3-metil-5-terc-butil-1,2-fenileno (IED2)		δ 8,08 (dd, 2H), 8,03 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,50 (tt, 1H), 7,38 (t, 2H), 7,34 (t, 2H), 7,21 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 2,28 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).
dibenzoato de 3,5-diisopropil-1,2-fenileno (IED3)		δ 8,08 (dd, 2H), 7,00 (dd, 2H), 7,53 (tt, 1H), 7,48 (tt, 1H), 7,39 (t, 2H), 7,31 (t, 2H), 7,11 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 3,11 (hept., 1H), 2,96 (hept., 1H), 1,30 (d, 6H), 1,26 (d, 6H).
di(4-metilbenzoato) de 3-metil-5-terc-butil-1,2-fenileno (IED9)		δ (ppm) 7,98 (d, 2H), 7,93 (d, 2H), 7,18 (d, 4H), 7,15 (d, 2H), 2,38 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 2,26 (s, 3H), 1,35 (s, 9H).
di(2,4,6-trimetilbenzoato) de 3-metil-5-terc-butil-1,2-fenileno (IED10)		δ (ppm) 7,25 (s, 1H), 7,21 (s, 1H), 6,81 (d, 4H), 2,36 (s, 3H), 2,30 (d, 6H), 2,25 (s, 6H), 2,23 (s, 6H), 1,36 (s, 9H).
di(4-fluorobenzoato) de 3-metil-5-terc-butil-1,2-fenileno (IED11)		δ 7,98 (dd, 4H), 7,36 (dd, 4H), 7,21 (s, 1H), 7,17 (s, 1H), 2,26 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).
di(4-clorobenzoato) de 3-metil-5-terc-butil-1,2-fenileno (IED12)		δ 7,98 (dd, 4H), 7,36 (dd, 4H), 7,21 (s, 1H), 7,17 (s, 1H), 2,26 (s, 3H), 1,34 (s, 9H).
* comparativo		

II. Composiciones de Procatalizador

Un precursor de procatalizador se carga, de acuerdo con el peso mostrado en la Tabla 2, en un matraz equipado con

agitación mecánica y filtración en la parte inferior. Se introducen 60 ml de un disolvente mixto de TiCl_4 y clorobenceno (1/1 en volumen) en el matraz y después se añaden 2,52 mmol de donador de electrones interno. La mezcla se calienta a 115 °C y permanece a la misma temperatura durante 60 minutos con agitación a 250 rpm antes de retirar por filtración el líquido. Se añaden de nuevo 60 ml de disolvente mixto y la reacción se deja continuar a la misma temperatura deseada durante 60 minutos con agitación, seguido de filtración. Este proceso se repite una vez. Se usan 70 ml de iso-octano para lavar el sólido resultante a temperatura ambiente. Después de retirarse el disolvente por filtración, el sólido se seca mediante un flujo de N_2 .

Tabla 2

Precursor de procatalizador	Peso
MagTi-1	3,0 g
SHAC™ 310	2,0g

MagTi-1 es un precursor mixto de Mag/Ti con una composición de $\text{Mg}_3\text{Ti}(\text{OEt})_8\text{Cl}_2$ (un precursor de MagTi preparado de acuerdo con el ejemplo 1 en la Patente de Estados Unidos N.º 6.825.146) con un tamaño de partícula promedio de 50 μm (micrómetros). SHAC™ 310 es un catalizador que contiene benzoato (un precursor de procatalizador de BenMag con un tamaño de partícula promedio de 27 μm (micrómetros) con benzoato de etilo como donador de electrones interno preparado de acuerdo con el Ejemplo 2 en Patente de Estados Unidos N.º 6.825.146. En la Tabla 3 se enumera el contenido de titanio para cada una de las composiciones de procatalizador resultantes.

En la Tabla 3 se exponen composiciones de procatalizador producidas por medio del procedimiento anterior.

Tabla 3

Procatalizador N.º	Precursor	Donador 1	Donador 2	Ti (%)	OEt (%)	EB (%)	Donador 1 (%)
4949-27-1	MagTi-1	DiBP		3,03	0,21	0	13,68
4949-29-2	MagTi-1	DiBP		3,26	0,19	0	13,27
4949-4-2	MagTi-1	IED1		3,17	0,26	4,94	traza
4949-5-2	SHAC™ 310	IED1		3,88	0,2	1,96	traza
4949-8-2	MagTi-1	IED1	EB	3,13	0,39	6,29	1,27
4949-25-1	MagTi-1	IED2		3,52	0,27	4,08	10,31
4949-25-2	SHAC™ 310	IED2		3,23	0,11	2,33	10,62
4949-54-1	MagTi-1	IED3		4,1	0,32	5,02	8,19
4949-54-2	MagTi-1	IED3	EB	3,71	0,28	8,87	5,61
4949-51-3	MagTi-1	IED4		2,73	0,35	0,37	8,65
4949-51-4	MagTi-1	IED4	EB	2,52	0,34	1,68	7,51
1590-29-1	MagTi-1	IED5		3,13	0,33	0,26	4,50
15990-29-2 ¹	MagTi-1	IED5		2,82	0,25	0,08	5,64
1590-29-3 ²	MagTi-1	IED5		3,99	0,37	0,28	6,15
1910-27-3	MagTi-1	IED6		3,41	0,89	1,22	13,15
1910-27-4	SHAC™ 310	IED6		3,05	0,21	1,32	9,24
1590-28-1	MagTi-1	IED7		3,35	0,2	0,22	NM
1590-28-3	MagTi-1	IED8		3,73	0,19	0,15	NM
1910-14-1	MagTi-1	IED9		3,19	0,17	0	2,56
1910-14-2	SHAC™ 310	IED9		2,93	0,07	0,39	3,63
1910-14-3	MagTi-1	IED9	MeBC	2,97	0,26	0	1,36
1910-27-1	MagTi-1	IED10		3,95	0,44	0	NM

Procatalizador N.º	Precursor	Donador 1	Donador 2	Ti (%)	OEt (%)	EB (%)	Donador 1 (%)
1910-16-1	MagTi-1	IED11		2,94	0,12	0	12,23
1910-16-2	SHAC™ 310	IED11		3,03	0,07	0,93	7,54
1910-16-3	MagTi-1	IED12		2,76	0,16	0	12,14
1910-16-4	SHAC™ 310	IED12		1,82	0,10	0,60	8,75
¹ = IED añadido durante una 1ª y una 2ª halogenación (TiCl ₄) ² = IED añadido durante una 1ª, una 2ª, y una 3ª halogenación (TiCl ₄) EB = benzoato de etilo DEP = ftalato de dietilo DiBP = ftalato de diisobutilo IED = donador de electrones interno (de la Tabla 1) MeBC = cloruro de p-metilbenzoílo NM = no medido OEt = etóxido % = porcentaje en peso basado en el peso total de la composición de procatalizador							

III. Polimerización

- La polimerización se realiza en propileno líquido en un autoclave de 1 galón (3,79 l) usando una inyección separada.
- 5 El donador de electrones externo es n-propiltrimetoxisilano (NPTMS) o dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS). Después de acondicionarlo, el reactor se carga con 1375 g de propileno y una cantidad deseada de hidrógeno y se lleva a 62 °C. El donador de electrones externo, una solución de trietilaluminio 0,27 M en iso-octano y una cantidad adecuada de suspensión de catalizador al 5,0 % en peso en aceite mineral (como se indica en las tablas de datos más adelante) se premezclan en el mismo vial durante 20 minutos a temperatura ambiente y después se cargan en
- 10 el reactor, seguido de enjuague con isooctano usando una bomba de inyección de catalizador a alta presión para iniciar la polimerización. Después de la exotermia, la temperatura se controla a 67 °C. El tiempo de proceso es 1 hora.

- En la Tabla 4 se proporcionan el rendimiento de catalizador de referencia y las propiedades del polímero resultante.
- 15

Tabla 4

Procatalizador N.º	Precursor	Donador 1	Donador 2	EED	Procatalizador (mg)	TEAI (mmol)	Al/ EED	H ₂ (scc)	Actividad (kg/g-h)	Densidad aparente (g/cc)	Flujo de fusión (g/10 min)	XS (%)	PDI	T _{m(F)} (°C)
4949-27-1	MagTi-1	DiBP		NPTMS	11,6	2	8	800	15,9	0,32	3,1	2,4	3,81	170,17
				DCPDMS	11,6	2	8	1250	25,5	0,38	2,4	3,5	4,54	172,15
				DCPDMS	16,7	2	8	1500	32,9	0,37	1,8	3,9	4,68	171,92
				DCPDMS	8,4	2	8	1500	30,1	0,37	2,3	3,8	4,67	172,27
				DCPDMS	8,4	2	8	10000	21,3	0,33	26,8	2,3	5,29	171,24
				DCPDMS	8,4	2	8	15000	16,8	0,31	43,2	1,8	5,41	171,19
4949-29-2	MagTi-1	DiBP		DCPDMS	8,4	2	8	20000	22,9	0,33	74,2	1,8	5,26	170,81
				NPTMS	16,7	2	8	1000	26,5	0,35	3,1	2,8	3,89	170,25
				NPTMS	8,4	2	8	1000	12,4	0,33	3,7	2,4	4,14	170,4
				NPTMS	8,4	2	8	7000	14,3	0,32	43,4	2,3	4,63	169,76
				NPTMS	8,4	2	8	12000	12,1	0,30	89,4	2,4	4,57	169,41
4949-4-2	MagTi-1	IED1	EB	DCPCMS	17,4	2	4	1500	20,9	0,40	3,1	7,2	6,24	
				NPTMS	17,4	2	4	1000	10,7	0,42	3,5	6,5	5,09	
4949-5-2	SHAC™ 310	IED1		DCPDMS	17,4	2	4	1500	15,6	0,39	4,3	8,1	5,64	
				NPTMS	17,4	2	4	1000	9,1	0,36	3,6	8,1		
4949-8-2	MagTi-1	IED1	EB	DCPDMS	17,4	2	4	1500	17,4	0,39	5,2	7,8	5,90	170,16
				NPTMS	17,4	2	4	1000	9,1	0,38	5,2	6,8	4,71	169,35

DCPDMS = díciclopentidimetoxisilano
 DiBP = ftalato de diisobutilo
 EB = benzoato de etilo
 EED = donador de electrones externo
 IED = donador de electrones interno (Tabla 1)
 NPTMS = n-propiltrimetoxisilano

En la Tabla 5 se proporcionan rendimiento del catalizador y propiedades del polímero resultante para catalizadores que contienen dibenzoato de fenileno sustituido en las posiciones 3,5.

Tabla 5

Procatálizador N.º	Precursor	Donador 1	Donador 2	EED	Procatálizado r (mg)	TEAI (mmol)	Al/ EED	H ₂ (scc)	Actividad (kg/g-h)	Densidad aparente (g/cc)	Flujo de fusión (g/10 min)	XS (%)	PDI	T _{MI(F)} (°C)
4949-25-1	MagTi-1	IED2		DCPDMS	8,4	2	8	2500	51,2	0,25	1,2	2,2	5,56	172,19
				DCPDMS	8,4	2	8	5000	59,4	0,27	3,3	2,4	5,62	171,95
				DCPDMS	8,4	2	8	10000	39,6	0,28	14,4	1,8	5,43	171,39
				DCPDMS	8,4	2	8	15000	42,6	0,29	34,9	1,5	5,26	171,02
4949-25-2	SHAC™ 310	IED2		DCPDMS	8,4	2	8	20000	53,2	0,31	112,6	1,1	5,36	170,09
				DCPDMS	11,6	2	8	1250	25,3	0,39	1,1	4,5	6,31	171,86
				NPTMS	11,6	2	8	800	22,3	0,40	0,7	2,5		
				NPTMS	11,6	2	8	8000	20,3	0,40	77,2	3,1	4,79	170,17
4949-54-1	MagTi-1	IED3		DCPDMS	4,8	2	8	1500	49,9	0,25	0,8	2,9		
				DCPDMS	8,4	2	8	2500	45,2	0,25	1,9	3,2	6,04	171,00
				DCPDMS	8,4	2	8	5000	53,3	0,25	4,4	3,4	5,98	171,23
				DCPDMS	8,4	2	8	10000	34,0	0,26	18,8	2,1	5,85	170,74
4949-54-2	MagTi-1	IED3	EB	DCPDMS	8,4	2	8	15000	56,2	0,30	50,9	1,9	5,47	170,69
				DCPDMS	5,9	2	8	20000	44,7	0,28	111,6	1,7	4,37	170,15
				DCPDMS	4,8	2	8	1500	45,1	0,27	0,8	3,4		
				DCPDMS	8,4	2	8	2500	48,2	0,29	1,7	2,1	6,27	171,42
4949-54-2	MagTi-1	IED3	EB	DCPDMS	5,9	2	8	5000	54,0	0,27	5,6	1,9	6,14	171,31
				DCPDMS	5,9	2	8	10000	48,7	0,25	23,4	2,0	5,84	170,87
				DCPDMS	5,9	2	8	15000	40,7	0,28	75,7	2,5	5,39	170,24
				DCPDMS	5,9	2	8	20000	27,5	0,28	97,8	1,2	4,48	170,25

DCPDMS = dicitopentildimetoxisilano
EB = benzoato de etilo
EED = donador de electrones externo
IED = donador de electrones interno (Tabla 1)
NPTMS = n-propiltrimetoxisilano

En la Tabla 6 se proporcionan rendimiento del catalizador y propiedades del polímero resultante para catalizadores que contienen dibenzoato de fenileno sustituido en las posiciones 3,6.

Tabla 6

Procatalizador N.º	Precursor	Donador 1	Donador 2	EED	Procatalizado r (mg)	TEAl (mmol)	Al/ EED	H ₂ (seg)	Actividad (kg/g-h)	Densidad aparente (g/cc)	Flujo de fusión (g/10 min)	XS (%)	PDI	T _{M(F)} (°C)
4949-51-3	MagTi-1	IED4		NPTMS	16,7	2	8	1000	17,1	0,35	1,6	1,6	4,42	171,78
				DCPDMS	16,7	2	8	1500	19,3	0,35	1,8	3,0	5,07	171,99
4949-51-4	MagTi-1	IED4	EB	NPTMS	16,7	2	8	1000	12,8	0,34	1,7	1,8	4,61	171,38
				DCPDMS	16,7	2	8	1500	16,7	0,32	2,5	3,4	5,21	171,83
DCPDMS = dicitodipentildimetoxisilano EB = benzoato de etilo EED = donador de electrones externo IED = donador de electrones interno (Tabla 1) NPTMS = n-propiltrimetoxisilano														

En la Tabla 7 se proporcionan rendimiento del catalizador y propiedades del polímero resultante para catalizadores que contienen dibenzoato de fenileno sustituido en la posición 4.

Tabla 7

Procatizador N.º	Precursor	Donador 1	Donador 2	EED	Procatizador (mg)	TEAL (mmol)	Al/ EED	H ₂ (scc)	Actividad (kg/g-h)	Densidad aparente (g/cc)	Flujo de fusión (g/10 min)	XS (%)	PDI	Tm(f) (°C)
1590-29-1	MagTi-1	IED5		NPTMS	16,7	2	8	3000	25,0	0,38	6,7	4,96	5,22	169,62
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	33,2	0,37	11,4	5,48	6,37	170,43
1590-29-2	MagTi-1	IED5		NPTMS	16,7	2	8	3000	18,6	0,33	2,6	3,27	7,05	169,87
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	26,7	0,35	3,5	4,43	7,80	170,91
1590-29-3	MagTi-1	IED5		NPTMS	16,7	2	8	3000	10,4	0,30	2,7	2,98	7,26	171,34
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	13,7	0,31	4,1	3,56	7,55	171,40
1590-294	SHAC™ 310	IED5		NPTMS	16,7	2	8	3000	18,5	0,37	7,2	5,96	6,40	169,63
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	28,1	0,37	9,1	7,60	7,23	170,35
1910-27-3	MagTi-1	IED6		NPTMS	8,4	2	8	3000	40,0	0,26	2,1	1,63	5,36	170,85
				DCPDMS	8,4	2	8	4500	43,3	0,28	1,3	2,37	5,95	172,11
1910-27-4	SHAC™ 310	IED6		NPTMS	16,7	2	8	3000	27,8	0,39	1,7	3,22	6,09	171,20
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	28,9	0,40	3,8	5,21	7,17	171,26

DCPDMS = dícidopentilidimetoxisilano
EED = donador de electrones externo
IED = donador de electrones interno (Tabla 1)
NPTMS = n-propiltrimetoxisilano

En la Tabla 8 se proporcionan rendimiento del catalizador y propiedades del polímero resultante para catalizadores que contienen dibenzoato de fenileno aromático condensado.

Tabla 8

Procatalizador N.º	Precursor	Donador 1	Donador 2	EED	Procatalizado r (mg)	TEAL (mmol)	Al/ EED	H ₂ (scc)	Actividad (kg/g·h)	Densidad aparente (g/cc)	Flujo de fusión (g/10 min)	XS (%)	PDI	Tm(f) (°C)
1590-28-1	MagTi-1	IED7		NPTMS	16,7	2	8	3000	24,0	0,30	15,1	5,69	4,51	168,76
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	34,3	0,32	9,6	7,16	5,72	170,14
1590-28-2	SHAC™ 310	IED7		NPTMS	16,7	2	8	3000	20,7	0,34	19,0	8,45	4,97	168,93
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	26,0	0,34	19,5	8,63	6,13	169,88
1590-28-3	MagTi-1	IED8		NPTMS	16,7	2	8	3000	25,5	0,32	6,8	4,06	4,98	169,65
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	20,3	0,30	3,9	3,97	6,01	171,26
1590-28-4	SHAC™ 310	IED8		NPTMS	16,7	2	8	3000	16,3	0,34	6,1	5,23	6,26	169,96
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	32,0	0,36	6,1	7,61	7,45	170,47
DCPDMS = dicitlopentildimetoxisilano EED = donador de electrones externo IED = donador de electrones interno (Tabla 1) NPTMS = n-propiltrimetoxisilano														

En la Tabla 9 se proporcionan rendimiento del catalizador y propiedades del polímero resultante para catalizadores que contienen diésteres de fenileno sustituido de ácidos benzoicos sustituidos.

Tabla 9

Procatalizador N.º	Precurzor	Donador 1	Donador 2	EED	Procatalizador (mg)	TEAI (mmol)	Al/ EED	H ₂ (scc)	Actividad (kg/g-h)	Densidad aparente (g/cc)	Flujo de fusión (g/10 min)	XS (%)	PDI	Tm(f) (°C)
1910-14-1	MagTi-1	IED9		NPTMS	16,7	2	8	3000	23,9	0,31	3,7	2,96	5,15	170,20
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	30,4	0,32	4,0	3,71	5,96	170,61
1910-14-2	SHAC™ 310	IED9		NPTMS	16,7	2	8	3000	30,2	0,39	2,1	3,11	6,14	172,48
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	32,2	0,39	2,7	4,18	6,33	171,65
1910-14-3	MagTi-1	IED9	MeBC	NPTMS	16,7	2	8	3000	20,3	0,29	9,5	4,58	4,84	169,45
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	24,7	0,29	5,7	4,93	6,14	
1910-27-1	MagTi-1	IED10		NPTMS	16,7	2	8	3000	27,1	0,27	19,1	3,60	5,22	170,01
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	32,4	0,33	18,7	4,42	4,99	170,20
1910-27-2	SHAC™ 310	IED10		NPTMS	16,7	2	8	3000	27,6	0,35	23,8	6,12	4,97	169,55
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	34,3	0,36	20,1	6,87	5,52	170,23
1910-16-1	MagTi-1	IED11		DCPDMS	16,7	2	8	4500	31,44	0,24	2,0	2,05	5,19	171,97
				NPTMS	8,1	2	8	3000	34,3	0,33	1,6	0,86	5,11	171,71
1910-16-1	SHAC™ 310	IED11		DCPDMS	16,7	2	8	4500	31,4	0,24	2,0	2,05	5,19	171,97
				NPTMS	16,7	2	8	3000	29,2	0,41	1,9	1,55	6,07	171,95
1910-16-3	MagTi-1	IED12		NPTMS	16,7	2	8	3000	26,9	0,31	0,7	0,71	5,41	171,22
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	34,2	0,32	1,0	1,73	5,64	171,03
1910-16-4	SHAC™ 310	IED12		NPTMS	16,7	2	8	3000	30,8	0,40	1,0	1,39	5,83	170,89
				DCPDMS	16,7	2	8	4500	31,2	0,40	1,8	2,47	5,70	171,29

DCPDMS = dicitopentildimetoxisilano
EED = donador de electrones externo
IED = donador de electrones interno (Tabla 1)
MeBC = cloruro de p-metilbenzoilo
NPTMS = n-propiltrimetoxisilano

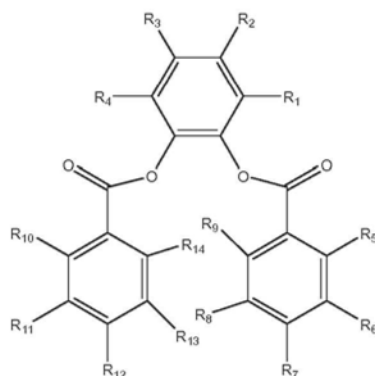
Los resultados muestran que las composiciones de catalizador con diéster aromático de fenileno sustituido con una diversidad estructural diferente mejoran significativamente la actividad del catalizador, la estereoselectividad (XS), la distribución del peso molecular (PDI) y/o la cristalinidad del polímero ($T_m(f)$), en comparación con las composiciones de catalizador que contienen (i) dibenzoato de 1,2-fenileno no sustituido y/o (ii) ftalato (Tabla 4). Los donadores de electrones internos que contienen dibenzoato aromático de fenileno sustituido pueden usarse con diferentes tipos de precursores (tales como MagTi y BenMag, en particular) para proporcionar ventajosamente rendimiento de catalizador mejorado y polímeros con propiedades mejoradas. La inclusión de un segundo donador de electrones interno, tal como benzoato de etilo (EB) o cloruro de p-metilbenzoílo (MeBC), tanto a partir la adición directa durante la preparación del catalizador como a partir del precursor de procatalizador, amplía la distribución del peso molecular. Además, adiciones múltiples del donador de electrones interno, como se demuestra mediante IED5, mejoran la estereoselectividad del catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de procatalizador que comprende:

- 5 una combinación de un resto de magnesio, un resto de titanio y un donador de electrones interno que comprende un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido, en el que el diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido tiene la estructura (I)

(I)



10 en la que R_1 - R_{14} son iguales o diferentes, cada uno de R_1 - R_{14} se selecciona entre el grupo que consiste en, hidrógeno, un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos, y al menos uno de R_1 - R_{14} no es hidrógeno.

15 2. La composición de procatalizador de la reivindicación 1, en la que al menos uno de R_1 - R_4 se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y combinaciones de los mismos.

20 3. La composición de procatalizador de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que al menos uno de R_5 - R_{14} se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos.

25 4. La composición de procatalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R_1 y R_3 son iguales o diferentes y cada uno se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alquilo C_1 - C_8 , un grupo cicloalquilo C_3 - C_6 y un grupo cicloalquilo C_3 - C_6 sustituido.

30 5. La composición de procatalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que R_1 y R_3 son iguales o diferentes y cada uno se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo 2,4,4-trimetilpentan-2-ilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo y combinaciones de los mismos.

35 6. La composición de procatalizador de la reivindicación 1, en la que al menos uno o dos, o tres, o cuatro grupos R de R_1 - R_4 se seleccionan entre un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbilo no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un heteroátomo y combinaciones de los mismos.

40 7. La composición de procatalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que R_1 es un grupo metilo y R_3 es un grupo t-butilo.

8. La composición de procatalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que cada uno de R_1 y R_3 es un grupo isopropilo.

45 9. Un proceso para producir un polímero basado en olefina que comprende:

poner en contacto, en condiciones de polimerización, una olefina con una composición de catalizador que comprende un diéster aromático de 1,2-fenileno sustituido de estructura (I) como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8; y formar un polímero basado en olefina.