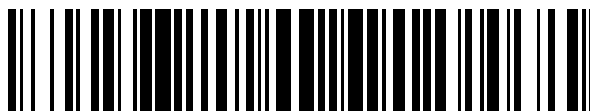


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 911**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2011** **PCT/US2011/026029**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011** **WO11106497**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2011** **E 11707528 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018** **EP 2539378**

54 Título: **ÉSTER DE AMIDA HALOGENADO Y DONANTE INTERNO DE ELECTRONES CON EL MISMO**

30 Prioridad:

26.02.2010 US 308654 P

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

11.09.2018

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 680 911 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

Éster de amida halogenado y donante interno de electrones con el mismo

5 Antecedentes

La presente divulgación se refiere a ésteres de amida halogenados, y a composiciones de procatalizador y composiciones de catalizador que los contienen.

- 10 La demanda mundial de polímeros a base de olefinas sigue creciendo a medida que las aplicaciones para estos polímeros se vuelven más diversa y más sofisticadas. Los polímeros a base de olefinas con una amplia distribución del peso molecular (ADPM), por ejemplo, encuentran cada vez más aplicaciones en el termoconformado; el moldeo de tuberías, de espuma, por soplado; y las películas. Se conocen las composiciones catalíticas de Ziegler-Natta para la producción de polímeros a base de olefinas, en particular, los polímeros a base de propileno, con amplia DPM.
- 15 Las composiciones de catalizador de Ziegler-Natta normalmente incluyen un procatalizador compuesto de un haluro de metal de transición (es decir, titanio, cromo, vanadio) soportado sobre un compuesto de metal o metaloide, tal como cloruro de magnesio o sílice, el procatalizador complejo con un cocatalizador tal como un compuesto de organoaluminio. La producción de polímeros a base de olefina con amplia DPM producidos por medio de catalizadores de Ziegler-Natta, sin embargo, normalmente se limita a un proceso de reactor único, que requiere un control de proceso riguroso y/o a un proceso de reactores en serie, que requiere múltiples reactores.
- 20

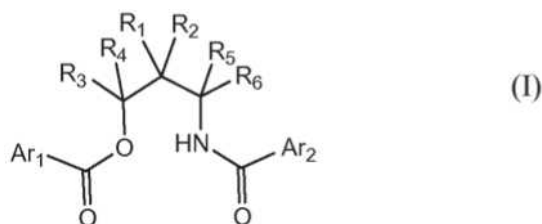
Dada la emergencia perenne de nuevas aplicaciones para polímeros a base de olefinas, la técnica reconoce la necesidad de polímeros a base de olefinas con propiedades mejoradas y variadas. Lo deseable sería una composición de catalizador de Ziegler-Natta que produjera un polímero a base de olefina y un polímero a base de propileno en particular, con una amplia distribución del peso molecular (ADPM) con menos restricciones de proceso y menos equipo.

25

Sumario

- 30 La presente divulgación se dirige a ésteres de amida halogenados, y al uso de los mismos en composiciones de procatalizador y de catalizador. Las composiciones de catalizador que contienen el éster de amida halogenado encuentran aplicación en los procesos de polimerización de olefinas. Las presentes composiciones de catalizador que contienen ésteres de amida halogenados tienen alta actividad catalítica, alta selectividad y producen olefinas a base de propileno con alta isotacticidad y amplia distribución del peso molecular.
- 35

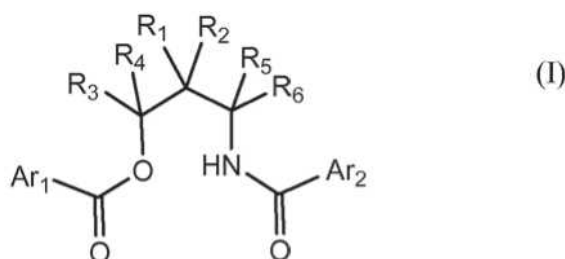
En una realización, se proporciona un éster de amida halogenado. El éster de amida halogenado tiene la siguiente estructura (I).



- 40 R_1 - R_6 son iguales o diferentes. Cada uno de R_1 - R_6 se selecciona entre hidrógeno, un halógeno y un grupo alquilo acíclico que tiene 1-20 átomos de carbono. Al menos uno de R_1 - R_6 es un grupo alquilo acíclico. Ar_1 y Ar_2 son iguales o diferentes. Cada uno de Ar_1 y Ar_2 se selecciona entre un grupo arilo que tiene 6-20 átomos de carbono y un grupo arilalquilo que tiene 7-20 átomos de carbono. Al menos uno de Ar_1 y Ar_2 está halogenado.
- 45

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 donante interno de electrones en una cantidad del 0,1 al 20,0 % en peso. El donante interno de electrones incluye un éster de amida halogenado. El éster de amida halogenado tiene la siguiente estructura (I).

50



R_1 - R_6 son iguales o diferentes. Cada uno de R_1 - R_6 se selecciona entre hidrógeno, halógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono y un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene 1-20 átomos de carbono. Ar_1 y Ar_2 son iguales o diferentes.

Cada uno de Ar_1 y Ar_2 se selecciona entre un grupo arilo que tiene 6-20 átomos de carbono y un grupo arilalquilo que tiene 7-20 átomos de carbono. Al menos uno de Ar_1 y Ar_2 está halogenado.

En una realización, se proporciona una composición de catalizador. La composición de catalizador incluye una composición de procatalizador y un cocatalizador. La composición de procatalizador incluye un donante interno de electrones que es un éster de amida halogenado en una cantidad del 0,1 al 20,0 % en peso. El éster de amida halogenado tiene la estructura (I).

En una realización, se proporciona un proceso de producción de un polímero a base de olefina. El proceso incluye poner en contacto, en condiciones de polimerización, una olefina con una composición de catalizador que comprende: una composición de procatalizador que comprende un donante interno de electrones que comprende un éster de amida halogenado de estructura (I) en una cantidad del 0,1 al 20,0 % en peso; y un cocatalizador. El proceso incluye además formar un polímero a base de olefina.

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 a base de olefinas.

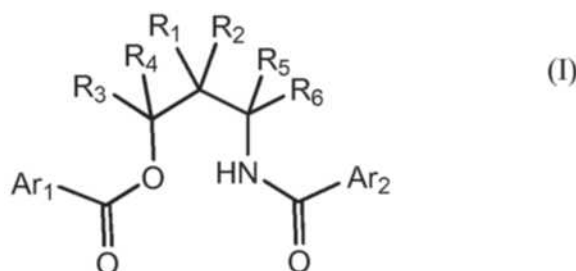
Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una composición de catalizador exento de ftalato y un polímero a base de olefina exento de ftalato producido a partir de la misma.

Una ventaja de la presente divulgación es una composición de catalizador que produce un polímero a base de propileno con una amplia distribución del peso molecular y/o una alta isotacticidad.

Una ventaja de la presente divulgación es una composición de catalizador que produce un polímero a base de propileno con una amplia distribución del peso molecular en un solo reactor.

Descripción detallada

La presente divulgación se dirige a un éster de amida halogenado y a composiciones de procatalizador/catalizador que lo contienen y a polímeros a base de olefinas producidos a partir de las mismas. La expresión "éster de amida halogenado", como se usa en el presente documento, es un éster de amida que tiene la estructura (I):



en la que R_1 - R_6 son iguales o diferentes. Cada uno de R_1 - R_6 se selecciona entre hidrógeno, un halógeno y un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono. Ar_1 y Ar_2 son iguales o diferentes. Cada uno de Ar_1 y Ar_2 se selecciona entre un grupo arilo que tiene 6-20 átomos de carbono y un grupo arilalquilo que tiene 7-20 átomos de carbono. Al menos uno de Ar_1 y Ar_2 está halogenado. En otras palabras, al menos un átomo de halógeno (F, Cl, Br, I) está unido bien a Ar_1 , y/o a Ar_2 .

Dos o más de R_1 - R_6 pueden enlazarse para formar una estructura monocíclica o policíclica. Ar_1 y/o Ar_2 pueden ser una estructura monoaromática o poliaromática. Ar_1 y/o Ar_2 también pueden incluir sustituyentes lineales, ramificados, acíclicos o cíclicos. Los ejemplos no limitantes para Ar_1 y/o Ar_2 incluyen un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo antraceno y un grupo fenantreno.

Como se usa en el presente documento, el término "hidrocarbilo" o "hidrocarburo" es un sustituyente que solo contiene átomos de hidrógeno y 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, alquilarilo y alquino.

Como se usa en el presente documento, la expresión "hidrocarbilo sustituido" o "hidrocarburo sustituido" es un grupo

hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes no hidrocarbilo. Un ejemplo no limitante de un grupo sustituyente no hidrocarbilo es un heteroátomo. Como se usa en el presente documento, un "heteroátomo" es un átomo distinto del carbono o del hidrógeno. El heteroátomo puede ser un átomo que no sea 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, la expresión grupo "halohidrocarbilo" es un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más átomos de halógeno.

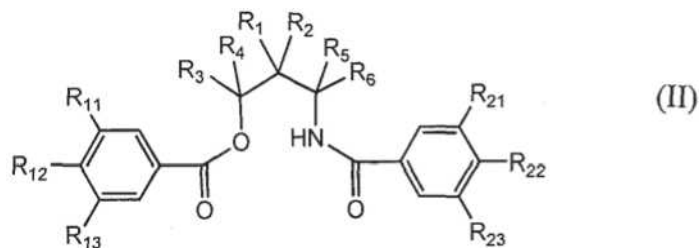
En una realización, al menos uno, o al menos dos o al menos tres, de R_1 - R_6 es/son un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono. En una realización adicional, cada uno de R_1 y R_2 es un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbilo que tiene 1-6 átomos de carbono.

En otra realización, cada uno de R_3 y R_5 es un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbilo que tiene 1-6 átomos de carbono.

La presente divulgación proporciona un éster de amida halogenado. En una realización, el éster de amida halogenado de estructura (I) incluye R_1 - R_6 , siendo cada uno igual o diferente. Cada uno de R_1 - R_6 se selecciona entre hidrógeno, un halógeno y un grupo alquilo acíclico que tiene 1-20 átomos de carbono o 1-6 átomos de carbono. Al menos uno de, o al menos dos de R_1 - R_6 es/son un grupo alquilo acíclico. El grupo alquilo acíclico puede estar sustituido con un miembro seleccionado entre un halógeno, un átomo de silicio y combinaciones de los mismos.

Ar_1 y Ar_2 son grupos arilo y/o arilalquilo como los mencionados anteriormente, estando al menos uno de o cada uno de Ar_1 y Ar_2 halogenados.

En una realización, el éster de amida halogenado tiene la estructura (II):



en la que al menos uno de R_{11} - R_{13} y al menos uno de R_{21} - R_{23} es un átomo de halógeno.

En una realización, cada uno de R_{12} y R_{22} de estructura (II) se selecciona entre cloro y/o flúor.

En una realización, cada uno de R_{12} y R_{22} de estructura (II) se selecciona entre cloro (éster de amida clorado) y/o flúor (éster de amida fluorado) y al menos uno de, o al menos dos de, R_1 - R_6 es/son un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono. En una realización adicional, cada uno de R_1 y R_2 es un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbilo que tiene 1-6 átomos de carbono.

En una realización, cada uno de R_{12} - R_{22} de estructura (II) se selecciona entre cloro y/o flúor. Cada uno de R_3 y R_5 es un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbilo que tiene 1-6 átomos de carbono.

Los ejemplos no limitantes de éster de amida fluorado incluyen 4-fluorobenzoato de 2-((4-fluorobenzamido)metil)-3-metilbutilo, 4-fluorobenzoato de 3-((4-fluorobenzamido)metil)-4-metilpentan-2-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-5-metilhexan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-2,5-dimetilhexan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-2,2,5-trimetilhexan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 3-((4-fluorobenzamido)metil)-2,6-dimetilheptan-4-ilo, 4-fluorobenzoato de 2-((4-fluorobenzamido)metil)-3-metil-1-fenilbutilo, 4-fluorobenzoato de 2-((4-fluorobenzamido)metil)-4-metilpentilo, 4-fluorobenzoato de 3-((4-fluorobenzamido)metil)-5-metilhexan-2-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-6-metilheptan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-2,6-dimetilheptan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-2,2,6-trimetilheptan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 5-((4-fluorobenzamido)metil)-2,7-dimetiloctan-4-ilo, 4-fluorobenzoato de 2-((4-fluorobenzamido)metil)-4-metil-1-fenilpentilo, 4-fluorobenzoato de 2-((4-fluorobenzamido)metil)-3,3-dimetilbutilo, 4-fluorobenzoato de 3-((4-fluorobenzamido)metil)-4,4-dimetilpentan-2-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-5,5-dimetilhexan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-2,5,5-trimetilhexan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-2,2,5,5-tetrametilhexan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 3-((4-fluorobenzamido)metil)-2,2,6-trimetilheptan-4-ilo, 4-fluorobenzoato de 2-((4-fluorobenzamido)metil)-3,3-dimetil-1-fenilbutilo, 4-fluorobenzoato de 3-((4-fluorobenzamido)metil)-2-fenilpropilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-3-fenilbutan-2-ilo, 4-fluorobenzoato de 1-((4-fluorobenzamido)metil)-2-fenilpentan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 1-((4-fluorobenzamido)metil)-4,4-dimetil-2-fenilpentan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 1-((4-fluorobenzamido)metil)-4,4-dimetil-2-fenilpentan-3-ilo.

ilo, 4-fluorobenzoato de 1-(4-fluorobenzamido)-5-metil-2-fenilhexan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 3-(4-fluorobenzamido)-1,2-difenilpropilo, 4-fluorobenzoato de 3-((4-fluorobenzamido)metil)-3-isopropil-5-metilhexan-2-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-4-isopropil-6-metilheptan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-4-isopropil-2,6-dimetilheptan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 5-((4-fluorobenzamido)metil)-5-isopropil-2,7-dimetiloctan-4-ilo, 4-fluorobenzoato de 2-((4-fluorobenzamido)metil)-2-isopropil-4-metil-1-fenilpentilo, 4-fluorobenzoato de 3-((4-fluorobenzamido)metil)-3-isopropil-4-metilpentan-2-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-4-isopropil-5-metilhexan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-4-isopropil-2,5-dimetilhexan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-4-isopropil-2,2,5-trimetilhexan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 3-((4-fluorobenzamido)metil)-3-isopropil-2,6-dimetilheptan-4-ilo, 4-fluorobenzoato de 2-((4-fluorobenzamido)metil)-2-isopropil-3-metil-1-fenilbutilo, 4-fluorobenzoato de 3-((4-fluorobenzamido)metil)-3-isobutil-5-metilhexan-2-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-4-isobutil-6-metilheptan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-4-isobutil-2,6-dimetilheptan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-((4-fluorobenzamido)metil)-4-isobutil-2,2,6-trimetilheptan-3-ilo, 4-fluorobenzoato de 5-((4-fluorobenzamido)metil)-5-isobutil-2,7-dimetiloctan-4-ilo, 4-fluorobenzoato de 4-(4-fluorobenzamido)pentan-2-ilo y 4-fluorobenzoato de 2-((4-fluorobenzamido)metil)-2-isobutil-4-metil-1-fenilpentilo.

Los ejemplos no limitantes de éster de amida clorado incluyen 4-clorobenzoato de 2-((4-clorobenzamido)metil)-3-metilbutilo, 4-clorobenzoato de 3-((4-clorobenzamido)metil)-4-metilpentan-2-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-5-metilhexan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-2,5-dimetilhexan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-2,2,5-trimetilhexan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 3-((4-clorobenzamido)metil)-2,6-dimetilheptan-4-ilo, 4-clorobenzoato de 2-((4-clorobenzamido)metil)-3-metil-1-fenilbutilo, 4-clorobenzoato de 2-((4-clorobenzamido)metil)-4-metilpentilo, 4-clorobenzoato de 3-((4-clorobenzamido)metil)-5-metilhexan-2-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-6-metilheptan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-2,6-dimetilheptan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-2,2,6-trimetilheptan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 5-((4-clorobenzamido)metil)-2,7-dimetiloctan-4-ilo, 4-clorobenzoato de 2-((4-clorobenzamido)metil)-4-metil-1-fenilpentilo, 4-clorobenzoato de 2-((4-clorobenzamido)metil)-3,3-dimetilbutilo, 4-clorobenzoato de 3-((4-clorobenzamido)metil)-4,4-dimetilpentan-2-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-5,5-dimetilhexan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-2,5,5-trimetilhexan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-2,2,5,5-tetrametilhexan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 3-((4-clorobenzamido)metil)-2,2,6-trimetilheptan-4-ilo, 4-clorobenzoato de 2-((4-clorobenzamido)metil)-3,3-dimetil-1-fenilbutilo, 1-clorobenzoato de 3-(4-clorobenzamido)-2-fenilpropilo, 4-clorobenzoato de 4-(4-clorobenzamido)-3-fenilbutan-2-ilo, 4-clorobenzoato de 1-(4-clorobenzamido)-2-fenilpentan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 1-(4-clorobenzamido)-4-metil-2-fenilpentan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 1-(4-clorobenzamido)-4,4-dimetil-2-fenilpentan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 1-(4-clorobenzamido)-5-metil-2-fenilhexan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 3-(4-clorobenzamido)-1,2-difenilpropilo, 4-clorobenzoato de 3-((4-clorobenzamido)metil)-3-isopropil-5-metilhexan-2-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-4-isopropil-6-metilheptan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-4-isopropil-2,6-dimetilheptan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 5-((4-clorobenzamido)metil)-5-isopropil-2,7-dimetiloctan-4-ilo, 4-clorobenzoato de 2-((4-clorobenzamido)metil)-2-isopropil-4-metil-1-fenilpentilo, 4-clorobenzoato de 3-((4-clorobenzamido)metil)-3-isopropil-4-metilpentan-2-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-4-isopropil-5-metilhexan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-4-isopropil-2,5-dimetilhexan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-4-isopropil-2,2,5-trimetilhexan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 3-((4-clorobenzamido)metil)-3-isopropil-2,6-dimetilheptan-4-ilo, 4-clorobenzoato de 2-((4-clorobenzamido)metil)-2-isopropil-3-metil-1-fenilbutilo, 4-clorobenzoato de 3-((4-clorobenzamido)metil)-3-isobutil-5-metilhexan-2-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-4-isobutil-6-metilheptan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-4-isobutil-2,6-dimetilheptan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((4-clorobenzamido)metil)-4-isobutil-2,2,6-trimetilheptan-3-ilo, 4-clorobenzoato de 5-((4-clorobenzamido)metil)-5-isobutil-2,7-dimetiloctan-4-ilo, 4-clorobenzoato de 4-(4-clorobenzamido)pentan-2-ilo y 4-clorobenzoato de 2-((4-clorobenzamido)metil)-2-isobutil-4-metil-1-fenilpentilo.

En una realización, cada uno de R_{12} y R_{22} de estructura (II) es flúor y cada uno de R_3 y R_5 es un grupo metilo.

En una realización, cada uno de R_{12} y R_{22} de estructura (II) es flúor y cada uno de R_1 y R_2 es un grupo metilo.

En una realización, cada uno de R_{12} y R_{22} de estructura (II) es flúor y cada uno de R_1 y R_2 es un grupo isopropilo.

En una realización, cada uno de R_{12} y R_{22} de estructura (II) es flúor y cada uno de R_1 y R_2 es un grupo isobutilo.

En una realización, cada uno de R_{12} y R_{22} de estructura (II) es flúor, R_1 es un grupo isopropilo y R_2 es un grupo isobutilo.

En una realización, cada uno de R_{12} y R_{22} de estructura (II) es cloro y cada uno de R_3 y R_5 es un grupo metilo.

En una realización, cada uno de R_{12} y R_{22} es cloro y cada uno de R_1 y R_2 es un grupo metilo.

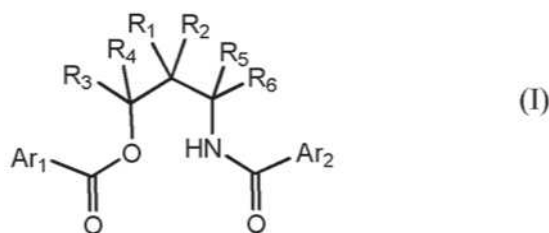
En una realización, cada uno de R_{12} y R_{22} es cloro y cada uno de R_1 y R_2 es un grupo isopropilo.

En una realización, cada uno de R_{12} y R_{22} es cloro y cada uno de R_1 y R_2 es un grupo isobutilo.

En una realización, cada uno de R_{12} y R_{22} de estructura (II) es cloro, R_1 es un grupo isopropilo y R_2 es un grupo isobutilo.

5 El presente éster de amida halogenado puede comprender dos o más realizaciones incluidas en el presente documento.

10 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 donante interno de electrones en una cantidad del 0,1 al 20,0 % en peso. En otras palabras, la composición de procatalizador es un producto de reacción de un precursor de procatalizador, un éster de amida halogenado, un agente de halogenación opcional y un agente de titulación opcional. El donante interno de electrones incluye un éster de amida halogenado de estructura (I):



15 en la que R_1 - R_6 son iguales o diferentes. Cada uno de R_1 - R_6 se selecciona entre hidrógeno, un halógeno y un grupo hidrocarbilo sustituido/no sustituido que tiene 1-20 átomos. Ar_1 y Ar_2 son iguales o diferentes. Cada uno de Ar_1 y Ar_2 se selecciona entre un grupo arilo que tiene 6-20 átomos y un grupo arilalquilo que tiene 7-20 átomos de carbono. Al menos uno de Ar_1 y Ar_2 está halogenado.

20 Dos o más de los R_1 - R_6 pueden enlazarse para formar una estructura cíclica o policíclica como la mencionada anteriormente. Ar_1 y Ar_2 pueden ser cualquier compuesto o estructura como los mencionados anteriormente. El donante interno de electrones puede ser cualquiera de los ésteres de amida halogenados anteriores.

25 La composición de procatalizador se produce mediante la halogenación/titanación de un precursor de procatalizador en presencia del donante interno de electrones. Como se usa en el presente documento, un "donante interno de electrones" es un compuesto añadido o formado de otro modo durante la formación de la composición de procatalizador, que dona al menos un par de electrones a uno o más metales presentes en la composición de procatalizador resultante. El donante interno de electrones es el éster de amida halogenado. Sin el deseo de quedar ligados a ninguna teoría en particular, se cree que, durante la halogenación y titanación, el donante interno de electrones (1) regula la formación de sitios activos; (2) regula la posición del titanio sobre el soporte a base de magnesio y mejora la estereoselectividad del catalizador; (3) facilita la conversión de los restos de magnesio y titanio en los respectivos haluros; y (4) regula el tamaño de los cristallitos del soporte de haluro de magnesio durante la conversión. Por lo tanto, la provisión del donante interno de electrones produce una composición de procatalizador con estereoselectividad mejorada.

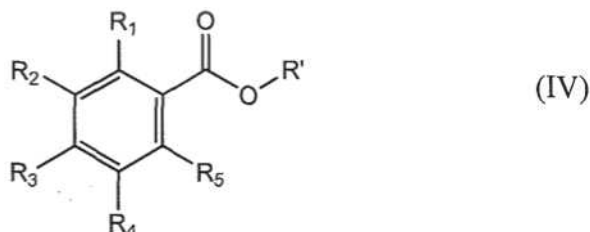
30 el precursor de procatalizador puede ser un compuesto de resto de magnesio (MagMo), un compuesto de metal mezclado con magnesio (MagMix) o un compuesto de cloruro de magnesio que contiene benzoato (BenMag). En una realización, el precursor de procatalizador es un precursor de resto de magnesio ("MagMo"). El "precursor MagMo" contiene magnesio como el único componente metálico. El precursor 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 o arilóxido de magnesio, alcohaluro de magnesio mixto y/o dialcóxido o arilóxido de magnesio carbonatado. En una realización, el precursor MagMo es un dialcóxido (C_{1-4}) de magnesio. En una realización adicional, el precursor MagMo es dietoximagnesio.

35 El MagMix incluye magnesio y al menos otro átomo de metal. El otro átomo de metal puede ser un metal del grupo principal o un metal de transición, o un metal de transición del elemento IIIB-VIIIB. En una realización, el metal de transición se selecciona entre Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb y Hf. En una realización adicional, el precursor MagMix es un compuesto mixto de magnesio/titanio ("MagTi"). El "precursor MagTi" tiene la fórmula $Mg_dTi(OR^e)_gX_g$, en la que R^e es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono, o COR' , en el que R' es un radical hidrocarbonado 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.

50 En una realización, el precursor de procatalizador es un material de cloruro de magnesio que contiene benzoato. Como se usa en el presente documento, un "cloruro de magnesio que contiene benzoato" ("BenMag") es un procatalizador de cloruro de magnesio (es decir, un precursor de procatalizador halogenado) que contiene un donante interno de electrones de benzoato. El material de BenMag también puede incluir un resto de titanio, tal

como un haluro de titanio. El donante interno de benzoato es lábil, y puede reemplazarse por otros donantes de electrones durante la síntesis del procatalizador. 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 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 BenMag es un producto de la halogenación de cualquier precursor de procatalizador (es decir, un precursor MagMo o un precursor MagTi) en presencia de un compuesto de benzoato con la estructura (IV)



en la que R_1 - R_5 son H, un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{20} que puede contener heteroátomos, incluyendo F, Cl, Br, I, O, S, N, P y Si, y R' es un grupo hidrocarbilo C_1 - C_{20} que puede contener opcionalmente uno o varios heteroátomos, incluyendo F, Cl, Br, I, O, S, N, P, y Si. Preferentemente, R_1 - R_5 se seleccionan entre H y un grupo alquilo C_1 - C_{20} , y R' se selecciona entre un grupo alquilo C_1 - C_{20} y un grupo alcoxilalquilo.

La halogenación/titanación del precursor de procatalizador en presencia del donante interno de electrones produce una composición de procatalizador que incluye una combinación de un resto de magnesio, un resto de titanato y el donante interno de electrones (un éster de amida halogenado). En una realización, los restos de magnesio y titanio son los respectivos haluros, tales como cloruro de magnesio y cloruro de titanio. Sin quedar vinculados a ninguna teoría en particular, se cree que el haluro de magnesio es un soporte sobre el que se deposita el haluro de titanio y sobre el que se incorpora el donante interno de electrones.

La composición de procatalizador resultante tiene un contenido de titanio del aproximadamente 1,0 por ciento en peso al aproximadamente 6,0 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos, o del aproximadamente 1,5 por ciento en peso al aproximadamente 5,5 por ciento en peso, o del aproximadamente 2,0 por ciento en peso al aproximadamente 5,0 por ciento en peso. La proporción en peso del titanio con respecto al magnesio en la composición de procatalizador sólido está convenientemente entre aproximadamente 1:3 y aproximadamente 1:160, o entre aproximadamente 1:4 y aproximadamente 1:50, o entre aproximadamente 1:6 y 1:30. El donante interno de electrones está presente en una cantidad del aproximadamente 0,1 % en peso al aproximadamente 20,0 % en peso, o del aproximadamente 1,0 % en peso al aproximadamente 15 % en peso. El donante interno de electrones puede estar presente en la composición de procatalizador en una proporción molar del donante interno de electrones con respecto al magnesio de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 1:1, o de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,4:1. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de procatalizador.

El contenido de etóxido de la composición de procatalizador indica la integridad de la conversión del etóxido de metal precursor en un haluro de metal. El éster de amida halogenado ayuda a convertir el etóxido en haluro durante la halogenación. En una realización, la composición de procatalizador incluye del aproximadamente 0,01 % en peso al aproximadamente 1,0 % en peso, o del aproximadamente 0,05 % en peso al aproximadamente 0,5 % en peso de etóxido. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de procatalizador.

En una realización, el donante interno de electrones es un donante interno de electrones mixto. Como se usa en el presente documento, un "donante interno de electrones mixto" es (i) un éster de amida halogenado; (ii) un componente donante de electrones que dona un par de electrones a uno o más metales presentes en la composición de procatalizador resultante; e (iii) opcionalmente, otros componentes. En una realización, el componente donante de electrones es un benzoato, tal como benzoato de etilo y/o benzoato de metoxipropan-2-ilo. La composición de procatalizador con el donante interno de electrones mixto puede producirse por medio del procedimiento de producción del procatalizador desvelado anteriormente.

En una realización, el donante interno de electrones y/o el donante interno de electrones mixto está/n exento/s de ftalatos.

En una realización, la composición de procatalizador es exenta de ftalatos.

La presente composición de procatalizador puede 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 a base de 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 con un donante interno de electrones que sea un éster de amida halogenado de estructura (I) o estructura (II) según lo desvelado en el presente documento. La composición de catalizador puede incluir opcionalmente un donante externo de electrones y/o un agente limitante de la actividad.

En una realización, el donante interno de electrones de la composición de catalizador es un donante interno de electrones mixto como se ha desvelado anteriormente.

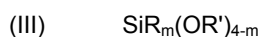
La composición de catalizador incluye un cocatalizador. Como se usa en el presente documento, un "cocatalizador" es una sustancia capaz de convertir el procatalizador en un catalizador de polimerización activo. El cocatalizador puede incluir hidruros, alquilos o arilos de aluminio, litio, cinc, estaño, cadmio, berilio, magnesio y combinaciones de los mismos. En una realización, el cocatalizador es un compuesto de hidrocarbilo-aluminio representado por la fórmula R_nAlX_{3-n} en la que $n = 1, 2$ o 3 , R es un alquilo y X es un haluro o alcóxido. Los ejemplos no limitantes de cocatalizador adecuado incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio y tri-*n*-hexilaluminio.

En una realización, el cocatalizador es trietilaluminio. La relación molar del aluminio con respecto al titanio es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 500:1, o de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 200:1, o de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 150:1, o de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 100:1, o de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 60:1. En otra realización, la relación molar del aluminio con respecto al titanio es de aproximadamente 35:1.

En una realización, la presente composición de catalizador incluye un donante externo de electrones. Como se usa en el presente documento, un "donante externo de electrones" (o "DEE") es un compuesto añadido independientemente de la formación del procatalizador, e incluye al menos un grupo funcional que es capaz de donar un par de electrones a un átomo de metal. Un "donante externo de electrones mixto" (o "DEEM") es una mezcla de dos o más donantes externos de electrones. Sin quedar vinculados a ninguna teoría en particular, se cree que la provisión de uno o más donantes externos de electrones en la composición del catalizador efectúa las siguientes propiedades del polímero formante: nivel de tacticidad (es decir, material soluble en xileno), peso molecular (es decir, flujo de fusión), distribución del peso molecular (DPM), punto de fusión y/u nivel de oligómero.

En una realización, el donante externo de electrones se puede seleccionar entre uno o más de los siguientes: un compuesto de silicio, un compuesto bidentado, una amina, un éter, un carboxilato, una cetona, una amida, un carbamato, una fosfina, un fosfato, un fosfito, un sulfonato, una sulfona, un sulfóxido y cualquier combinación de los anteriores.

En una realización, el DEE es un compuesto de silicio que tiene la fórmula general (III):



en la que R independientemente en cada caso es hidrógeno o un hidrocarbilo o un grupo amino, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que contienen uno o más heteroátomos del Grupo 14, 15, 16 o 17. R contiene hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno y halógeno. R' es un grupo alquilo C_{1-20} , y m es 0, 1 o 2. En una realización, R es arilo, alquilarilo o aralquilo C_{6-12} , cicloalquilo C_{3-12} , alquilo o alqueno C_{1-20} lineal, alquilo C_{3-12} ramificado o grupo amino C_{2-12} cíclico, R' es alquilo C_{1-4} y m es 1 o 2.

Los ejemplos no limitantes de compuestos de silicio adecuados para los DEE incluyen dialcoxisilanos, trialcoxisilanos y tetraalcoxisilanos tales como dicitoclopentildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano (DCPDMS), bis(perhidroisoquinolin)dimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, tetraetoxisilano, *n*-propiltrimetoxisilano, *n*-propiltriethoxisilano, dietilaminotriethoxisilano, bis(trimetilsililmetil)dimetoxisilano y cualquier combinación de los mismos.

En una realización, el DEE es un compuesto bidentado. Un "compuesto bidentado" es una molécula o un compuesto que contiene al menos dos grupos funcionales que contienen oxígeno separados por una cadena de hidrocarburo C_2-C_{10} , siendo los grupos funcionales que contienen oxígeno iguales o diferentes, y siendo al menos un grupo funcional que contiene oxígeno un grupo éter o un grupo carboxilato, composición bidentada que excluye los ftalatos. Los ejemplos no limitantes de grupos funcionales que contienen oxígeno adecuados para la composición bidentada incluyen carboxilato, carbonato, cetona, éter, carbamato, amida, sulfóxido, sulfona, sulfonato, fosfito, fosfinato, fosfato, fosfonato y óxido de fosfina. Uno o más átomos de carbono de la cadena C_2-C_{10} pueden estar sustituidos con heteroátomos del Grupo 14, 15 y 16. Uno o más átomos de H de la cadena C_2-C_{10} pueden estar sustituidos con alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, arilo, alquilarilo, aralquilo, halógeno, o grupos funcionales que contienen un heteroátomo del Grupo 14, 15 o 16. Los ejemplos no limitantes de compuestos bidentados adecuados incluyen diéteres, succinatos, dialcoxibencenos, alcoxiéster y/o ésteres de diol.

En una realización, el compuesto bidentado es un diéter tal como 3,3-bis(metoximetil)-2,5-dimetilhexano, 4,4-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

- 5 En una realización, el compuesto bidentado es un éster de diol tal como di(benzoato) de 2,4-pentanodiol, di(2-metilbenzoato) de 2,4-pentanodiol, di(4-*n*-butilbenzoato)*n*-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol, diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y/o dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

En una realización, el carboxilato es un benzoato tal como benzoato de etilo y 4-etoxibenzoato de etilo.

- 10 En una realización, el donante externo de electrones es un fosfito tal como trimetilfosfato, trietilfosfato y/o tri-*n*-propilfosfito.

- 15 En una realización, el donante externo de electrones es un alcoxiéster tal como 1-metoxibiciclo[2.2.1]-hept-5-eno-2-carboxilato de metilo, 3-metoxipropionato de metilo, 3-metoxi-2-metilpropanoato de metilo y/o 3-metoxi-2-metilpropanoato de etilo.

En una realización, el donante externo de electrones es un succinato tal como 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de di-*n*-butilo y/o 2,3-diisobutilsuccinato de dietilo.

- 20 En una realización, el donante externo de electrones es un dialcoxibenceno tal como 1,2-dietoxibenceno, 1,2-di-*n*-butoxibenceno y/o 1-etoxi-2-*n*-pentoxybenceno.

En una realización, el donante externo de electrones es una amina tal como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

- 25 Se entiende además que el DEE puede ser un DEEM que puede comprender dos o más de cualquiera de los compuestos DEE anteriores.

- 30 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 del catalizador a temperatura elevada (es decir, una temperatura superior a aproximadamente 85 °C). Un ALA inhibe o previene el desajuste del reactor de polimerización y garantiza la continuidad del proceso de polimerización. Por lo general, la actividad de los catalizadores de Ziegler-Natta aumenta a medida que aumenta la temperatura del reactor. Los catalizadores de Ziegler-Natta normalmente también mantienen una alta actividad cerca de la temperatura del punto de reblandecimiento del polímero producido. El calor generado por la reacción de polimerización exotérmica puede hacer que las partículas de polímero formen aglomerados y, en última instancia, puede conducir a la interrupción de la continuidad del proceso de producción del polímero. El ALA reduce la actividad del catalizador a temperatura elevada, evitando así el desajuste del reactor, reduciendo (o impidiendo) la aglomeración de partículas y asegurando la continuidad del proceso de polimerización.

- 40 El ALA puede o no ser un componente del DEE y/o DEEM. El agente limitante de la actividad puede ser un éster de ácido carboxílico, un diéter, un poli(alquenglicol), un succinato, un éster de diol, 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 carboxílico adecuados incluyen benzoatos, ésteres de alquilo C₁₋₄₀ de ácidos mono- o policarboxílicos C₂₋₄₀ alifáticos, derivados de mono/poli-carboxilato C₂₋₄₀ de (poli)glicoles C₂₋₁₀₀, éteres de (poli)glicol C₂₋₁₀₀, y cualquier combinación de los mismos. Otros ejemplos no limitantes de ésteres de ácido carboxílico incluyen lauratos, miristatos, palmitatos, estearatos, oleatos y sebacatos, y mezclas de los mismos. En una realización adicional, el ALA es 4-etoxibenzoato de etilo o miristato de isopropilo o sebacato de di-*n*-butilo.

- 50 La composición de catalizador puede incluir cualquiera de los donantes externos de electrones anteriores en combinación con cualquiera de los agentes limitantes de la actividad anteriores. El donante externo de electrones y/o el agente limitante de la actividad pueden añadirse al reactor por separado. Como alternativa, el donante externo de electrones y el agente limitante de la actividad se pueden mezclar entre sí de antemano y luego añadirse a la composición de catalizador y/o al reactor como una mezcla. En la mezcla, se puede usar más de un donante externo de electrones o más de un agente limitante de la actividad. Los ejemplos no limitantes de mezclas de DEE/ALA incluyen dicitopentildimetoxisilano y miristato de isopropilo, dicitopentildimetoxisilano y laurato de poli(etilenglicol), diisopropildimetoxisilano y miristato de isopropilo, metilciclohexildimetoxisilano y miristato de isopropilo, metilciclohexildimetoxisilano y 4-etoxibenzoato de etilo, *n*-propiltrimetoxisilano y miristato de isopropilo, dimetildimetoxisilano y metilciclohexildimetoxisilano y miristato de isopropilo, dicitopentildimetoxisilano y tetraetoxisilano y miristato de isopropilo, dicitopentildimetoxisilano y tetraetoxisilano y 4-etoxibenzoato de etilo, dicitopentildimetoxisilano y *n*-propiltriethoxisilano y miristato de isopropilo, diisopropildimetoxisilano y *n*-propiltriethoxisilano y miristato de isopropilo, dicitopentildimetoxisilano y miristato de isopropilo y dioleato de polietilenglicol, dicitopentildimetoxisilano y diisopropildimetoxisilano y *n*-propiltriethoxisilano y miristato de isopropilo, y combinaciones de los mismos.

- 65 La presente composición de catalizador puede comprender dos o más realizaciones desveladas en el presente documento.

En una realización, se proporciona un proceso de producción de un polímero a base de olefina. El proceso incluye poner en contacto una olefina con una composición de catalizador como se ha descrito anteriormente en condiciones de polimerización. La composición de catalizador incluye una composición de procatalizador que comprende un donante interno de electrones que comprende un éster de amida halogenado en una cantidad del 0,1 al 20,0 % en peso. El éster de amida halogenado puede ser cualquier éster de amida halogenado desvelado en el presente documento. El proceso incluye además formar un polímero a base de olefina.

La composición de catalizador incluye una composición de procatalizador y un cocatalizador. La composición de procatalizador es cualquier composición de procatalizador desvelada en el presente documento, e incluye un éster de amida halogenado de estructura (I) o estructura (II) como donante interno de electrones en una cantidad del 0,1 al 20,0% en peso. El cocatalizador puede ser cualquier cocatalizador desvelado en el presente documento. La composición de catalizador puede incluir opcionalmente un donante externo de electrones y/o un agente limitante de la actividad como se ha desvelado anteriormente.

El polímero a base de olefina contiene éster de amida halogenado correspondiente al donante interno de electrones de estructura (I) o de estructura (II) presente en la composición de procatalizador. En una realización, el polímero a base de olefina puede ser una olefina a base de propileno, una olefina a base de etileno y combinaciones de las mismas. En una realización, el polímero a base de olefina es un polímero a base de propileno.

Se pueden introducir uno o más monómeros de olefina en un reactor de polimerización para reaccionar con el catalizador y formar un polímero, o un lecho fluidizado de partículas de polímero. Los ejemplos no limitantes de monómeros de olefina adecuados incluyen etileno, propileno, α -olefinas C₄₋₂₀, tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y similares.

Como se usa en el presente documento, las "condiciones de polimerización" son parámetros de temperatura y de presión dentro de un reactor de polimerización capaz de potenciar la polimerización entre la composición de catalizador y una olefina para formar el polímero deseado. El proceso de polimerización puede ser una fase gaseosa, una suspensión o un proceso de polimerización en masa, que funciona en un, o más de un, reactor de polimerización. Por consiguiente, el reactor de polimerización puede ser un reactor de polimerización en fase gaseosa, un reactor de polimerización en fase líquida o una combinación de los mismos.

Se entiende que la provisión de hidrógeno en el reactor de polimerización es un componente de las condiciones de polimerización. Durante la polimerización, el hidrógeno es un agente de transferencia de cadena, y afecta el peso molecular (y, por consiguiente, al índice de fluidez) del polímero resultante. El proceso de polimerización puede incluir una etapa de prepolimerización y/o una etapa de preactivación.

En una realización, el proceso incluye mezclar el donante externo de electrones (y, opcionalmente, el agente limitante de la actividad) con la composición de procatalizador. El donante externo de electrones y/o el agente limitante de la actividad pueden complejarse con el cocatalizador y mezclarse con la composición de procatalizador (premezcla) antes del contacto entre la composición de catalizador y la olefina. En otra realización, el donante externo de electrones y/o el agente limitante de la actividad se pueden añadir independientemente al reactor de polimerización.

En una realización, la olefina es propileno y, opcionalmente, etileno y/o 1-buteno. El proceso incluye formar un polímero a base de propileno (homopolímero de propileno o copolímero de propileno) que tenga una o más de las siguientes propiedades:

- un índice de fluidez (MFR) de aproximadamente 0,01 g/10 min a aproximadamente 800 g/10 min, o de aproximadamente 0,1 g/10 min a aproximadamente 200 g/10 min, o de aproximadamente 0,5 g/10 min a aproximadamente 150 g/10 min, o de aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 70 g/10 min;

- un contenido de solubles en xileno del aproximadamente 0,5 % al aproximadamente 10 %, o del aproximadamente 1 % al aproximadamente 8 %, o del aproximadamente 1 % al aproximadamente 4 %;

- un índice de polidispersidad (PDI) de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 20,0, o de aproximadamente 6,0 a aproximadamente 15, o de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 10, o de aproximadamente 7,0 a aproximadamente 9,0;

- cuando hay presente un comonómero, está presente en una cantidad del aproximadamente 0,001 % en peso al aproximadamente 20 % en peso, o del aproximadamente 0,01 % en peso al aproximadamente 15 % en peso, o del aproximadamente 0,1 % en peso al aproximadamente 10 % en peso (basado en el peso total del polímero); y/o

- donante interno de electrones (éster de amida halogenado) o donante interno de electrones mixto (éster de amida halogenado y un benzoato) presente de aproximadamente 1 ppb a aproximadamente 50 ppm, o de aproximadamente 10 ppb a aproximadamente 25 ppm, o de aproximadamente 100 ppb a aproximadamente 10

ppm.

La presente divulgación proporciona otro proceso de producción de un polímero a base de olefina. En una realización, se proporciona un proceso de producción de un polímero a base de olefina que incluye poner en contacto propileno con una composición de catalizador como se ha descrito anteriormente, que comprende un éster de amida halogenado para formar un polímero a base de propileno. El contacto entre el propileno y la composición de catalizador se produce en un primer reactor de polimerización en condiciones de polimerización. El proceso incluye además poner en contacto etileno y, opcionalmente, al menos otra olefina en presencia del polímero a base de propileno. El contacto entre el etileno, la/s olefina/s y el polímero a base de propileno se produce en un segundo reactor de polimerización en condiciones de polimerización, y forma un copolímero de impacto de propileno.

En una realización, el primer reactor y el segundo reactor funcionan en serie, por lo que el efluente del primer reactor (es decir, el polímero a base de propileno) se carga al segundo reactor. Se añade monómero de olefina adicional al segundo reactor de polimerización para continuar la polimerización. Se puede añadir composición de catalizador adicional (y/o cualquier combinación de componentes de catalizador individuales, es decir, procatalizador, cocatalizador, DEE, ALA) al segundo reactor de polimerización. La composición/los componentes de catalizador adicionales añadidos al segundo reactor pueden ser iguales o diferentes de la composición/de los componentes de catalizador introducidos en el primer reactor.

En una realización, el polímero a base de propileno producido en el primer reactor es un homopolímero de propileno. El homopolímero de propileno se carga al segundo reactor, en el que se ponen en contacto etileno y propileno entre sí en presencia del homopolímero de propileno. Esto forma un copolímero de impacto de propileno que tiene una fase (o matriz) continua de homopolímero de propileno y una fase discontinua (o fase de caucho) seleccionada de un copolímero a base de propileno (es decir, un copolímero de propileno/etileno) o un copolímero a base de etileno (es decir, un copolímero de etileno/propileno). La fase discontinua se dispersa en la fase continua.

El copolímero de impacto de propileno puede tener un valor Fc del aproximadamente 1 % en peso al 50 % en peso, o del aproximadamente 10 % en peso al 40 % en peso, o del aproximadamente 20 % en peso al 30 % en peso. Como se usa en el presente documento, el "copolímero de fracción" ("Fc") es el porcentaje en peso de la fase discontinua presente en el copolímero heterofásico. El valor de Fc se basa en el peso total del copolímero de impacto de propileno.

El copolímero de impacto de propileno puede tener un valor de Ec del aproximadamente 1 % en peso al aproximadamente 100 % en peso, o del aproximadamente 20 % en peso al 90 % en peso, o del aproximadamente 30 % en peso al 80 % en peso, o del aproximadamente 40 % en peso al aproximadamente 60 % en peso. Como se usa en el presente documento, el "contenido de etileno" ("Ec") es el porcentaje en peso de etileno presente en la fase discontinua del copolímero de impacto de propileno. El valor de Ec se basa en el peso total de la fase discontinua (o caucho).

Los presentes procesos de producción de polímeros a base de olefina pueden comprender dos o más realizaciones desveladas en el presente documento.

DEFINICIONES

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos del presente documento se referirán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. Asimismo, cualquier referencia a un Grupo o Grupos será a los Grupos o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para grupos de numeración. A menos que se indique lo contrario, implícito desde el contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y los porcentajes se basan en el peso.

Cualquier intervalo numérico indicado en el presente documento incluye todos los valores desde el valor inferior al valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos 2 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se indica que la cantidad de un componente, o un valor de una propiedad de composición o física, tal como, por ejemplo, la cantidad de un componente de mezcla, temperatura de reblandecimiento, índice de fusión, etc., es de entre 1 y 100, se pretende que todos los valores individuales, tales como, 1, 2, 3, etc., y todos los subintervalos, tales como, de 1 a 20, de 55 a 70, de 197 a 100, etc., estén enumerados expresamente en la presente memoria descriptiva. Para los 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 solo 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 enumerado se deben considerar establecidos expresamente en la presente solicitud. En otras palabras, cualquier intervalo numérico enumerado en el presente documento incluye cualquier valor o subintervalo dentro del intervalo establecido. Se han enumerado los intervalos numéricos, como se describe en el presente documento, índice de fusión de referencia, índice de fusión y otras propiedades.

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 de 1 a 20 átomos de carbono.

El término "arilo" o la expresión "grupo arilo", como se usa en el presente documento, es un sustituyente derivado de un compuesto de hidrocarburo aromático. Un grupo arilo tiene un total de seis a veinte átomos en el anillo, y tiene uno o más anillos que están separados o condensados, y pueden estar sustituidos con grupos alquilo y/o halo. El/los anillo/s aromático/s puede/n incluir fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros.

El término "arilalquilo" o la expresión "grupo arilalquilo", como se usa en el presente documento, es un compuesto que contiene estructuras tanto alifáticas como aromáticas. La expresión "grupo arilalquilo" incluye "grupos aralquilo" (un grupo alquilo sustituido con al menos un grupo arilo) y/o "grupos alquilarilo" (un grupo arilo sustituido con al menos un grupo alquilo).

El término "mezcla" o la expresión "mezcla de polímeros", como se usan en el presente documento, es una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser o no miscible (no separada por fases a nivel molecular). Dicha mezcla puede estar o no separada en fases. Dicha mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de la espectroscopia electrónica de transmisión, la dispersión de luz, la 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 comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

La expresión "que comprende", y los derivados de la misma, no pretenden excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, sea o no el mismo desvelado en el presente documento. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en el presente documento mediante el uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión, "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier mención posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no sean esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delimitado o enumerado específicamente. El término "o", a menos que se indique otra cosa, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

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

La expresión "polímero a base de 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 a base de olefina incluyen polímeros a base de etileno y polímeros a base de propileno.

El término "polímero" es un compuesto macromolecular preparado mediante la polimerización de los monómeros del mismo o diferente tipo. "Polímero" incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etcétera. El término "interpolímero" es un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, aunque sin limitación, copolímeros (que, en general, se refiere a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros, terpolímeros (que, en general, se refiere a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros), tetrapolímeros (que, en general, se refiere a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros) y similares.

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

La expresión "alquilo sustituido", como se usa en el presente documento, es un alquilo como se ha definido anteriormente, en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier átomo de carbono del alquilo se han reemplazado por otro grupo tal como un halógeno, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, haloalquilo, hidroxilo, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, sililo y combinaciones de los mismos. Los alquilos sustituidos adecuados incluyen, por ejemplo, bencilo, trifluorometilo y similares.

MÉTODOS DE ENSAYO

El índice de fusión (MFR) se mide de acuerdo con el método de ensayo ASTM D 1238-01 a 230 °C con un peso de 2,16 kg para polímeros a base de propileno.

Los materiales solubles en xileno (XS) es el porcentaje en peso de la resina que se queda en la solución tras disolver la resina en xileno caliente y dejar enfriar la solución hasta 25 °C (Método gravimétrico XS de acuerdo con ASTM D5492-06). XS se mide de acuerdo con uno de los dos siguientes procedimientos: (1) Método de Viscotek: se disuelven 0,4 g de polímero en 20 ml de xilenos con agitación a 130 °C durante 30 minutos. A continuación, se enfría la solución hasta 25 °C y, tras 30 minutos, se separa por filtración la fracción de polímero insoluble. La fracción filtrada resultante se analiza mediante análisis de polímeros de inyección de flujo usando una columna Viscotek Viscogel H-100-3078 con una fase móvil de THF que fluye a 1,0 ml/min. Se acopla la columna a una serie triple de detectores Viscotek Modelo 302, con detectores de difusión de luz, viscosímetro y refractómetro que funcionaban a 45 °C. La calibración del instrumento se mantuvo con los patrones de poliestireno Viscotek PolyCAL™. (2) Método de RMN: XS se mide usando un método de RMN de ¹H como se describe en la patente de EE.UU. n.º 5.539.309, cuyo contenido íntegro se incorpora al presente documento por referencia. Ambos métodos se calibran frente al método ASTM gravimétrico.

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 P. D. (1981) "A comprehensive Study of Polypropileno Melt Rheology", *Proc. of the 2nd World Congress of Chemical Eng.*, Montreal, Canadá. Se usa un horno ETC para controlar la temperatura a 180 °C ± 0,1 °C. Se usa nitrógeno para purgar el interior del horno con el fin de evitar que la muestra sea degradada por el oxígeno y la 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, se cortan las muestras en un cuadrados 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:s); (2) Diámetro: 25 mm; (3) Hueco de truncamiento: 149 micrómetros. La geometría de la placa inferior es un cilindro de 25 mm.

Procedimiento de ensayo:

- (1) Se calientan el cono y el portamuestras en el horno ETC a 180 °C durante 2 horas. Después, se pone el hueco a cero protegiendo con una atmósfera de gas de nitrógeno.
- (2) Se eleva el cono a 2,5 mm y se carga la muestra en la parte superior de la placa inferior.
- (3) Se inicia el cronometraje durante 2 minutos.
- (4) Se baja de inmediato el cono superior para apoyarlo ligeramente en la parte superior de la muestra observando la fuerza normal.
- (5) Transcurridos dos minutos, se exprime la muestra a un hueco de 165 micrómetros bajando el cono superior.
- (6) Se observa la fuerza normal. Cuando la fuerza normal desciende a < 0,05 Newton, se retira el exceso de muestra del borde del cono y del portamuestras con una espátula.
- (7) Se vuelve a bajar el cono superior al hueco de truncamiento, que es de 149 micrómetros.
- (8) Se realiza un ensayo de barrido de frecuencia oscilatoria en estas condiciones:
 - (i) Ensayo retardado a 180 °C durante 5 minutos.
 - (ii) Frecuencias: 628,3 r/s a 0,1 r/s.
 - (iii) Velocidad de adquisición de datos: 5 punto/decenio.
 - (iv) Tensión: 10 %.
- (9) Una vez completado el ensayo, se detecta el módulo transversal (Gc) mediante el programa de análisis de datos Rheology Advantage suministrado por TA Instruments.
- (10) $PDI = 100.000 \div Gc$ (en unidades de Pa).

El punto de fusión final (T_{FF}) es la temperatura para fundir el cristal más perfecto en la muestra, y se considera una medida de la isotacticidad y la cristalizabilidad inherente del polímero. El ensayo se realizó usando un calorímetro de barrido diferencial TA Q100. Se calienta una muestra 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. Se determina la T_{FF} a partir de este último ciclo, calculando el inicio de la línea basal al final de la curva de calentamiento.

Procedimiento de ensayo:

- (1) Se calibra el instrumento con indio de alta pureza como patrón.
- (2) Se purga el cabezal/célula del instrumento con un caudal constante de 50 ml/min de nitrógeno de manera constante.
- (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 (30 ton): (a) se calienta la mezcla a 230 °C durante 2 minutos en contacto; (b) se comprime la muestra a la misma temperatura con una presión de 20 ton durante 1 minuto; (c) se enfría la muestra a 7,2 °C (45 °F) y se mantiene durante 2 minutos con una presión de 20 ton; (d) se corta la placa en 4 de aproximadamente el mismo tamaño, se apilan y se repiten las etapas (a)-(c) por orden para homogeneizar la muestra.
- (4) Se pesa un fragmento de la muestra (preferentemente entre 5 a 8 mg) de la placa de muestra y se sella en un recipiente para muestras de aluminio convencional. Se dispone el recipiente sellado que contiene la muestra en

el lado de la muestra del cabezal/célula del instrumento y se coloca un recipiente sellado vacío en el lado de referencia. Si se usa un automuestreador, se pesan varias muestras diferentes y se ajusta la máquina para una secuencia.

(5) Mediciones:

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

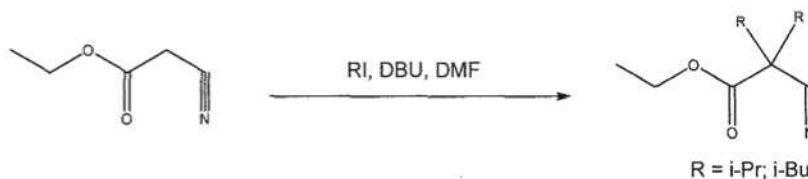
(6) Cálculos: La T_{FF} se determina mediante la intersección de dos líneas. Se dibuja una línea desde la línea base de alta temperatura. Se dibuja otra línea desde la desviación de la curva cerca del final de la curva en el lado de alta temperatura.

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

Ejemplos

1. Síntesis de éster de amida halogenado

2-Ciano-2-isobutil-4-metilpentanoato de etilo y 2-ciano-2-isopropil-3-metilbutirato de etilo:

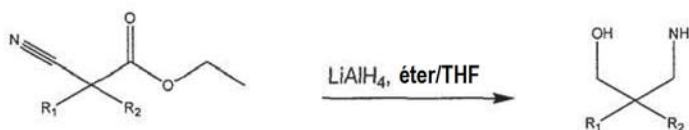


Se dota un matraz de fondo redondo de 500 ml de un agitador magnético, y se carga con 2-cianoacetato de etilo (11,3 g, 0,1 mol) y DMF anhidra (120 ml). A la solución agitada, se añade una solución de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) (30,4 g, 0,2 mol, 1,0 equiv.) en DMF anhidra (40 ml) gota a gota. Una vez completada la adición, se agita la mezcla durante otra hora. Se enfría el matraz en un baño de agua con hielo, y se añade una solución del yoduro (0,2 mol, 1,0 equiv.) en DMF (40 ml) gota a gota. Se eleva la mezcla a temperatura ambiente y se agita durante otras 14 horas hasta que todo el material de partida se convierte en el producto (controlado mediante CG). Se vierte la mezcla sobre agua con hielo y se extrae con éter de dietilo. Se lava el extracto de éter combinado con agua y salmuera, y se seca con sulfato de magnesio. Tras la filtración, se concentra el filtrado, y se destila el residuo al vacío, produciendo el producto en forma de un líquido incoloro.

2-Ciano-2-isopropil-3-metilbutirato de etilo: Rendimiento del 67 %; RMN de ^1H : δ 4,24 (c, 2H, $J = 7,0$ Hz), 2,28 (heptat, 2H, $J = 7,0$ Hz), 1,30 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz), 1,07 (d, 6H, $J = 7,0$ Hz), 1,01 (d, 6H, $J = 6,5$ Hz).

2-Ciano-2-isobutil-4-metilpentanoato de etilo: Rendimiento del 88 %; RMN de ^1H : δ 4,26 (c, 2H, $J = 7,0$ Hz), 1,82-1,90 (m, 4H), 1,63-1,70 (m, 2H), 1,34 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz), 1,04 (d, 6H, $J = 6,0$ Hz), 0,89 (d, 6H, $J = 6,0$ Hz).

3-Aminopropanoles 2,2-disustituídos:

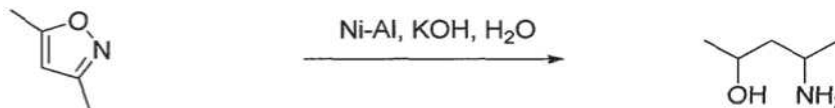


Se dota un matraz de fondo redondo y tres bocas de 1.000 ml purgado con nitrógeno de un agitador magnético, condensador y embudo de adición. Se añade hidruro de litio y aluminio en polvo (0,14 ~ 0,18 mol) seguido de THF anhidro (140 ~ 180 ml), que puede reemplazarse por hidruro de litio y aluminio 1,0 M comercial en THF. Mientras se agita, se añade gota a gota una solución del compuesto de 2-cianocarboxilato de etilo (0,06~0,08 mol) en éter (~200 ml) para mantener la mezcla en reflujo suave. Una vez completada la adición, la mezcla se calienta a reflujo suave

durante 3 horas. Tras enfriarse, se dispone el matraz en un baño de agua con hielo. Se añade cuidadosamente agua, y se agita la mezcla hasta que el sólido se vuelve blanco. Tras la filtración, se lava el sólido con más éter, se concentra el filtrado y se seca el residuo al vacío, proporcionando el producto en forma de un sólido blanco o aceite pegajoso que se puede usar directamente en reacciones de acilación sin purificación posterior.

2-Aminometil-2-isopropil-3-metilbutan-1-ol: Rendimiento del 71 %; RMN de ^1H : δ 3,72 (s, 2H), 2,93 (s, 2H), 2,65 (s a, 3H), 1,97 (heptat, 2H, $J = 8,8$ Hz), 0,95 (d, 6H, $J = 8,5$ Hz), 0,94 (d, 6H, $J = 9,0$ Hz).

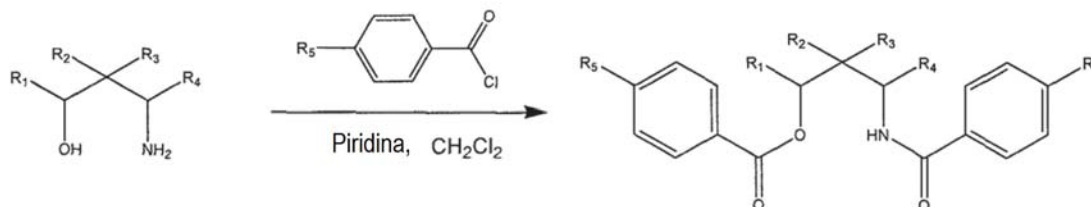
2-Aminometil-2-isobutil-4-metilpentan-1-ol: Rendimiento del 75 %; RMN de ^1H : δ 3,54 (s, 2H), 2,77 (s, 2H), 2,65 (s a, 3H), 1,58-1,70 (m, 2H), 1,21 (d, 2H, $J = 7,0$ Hz), 1,20 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz), 0,88 (d, 6H, $J = 8,0$ Hz), 0,87 (d, 6H, $J = 8,5$ Hz).



4-Aminopentan-2-ol:

Se carga un matraz de fondo redondo de 1.000 ml con 3,5-dimetilisoxazol (9,7 g, 0,1 mol) y agua (200 ml). A esta solución, se añade hidróxido de potasio acuoso 1,0 M (200 ml). Se añade aleación de níquel y aluminio (1:1, 32 g, 0,2 mol) en porciones durante 1 hora. Tras aproximadamente otras dos horas, se filtra la mezcla de reacción sobre celite, y el sólido se lava con más agua. El filtrado se extrae con cloruro de metileno una vez. Se acidifica la solución acuosa con HCl concentrado y se concentra a sequedad. Se añade hidróxido de potasio (10 M, 5,0 ml) al residuo, la mezcla se extrae con cloruro de metileno, y el extracto se seca con sulfato de magnesio. Tras la filtración, el filtrado se concentra, el residuo se seca al vacío, produciendo 9,0 g (87 %) del producto en forma de un aceite pegajoso, que se usa directamente en la siguiente reacción de acilación. RMN de ^1H (dos isómeros a aproximadamente 1:1,3): δ 4,10-4,18 (m, 1Ha), 3,95-4,00 (m, 1Hb), 3,37-3,41 (m, 1Ha), 3,00-3,05 (m, 1Hb), 2,63 (s a, 3Ha+3Hb), 1,42-1,55 (m, 2Ha+1Hb), 1,12-1,24 (m, 6Ha+7Hb).

Aminoalcoholes acilados:



Se carga un matraz de fondo redondo de 250 ml con aminoalcohol (0,02 mol), piridina (0,04 mol, 1,0 equiv.) y cloruro de metileno (50 ml). Se sumerge el matraz en un baño de agua con hielo, y se añade gota a gota cloruro de benzoílo (0,04 mol, 1,0 equiv.). Una vez completada la adición, se calienta el matraz a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante la noche. Una vez completada la reacción controlada por CG, se diluye la mezcla con cloruro de metileno, y se lava con agua, cloruro de amonio saturado, agua, bicarbonato sódico saturado y salmuera, correspondientemente. Se seca la solución sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra el filtrado. El residuo se purifica por cromatografía en columna ultrarrápida, produciendo el producto en forma de un aceite incoloro o sólido blanco.

Los datos de RMN de ^1H se obtienen en un espectrómetro de RMN de 500 MHz o 400 MHz de Brüker usando CDCl₃ como disolvente (en ppm).

Los ésteres de amida producidos mediante la síntesis anterior se proporcionan en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1
Ésteres de amida halogenados

Compuesto	Estructura	RMN de ^1H (CDCl ₃ como disolvente (en ppm)
(1) Benzoato de 3-benzamido-2,2-dimetilpropilo		Rendimiento del 88 %; δ 8,08 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 8,85 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 7,32-7,62 (m, 6H), 6,99 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,23 (s, 2H), 3,38 (d, 2H, $J = 6,5$ Hz), 1,10 (s, 6H).

Ésteres de amida halogenados		
Compuesto	Estructura	RMN de ^1H (CDCl_3 como disolvente (en ppm))
(2) Benzoato de 4-benzamidopentan-2-ilo		Rendimiento del 71 % (dos isómeros con una proporción de aproximadamente 2,1 a 1); Isómero 1: δ 7,96 (dd, 2H, $J = 10,5; 2,0$ Hz), 7,68 (dd, 2H, $J = 10,5; 1,5$ Hz), 7,24-7,52 (m, 6H), 6,67 (m, 1H), 5,25-5,34 (m, 1H), 4,27-4,38 (m, 1H), 1,90-2,02 (m, 2H), 1,35 (d, 3H, $J = 7,5$ Hz), 1,27 (d, 3H, $J = 7,5$ Hz); Isómero 2: δ 8,05 (dd, 2H, $J = 10,5; 2,0$ Hz), 7,81 (dd, 2H, $J = 10,0; 2,0$ Hz), 7,39-7,56 (m, 6H), 6,40 (d, 1H, $J = 9,5$ Hz), 5,22 (ct, 1H, $J = 7,5; 8,0$ Hz), 4,28-4,40 (m, 1H), 2,12 (ddd, 1H, $J = 7,5; 11,0; 17,5$ Hz), 1,81 (ddd, 1H, $J = 7,0; 8,5; 17,5$ Hz), 1,44 (d, 3H, $J = 8,0$ Hz), 1,29 (d, 3H, $J = 8,5$ Hz).
(3) Benzoato de 2-(benzamidometil)-2-isopropil-3-metilbutilo		Rendimiento del 68 %; δ 7,95 (dd, 2H, $J = 10,0; 2,0$ Hz), 7,67 (dd, 2H, $J = 10,0; 2,0$ Hz), 7,30-7,55 (m, 6H), 6,63 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,38 (s, 2H), 3,57 (d, 2H, $J = 7,5$ Hz), 2,06 (heptat, 2H, $J = 8,5$ Hz), 1,38-1,47 (m, 4H), 1,04 (d, 12H, $J = 8,5$ Hz)
(4) Benzoato de 2-(benzamidometil)-2-isobutil-4-metilpentilo		Rendimiento del 71 %; δ 8,02 (d, 2H, $J = 9,5$ Hz), 7,76 (d, 2H, $J = 9,5$ Hz), 7,39-7,60 (m, 6H), 6,84 (t, 1H, $J = 7,5$ Hz), 4,30 (s, 2H), 3,47 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 1,84 (heptat, 2H, $J = 7,5$ Hz), 1,38-1,47 (m, 4H), 0,96 (d, 12H, $J = 8,0$ Hz).
(5) 4-Fluorobenzoato de 3-(4-fluorobenzamido)-2,2-dimetilpropilo		Rendimiento del 86,5 %; δ 8,08-8,15 (m, 2H), 7,82-7,90 (m, 2H), 7,10-7,18 (m, 4H), 6,95-7,03 (m, 1H), 4,22 (s, 2H), 3,35 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 1,09 (s, 6H).
(6) 4-Fluorobenzonato de 4-(4-fluorobenzamido)pentan-2-ilo		Rendimiento del 73 %, que contiene dos isómeros con una proporción de aproximadamente 3 a 2; δ 8,06 (dd, 2Ha, $J = 5,5; 9,0$ Hz), 7,99 (dd, 2Hb, $J = 5,5; 8,5$ Hz), 7,83 (dd, 2Ha, $J = 5,5; 8,5$ Hz), 7,69 (dd, 2Hb, $J = 5,5; 8,5$ Hz), 7,01-7,15 (m, 4Ha+4Hb), 6,40 (d, 1Ha, $J = 9,0$ Hz), 6,14 (d, 1Hb, $J = 9,0$ Hz), 5,20-5,34 (m, 1Hb), 5,18 (dt, 1Ha, $J = 6,5; 6,0$ Hz), 4,23-4,36 (m, 1Ha + 1Hb), 2,02-2,12 (m, 1Ha + 1Hb), 1,958 (ddd, 1Hb, $J = 4,0; 8,0; 15,0$ Hz), 1,79 (ddd, 1Ha, $J = 5,5; 6,5; 14,0$ Hz), 1,44 (d, 3Ha, $J = 6,5$ Hz), 1,41 (d, 3Hb, $J = 6,5$ Hz), 1,34 (d, 3Hb, $J = 6,5$ Hz), 1,28 (d, 3Ha, $J = 6,5$ Hz).
(7) 4-Fluorobenzoato de 2-((4-fluorobenzamido)metil)-1)-2-isopropil-3-metilbutilo		Rendimiento del 80 %; δ 8,04 (dd, 2H, $J = 8,5; 5,5$ Hz), 7,76 (dd, 2H, $J = 8,5; 5,5$ Hz), 7,12 (dd, 2H, $J = 8,5; 8,5$ Hz), 7,09 (dd, 2H, $J = 8,0; 9,0$ Hz), 6,52 (t, 1H, $J = 6,0$ Hz), 4,44 (s, 2H), 3,61 (d, 2H, $J = 6,0$ Hz), 1,85 (heptat, 2H, $J = 7,0$ Hz), 1,10 (d, 6H, $J = 7,0$ Hz), 1,09 (d, 6H, $J = 7,0$ Hz).
(8) 4-Fluorobenzoato de 2-((4-fluorobenzamido)metil)-2-isobutil-4-metilpentilo		Rendimiento del 64 %; δ 8,04-8,08 (m, 2H), 7,80-7,83 (m, 2H), 7,09-7,15 (m, 4H), 6,79 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,31 (s, 2H), 3,45 (d, 2H, $J = 6,5$ Hz), 1,85 (heptat, 2H, $J = 6,5$ Hz), 1,38-1,46 (m, 4H), 0,99 (d, 12H, $J = 6,5$ Hz).

Ésteres de amida halogenados		
Compuesto	Estructura	RMN de ^1H (CDCl_3 como disolvente (en ppm))
(9) 4-Clorobenzoato de 3-(4-clorobenzamido)-2,2-dimetilpropilo		Rendimiento del 80 %; δ 8,00 (d, 2H, $J = 11,0$ Hz), 7,78 (d, 2H, $J = 11,0$ Hz), 7,45 (d, 2H, $J = 11,0$ Hz), 7,42 (d, 2H, $J = 11,0$ Hz), 6,97 (t, 1H, $J = 8,0$ Hz), 4,21 (s, 2H), 3,33 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 1,08 (s, 6H).
(10) 4-Clorobenzoato de 2-((4-clorobenzamido)metil-1)-2-isopropil-3-metilbutilo		Rendimiento del 80 %; δ 7,94 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz), 7,68 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz), 7,42 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz), 7,39 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz), 6,51 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,44 (s, 2H), 3,60 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz), 2,08 (heptat, 2H, $J = 8,8$ Hz), 1,09 (d, 6H, $J = 8,5$ Hz), 1,08 (d, 6H, $J = 8,5$ Hz).
(11) 4-Clorobenzoato de 2-((4-clorobenzamido)metil)-2-isobutil-4-metilpentilo		Rendimiento del 65 %; δ 7,97 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 7,73 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 7,43 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 7,41 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 6,79 (t, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,31 (s, 2H), 3,44 (d, 2H, $J = 6,5$ Hz), 1,85 (heptat, 2H, $J = 6,0$ Hz), 1,38-1,46 (m, 4H), 0,99 (d, 12H, $J = 7,0$ Hz).

2. Preparación de procatalizador

- Se cargan un precursor de procatalizador (de acuerdo con el peso mostrado en la Tabla 2) y 2,52 mmol de donante interno de electrones (es decir, éster de amida halogenado) en un matraz dotado de agitación mecánica y con la filtración inferior. Se introducen en el matraz 60 ml de un disolvente mixto de TiCl_4 y clorobenceno (1/1 en volumen). Se calienta la mezcla a 115 °C y permanece a la misma temperatura durante 60 minutos con agitación a 250 rpm antes de filtrar el líquido. Se añaden de nuevo 60 ml de disolvente mixto y se deja que la reacción continúe a la misma temperatura deseada durante 30 minutos con agitación seguida de filtración. Este proceso se repite una vez.
- Se usan 70 ml de isooctano para lavar el sólido resultante a temperatura ambiente. Una vez retirado el disolvente por filtración, el sólido se seca mediante flujo de N_2 o bajo vacío.

Tabla 2

Precursor de procatalizador	Peso
MagTi-1 (M)	3,0 g
SHAC TM 310 (S)	2,0 g

- 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 de la patente de EE.UU. n.º 6.825.146) con un tamaño medio de partícula de 50 micrómetros. SHACTM 310 es un catalizador que contiene benzoato (un precursor de procatalizador BenMag con un tamaño medio de partícula de 27 micrómetros) con benzoato de etilo como donante interno de electrones fabricado de acuerdo con el Ejemplo 2 en la patente de EE. UU. N.º 6.825.146, cuyo contenido íntegro se incorpora al presente documento por referencia. El contenido de titanio para cada una de las composiciones de procatalizador resultantes se enumera en la Tabla

3. Los máximos para los donantes internos se asignan de acuerdo con el tiempo de retención del análisis de CG. No se realiza ninguna caracterización adicional.

Tabla 3

Composiciones de procatalizador					
Donante interno de electrones	Precursor de procatalizador	N.º de procatalizador	Composiciones de procatalizador		
			Ti (%)	Benzoato de etilo (%)	Donante interno de electrones (%)
DiBP*	MagTi-1	M-DiBP	2,99	0	12,49
1	MagTi-1	M-1	3,32	0,45	traza
	SHAC TM 310	S-1	3,07	1,08	traza
2	MagTi-1	M-2	3,27	0,53	traza
3	MagTi-1	M-3	3,14	0,17	2,98
	SHAC TM 310	S-3	3,53	0,93	1,92
4	MagTi-1	M-4	3,19	0,18	8,80
	SHAC TM 310	S-4	3,29	0,13	4,59
5	MagTi-1	M-5	3,38	0	traza
	SHAC TM 310	S-5	3,00	0,39	traza

Composiciones de procatalizador					
Donante interno de electrones	Precursor de procatalizador	N.º de procatalizador	Composiciones de procatalizador		
			Ti (%)	Benzoato de etilo (%)	Donante interno de electrones (%)
6	MagTi-1	M-6	3,01	0	traza
	SHAC™ 310	S-6	3,12	0,59	traza
7	MagTi-1	M-7	2,91	0	5,11
	SHAC™ 310	S-7	3,25	0,62	5,33
8	MagTi-1	M-8	3,52	0	9,58
	SHAC™ 310	S-8	2,72	0,58	7,72
9	MagTi-1	M-9	5,32	0	traza
	SHAC™ 310	S-9	2,81	2,89	traza
10	MagTi-1	M-10	3,47	0	1,58
	SHAC™ 310	S-10	3,16	0,99	6,96
11	MagTi-1	M-11	3,97	0	1,80
	SHAC™ 310	S-11	2,72	0,37	6,97

*DiBP = Ftalato de diisobutilo (comparativo)

3. Polimerización

- 5 La polimerización se realiza en propileno líquido en un autoclave de 3,79 l (1 galón). Tras el acondicionamiento, se cargaron los reactores con 1.375 g de propileno y una cantidad diana de hidrógeno y se llevaron a 62 °C. Se añaden 0,25 mmol de DCPDMS a 7,2 ml de una solución de trietilaluminio 0,27 M en isooctano, seguidos de la adición de una suspensión de procatalizador al 5,0 % en peso en aceite mineral (el peso sólido real se indica en las tablas de datos que se presentan a continuación). La mezcla se mezcla previamente a temperatura ambiente durante 20 minutos antes de inyectarse en el reactor para iniciar la polimerización. Se lavan abundantemente los componentes de catalizador previamente mezclados en el reactor con isooctano usando una bomba de inyección de catalizador de alta presión. Tras la exotermia, se controla la temperatura a 67 °C. El tiempo total de polimerización es de 1 hora.

4. Ensayo de los polímeros

- 15 Las muestras de polímero se ensayan para determinar la densidad aparente sedimentada, el índice de fluidez (MFR), las sustancias solubles en xileno (XS), el índice de polidispersidad (PDI) y el punto de fusión final (T_{FF}). A menos que se especifique, los XS se miden usando el método de Viscotek.

- 20 La halogenación del éster de amida mejora la productividad del catalizador y/o las propiedades del polímero tanto para el precursor SHAC™ 310 como para el precursor MagTi-1 como se muestra en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

Rendimiento del catalizador de éster de amida halogenado y propiedades de los polímeros											
Donante interno de electrones	Precursor de procatalizador	Ejemplo n.º	N.º de procatalizador	Procatalizador (mg)	H ₂ (scc)	Actividad (kg/g-h)	DA	MFR	XS (%)	PDI	T _{FF} (°C)
1	Mag Ti-1	E-2**	M-1	16,7	4.500	8,2	0,29	4,0	4,50	8,24	170,26
	SHAC™ 310	E-3**	S-1	16,7	3.000	12,8	0,35	1,2	3,50*	9,00	171,64
2	Mag Ti-1		M-2	16,7	4.500	32,0	0,33	3,5	3,37*	5,69	171,62
	SHAC™ 310	E-5**	S-2	8,4	3.000	44,1	0,41	2,0	3,87*	5,89	171,58
3	Mag Ti-1	E-6**	M-3	16,7	13.500	12,6	0,27	12,0	2,34	7,50	171,32
	SHAC™ 310	E-7**	S-3	16,7	13.500	22,7	0,38	7,6	3,50	9,20	171,76
4	Mag Ti-1	E-8**	M-4	16,7	13.500	14,4	0,28	7,0	2,26	6,52	171,75
	SHAC™ 310	E-9**	S-4	16,7	13.500	35,7	0,39	5,6	3,84	7,82	171,86
5	Mag Ti-1	E-10	M-5	16,7	4.500	7,7	0,35	8,1	5,02	7,81	170,28
	SHAC™ 310	E-11	S-5	16,7	4.500	19,9	0,37	3,7	5,16	9,61	170,30
6	Mag Ti-1	E-12	M-6	8,4	1.500	41,6	0,36	1,0	2,57	5,73	170,32
	SHAC™ 310	E-13	S-6	8,4	3.000	47,7	0,40	1,6	2,27	5,41	171,41
7	Mag Ti-1	E-14	M-7	16,7	1.000	8,9	0,33	4,1	6,16	9,25	170,68
	SHAC™ 310	E-15	S-7	16,7	4.500	30,5	0,39	1,0	3,67	9,21	171,73
8	Mag Ti-1	E-16	M-8	8,4	4.500	24,7	0,34	1,7	5,64	8,32	170,82
	SHAC™ 310	E-17	S-8	8,4	13.500	51,8	0,39	2,2	2,49	7,72	171,44
9	Mag Ti-1	E-18	M-9	16,7	1.500	5,7	0,29	12,7	9,74	6,98	169,03
	SHAC™ 310	E-19	S-9	8,4	4.500	33,3	0,37	3,5	4,77	8,84	170,67
10	Mag Ti-1	E-20	M-10	16,7	1.500	7,6	0,34	3,7	6,15	9,27	169,90
	SHAC™ 310	E-21	S-10	8,4	13.500	34,3	0,38	5,0	2,87	8,66	171,56
11	Mag Ti-1	E-22	M-11	16,7	1.500	8,6	0,29	2,9	7,45	8,46	170,11
	SHAC™ 310	E-23	S-11	16,7	13.500	37,4	0,37	3,1	1,58	7,02	171,93
**XS mediante método de RMN											
*** Muestra comparativa											
DA = Densidad Aparente											
DEE = DCPDMS para todos los polímeros de la Tabla 4											

*XS mediante método de RMN

** Muestra comparativa

DA = Densidad Aparente

DEE = DCPDMS para todos los polímeros de la Tabla 4

La DPM se amplía usando ésteres de amida halogenados como donantes internos de electrones en comparación con el procatalizador de DiBP convencional. La utilización de un precursor de procatalizador BenMag, (es decir, SHAC™ 310), mejora significativamente la actividad del catalizador y el XS, manteniendo una DPM amplia para un DEE correspondiente.

- 5 Los procatalizadores hechos a partir de los donantes internos de éster de amida halogenado y el precursor SHAC™ 310 muestran una alta actividad del catalizador, menor XS y mayor TMF. Además, el PDI del polímero resultante es notablemente superior al que se puede alcanzar usando DCPDMS con el procatalizador a base de DiBP.

- 10 5. Donante externo de electrones

Tabla 5
Efecto de los DEE sobre el rendimiento del catalizador y las propiedades de los polímeros

DIE	Ejemplo n.º	N.º de cocatalizador	Procatalizador (mg)	SCA	H ₂ (scc)	Actividad (kg/g-h)	DA	MF	XS (%)	PDI	T _{FF} (°C)
DiBP	E-1**	M-DiBP	16,7	DCPDMS	1.500	28,6	0,4	2,5	2,98	4,81	171,48
DiBP	E-58**	M-DiBP-B	4,8	MChDMS	1.500	20,0	0,39	4,0	3,03	4,13	170,43
DiBP	E-66**	M-DiBP-B	16,7	BTMSMDMS	500	17,2	0,32	4,3	8,57	5,93	168,89
DiBP	E-59**	M-DiBP	16,7	NPTMS	1.000	29,5	0,39	3,4	2,55	3,92	170,00
DiBP	E-60**	M-DiBP-B	16,7	TEOS	200	11,9	0,31	2,6	7,79	4,77	168,57
DiBP	E-61**	M-DiBP-B	16,7	MMBCHC	2.000	11,1	0,3	4,1	3,60	6,35	170,23
DiBP	E-62**	M-DiBP-B	16,7	BMMDMH	1.500	22,9	0,36	5,7	2,41	3,92	170,13
DiBP	E-63**	M-DiBP-B	16,7	PDODMB	2.000	9,9	0,27	5,6	6,99	6,99	169,73
DiBP	E-64**	M-DiBP-B	16,7	TEP	200	11,5	0,31	3,1	7,21	4,53	167,87
DiBP	E-65**	M-DiBP-B	16,7	TPPY	1.500	26,9	0,37	3,8	5,71	4,90	170,21
1	E-67**	M-1	33,4	DCPDMS	6.000	6,5	0,31	7,0	4,4	8,54	170,65
1	E-68**	M-1	33,4	MChDMS	4.500	4,7	0,33	5,6	5,86	8,70	170,18
1	E-73**	M-1	33,4	BTMSMDMS	3.000	5,8	0,28	4,2	8,95	12,10	169,70
1	E-69**	M-1	33,4	TEOS	3.000	4,1	0,3	5,8	6,98	10,63	169,88
1	E-70**	M-1	33,4	MMBCHC	6.000	2,8	0,28	2,3	3,44	9,63	
1	E-71**	M-1	33,4	PDODMB	6.000	3,6	0,27	3,8	4,21	9,18	170,79
1	E-72**	M-1	33,4	TEP	3.000	4,6	0,29	4,6	6,80	11,56	169,58
1	E-3**	S-1	16,7	DCPDMS	3.000	12,8	0,35	1,2	3,50*	9,00	171,64
1	E-74**	S-1	16,7	NPTMS	6.000	11,6	0,34	10,7	4,75*	8,72	170,12
8	E-17	S-8	8,4	DCPDMS	13.500	48,0	0,39	2,2	2,49	7,72	171,44
8	E-75	S-8	8,4	DIPDMS	15.000	34,9	0,39	5,9	2,75	7,76	170,44
8	E-76	S-8	16,7	MCHDMS	9.000	23,7	0,39	1,6	2,64	7,37	171,76
8	E-85	S-8	16,7	BTMSMDMS	9.000	24,6	0,37	1,7	5,01	10,18	170,88
8	E-77	S-8	16,7	NPTMS	9.000	29,8	0,39	1,2	1,87	8,74	171,23
8	E-78	S-8	8,4	PTES	9.000	38,6	0,39	2,2	3,03	8,57	170,41
8	E-79	S-8	16,7	TEOS	20.000	12,2	0,36	6,4	2,61	9,26	171,45

Tabla 5
Efecto de los DEE sobre el rendimiento del catalizador y las propiedades de los polímeros

DIE	Ejemplo n.º	N.º de cocatalizador	Procatalizador (mg)	SCA	H ₂ (scc)	Actividad (kg/g-h)	DA	MF	XS (%)	PDI	T _{FF} (°C)
8	E-80	S-8	16,7	MMBCHC	9.000	12,4	0,39	0,7	1,61	7,95	172,27
8	E-81	S-8	16,7	BMMDMH	9.000	14,5	0,39	3,4	2,74	8,50	171,57
8	E-82	S-8	16,7	PDODMB	9.000	16,7	0,4	0,9	2,06	8,33	171,63
8	E-83	S-8	16,7	TEP	9.000	20,5	0,38	2,3	2,87	9,56	170,64
8	E-84	S-8	16,7	TMYP	9.000	20,7	0,36	5,0	5,89	10,48	170,56

*XS mediante método de RMN ** Ejemplo comparativo TEOS = tetraetoxisilano
DCPDMS = dicitropentildimetoxisilano MMBCHC = 1-metoxibiciclo[2.2.1]-hept-5-eno-2-carboxilato de metilo
MChDMS = metilciclohexildimetoxisilano BMMDMH = 3,3-bis(metoximetil)-2,5-dimetilhexano
BTMSMDMS = bis(trimetilsililmetil)dimetoxisilano PDODMP = 2,4-pentanodiol di(2-metilbenzoato)
NPTMS = n-propiltrimetoxisilano TEP = trietilfosfito
TMYP = 2,2,6,6-tetrametilpiperidina

- Muchos DEE que no son útiles con un procatalizador a base de DiBP debido a la baja tacticidad (alto XS) son adecuados para su uso con un procatalizador a base de éster de amida halogenado. Sorprendentemente, el efecto de los DEE sobre el PDI para los procatalizadores de éster de amida halogenado es diferente del efecto del mismo DEE cuando se usa con un procatalizador a base de DiBP. Por ejemplo, el valor de PDI para el polipropileno producido a partir del procatalizador de DiBP usando TEOS, BMMDMH y TEP como DEE es inferior al valor de PDI para el polipropileno producido con procatalizador de DiBP usando DCPDMS como DEE. Por el contrario, el valor de PDI para polipropileno producido a partir del procatalizador de éster de amida halogenado usando estos mismos DEE es superior al valor de PDI para el polipropileno producido con el procatalizador de DiBP usando DCPDMS como DEE. El efecto sobre el XS también es diferente. Los DEE con alcoxisilano conducen a un alto XS con el procatalizador a base de DiBP, mientras que los mismos DEE sin alcoxisilano presentan un XS bajo con el procatalizador de éster de amida halogenado (Tabla 5). El bajo XS es un requisito básico para muchas aplicaciones de uso final de polímeros. Además, los solicitantes han descubierto que, sorprendentemente, los DEE, en particular, los DEE sin silano, expanden el potencial de aplicación para los catalizadores de éster de amida halogenado y los polímeros resultantes. Como se muestra en la Tabla 5 anterior, los DEE pueden usarse para manipular las propiedades del polímero y ampliar el rango de variación de las propiedades de los procatalizadores a base de éster de amida halogenado.

Tabla 6

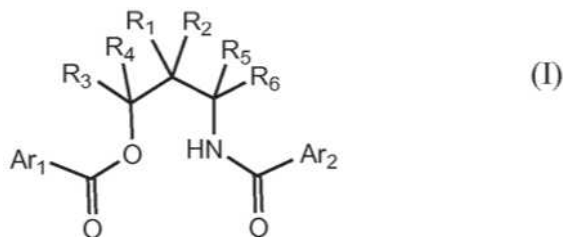
Efecto de DEE/ALA sobre el rendimiento catalítico y las propiedades poliméricas del catalizador de éster de amida halogenado												
DIE	Ej. n.º	N.º de procatalizador	Procatalizador (mg)	SCA	H ₂ (scc)	Actividad (kg/g-h)	DA	MF	XS (%)	PDI	T _{FF} (°C)	
8	E-86	S-8	8,4	C/IPM 5/95	9.000	46,8	0,38	1,6	3,32	7,97	171,15	
8	E-87	S-8	8,4	D/IPM 40/60	9.000	46,1	0,39	1,1	3,19	7,59	171,95	
8	E-88	S-8	8,4	N/IPM 10/90	9.000	26,9	0,38	1,0	3,05	8,45	171,94	
8	E-89	S-8	8,4	D/TMPnDOD Bz 10/90	20.000	42,9	0,39	3,1	1,85	8,28	171,22	
8	E-90	S-8	8,4	D/PTES/IPM12/28/60	9.000	47,5	0,38	2,7	3,51	8,42	171,71	
C= MChDMS D= DCPDMS												
N= NPTMS IPM= miristato de isopropilo												
PTES= propiltrietoxisilano TMPnDODBz = dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol												

- La introducción de ALA en la reacción de polimerización mejora la operabilidad del proceso al convertir la propiedad autolimitante en el sistema catalítico. Los ésteres de carboxilato, tales como el miristato de isopropilo (IPM) y el dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TMPnDODBz) son agentes autolimitantes adecuados. Cuando se usa una mezcla de DEE/ALA con el procatalizador a base de un éster de amida halogenado, el catalizador muestra una alta actividad catalítica, y el polímero resultante muestra un XS bajo, alto PDI y alta T_{FF} (Tabla 6). Los DEE también se pueden usar solos o en combinación con ALA.

Se obtienen una alta actividad catalítica, un bajo XS, un alto PDI y una alta T_{FF} usando el procatalizador de éster de amida halogenado con una variedad de DEE solos o en combinación con un ALA.

REIVINDICACIONES

1. Un éster de amida halogenado que tiene la estructura (I):



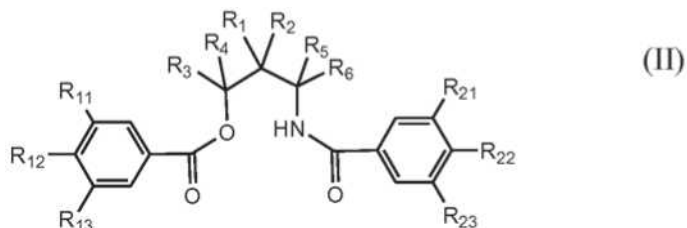
en la que R_1 - R_6 son iguales o diferentes, cada uno de R_1 - R_6 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, un halógeno y un grupo alquilo acíclico que tiene 1-20 átomos de carbono, siendo al menos uno de R_1 - R_6 un grupo alquilo acíclico; y

Ar_1 y Ar_2 son iguales o diferentes, y cada uno de Ar_1 y Ar_2 se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo arilo que tiene 6-20 átomos de carbono, y un grupo arilalquilo que tiene 7-20 átomos de carbono, estando al menos uno de Ar_1 y Ar_2 halogenado.

2. El éster de amida halogenado de la reivindicación 1, en el que cada uno de Ar_1 y Ar_2 se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo antraceno y un grupo fenantreno.

3. El éster de amida halogenado de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que al menos dos de R_1 - R_6 son un grupo alquilo acíclico que tiene 1-6 átomos de carbono.

4. El éster de amida halogenado de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que tiene la estructura (II)



en la que al menos uno de R_{11} - R_{13} y al menos uno de R_{21} - R_{23} es un halógeno.

5. El éster de amida halogenado de la reivindicación 4 en el que cada uno de R_{12} y R_{22} se selecciona entre el grupo que consiste en cloro y flúor.

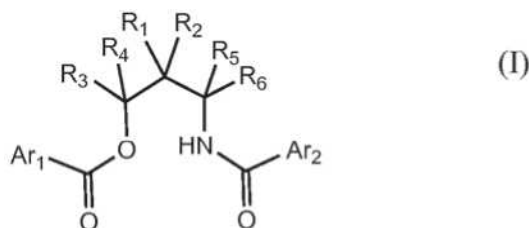
6. El éster de amida halogenado de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que cada uno de R_1 y R_2 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

7. El éster de amida halogenado de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que cada uno de R_3 y R_5 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

8. Una composición de procatalizador que comprende:

una combinación de una fracción de magnesio, una fracción de titanio y un donante interno de electrones que comprende un éster de amida halogenado en una cantidad del 0,1 al 20,0 % en peso;

en la que el éster de amida halogenado tiene la estructura (I)



en la que R_1 - R_6 son iguales o diferentes, cada uno de R_1 - R_6 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono y un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene 1-

20 átomos de carbono; y

Ar₁ y Ar₂ son iguales o diferentes, y cada uno de Ar₁ y Ar₂ se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo arilo que tiene 6-20 átomos de carbono y un grupo arilalquilo que tiene 7-20 átomos de carbono, estando al menos uno de Ar₁ y Ar₂ halogenado.

9. La composición de procatalizador de la reivindicación 8 que comprende un benzoato.

10. Una composición de catalizador que comprende;

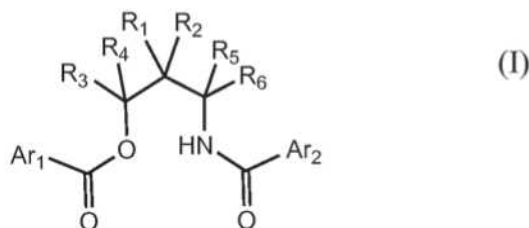
una composición de procatalizador según lo definido en la reivindicación 8; y un cocatalizador.

11. La composición de catalizador de la reivindicación 10 que comprende un donante externo de electrones del grupo que consiste en un compuesto de silicio, un compuesto bidentado, un diéter, un éster de diol, un carboxilato, una amina, un fosfito y combinaciones de los mismos.

12. La composición de catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 10-11 que comprende un agente limitante de la actividad seleccionado del grupo que consiste en un éster de ácido carboxílico, un diéter, un éster de diol, y combinaciones de los mismos.

13. Un proceso de producción de un polímero a base de olefina que comprende:

poner en contacto, en condiciones de polimerización, una olefina con una composición de catalizador que comprende: una composición de procatalizador que comprende un donante interno de electrones que comprende un éster de amida halogenado en una cantidad del 0,1 al 20,0 % en peso; y un cocatalizador; y formar un polímero a base de olefina que comprende un éster de amida halogenado; en el que el éster de amida halogenado tiene la estructura (I)



en la que R₁-R₆ son iguales o diferentes, cada uno de R₁-R₆ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono y un grupo hidrocarbilo sustituido que tiene 1-20 átomos de carbono; y

Ar₁ y Ar₂ son iguales o diferentes, y cada uno de Ar₁ y Ar₂ se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo arilo que tiene 6-20 átomos de carbono y un grupo arilalquilo que tiene 7-20 átomos de carbono, estando al menos uno de Ar₁ y Ar₂ halogenado.

14. El proceso de la reivindicación 13, en el que la olefina es propileno, comprendiendo el proceso formar un polímero a base de propileno que tiene un índice de polidispersidad de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 20,0.