



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 688 784

61 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01) C08F 4/646 (2006.01) C08F 10/06 (2006.01) C08F 4/654 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 12.12.2008 PCT/US2008/086551

(87) Fecha y número de publicación internacional: 09.07.2009 WO09085649

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 12.12.2008 E 08866579 (9)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 29.08.2018 EP 2225288

(54) Título: Composición de catalizador autolimitante con donador interno bidentado

(30) Prioridad:

21.12.2007 US 15978

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **06.11.2018**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

CHEN, LINFENG y CAMPBELL, RICHARD, E., JR.

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

DESCRIPCIÓN

Composición de catalizador autolimitante con donador interno bidentado

Antecedentes

5

25

30

35

40

45

50

55

La presente divulgación se refiere a composiciones de catalizador Ziegler-Natta estereoselectivo para su uso en reacciones de polimerización y polimerización de propileno en particular.

Se sabe que la adición de una composición de silano a un sistema de catalizador Ziegler-Natta que tiene un donador de electrones interno de ftalato mejora la selectividad del catalizador. La mezcla de la composición de silano con un agente limitante de la actividad (ALA), tal como un éster de ácido carboxílico aromático, proporciona adicionalmente al sistema de catalizador Ziegler-Natta una propiedad de autoextinción. La investigación actual indica una preocupación creciente acerca de los riesgos para la salud asociados a los ftalatos. Sería deseable desarrollar otros sistemas de catalizador Ziegler-Natta con control de selectividad que sean de autoextinguibles y no requieran un donador de electrones interno a base de ftalato.

Sumario

20 La presente divulgación se refiere a composiciones de catalizador con una alta actividad de catalizador y una alta estereoselectividad y que también son autoextinguibles. Las presentes composiciones de catalizador no requieren un donador de electrones interno a base de ftalato.

En una realización, se proporciona una composición de catalizador. La composición de catalizador incluye una o más composiciones de procatalizador Ziegler-Natta que contienen uno o más compuestos de metal de transición y un donador de electrones interno. El donador de electrones interno es un compuesto bidentado. La composición de catalizador también incluye un cocatalizador que contiene aluminio. La composición de catalizador incluye adicionalmente un donador de electrones externo. El donador de electrones externo es una mezcla de un agente determinante de la selectividad y un agente limitante de la actividad.

El compuesto bidentado contiene al menos dos grupos funcionales que contienen oxígeno, los grupos funcionales que contienen oxígeno separados por al menos una cadena de hidrocarburo C_2 - C_{10} saturada que puede contener opcionalmente uno o más heteroátomos. El compuesto bidentado excluye los ftalatos. El compuesto bidentado puede ser un diéter, un succinato, un glutarato, un dioléster y cualquier combinación de los mismos.

En una realización, se proporciona una composición de catalizador. La composición de catalizador incluye una o más composiciones de procatalizador Ziegler-Natta. La composición de procatalizador incluye uno o más compuestos de metal de transición y un donador de electrones interno que es un diéter. La composición de procatalizador también incluye uno o más cocatalizadores que contienen aluminio. La composición de catalizador incluye adicionalmente un donador de electrones externo. El donador de electrones externo es una mezcla de un agente determinante de la selectividad y un agente limitante de la actividad.

En una realización, el diéter puede ser 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano o 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. El agente de determinación de la selectividad puede ser una composición de alcoxisilano o un diéter. La composición de alcoxisilano puede ser n-propiltrimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano o metilciclohexildimetoxisilano, o una mezcla de alcoxisilanos que contiene n-propiltrimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano y/o metilciclohexildimetoxisilano. El agente determinante de la selectividad también puede ser un diéter que puede ser igual o diferente del diéter donador de electrones interno desvelado anteriormente, tal como 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano. El agente limitante de la actividad puede ser un éster de ácido mono o policarboxílico aromático tal como p-etoxibenzoato de etilo, un poli(alquenglicol), un éster de poli(alquenglicol) o un éster de ácido graso.

En una realización, se proporciona otra composición de catalizador. La composición de catalizador incluye una o más composiciones de procatalizador Ziegler-Natta. La composición de procatalizador incluye uno o más compuestos de metal de transición y un donador de electrones interno que es un succinato. La composición de procatalizador incluye adicionalmente uno o más cocatalizadores que contienen aluminio. La composición de catalizador incluye adicionalmente un donador de electrones externo. El donador de electrones externo es una mezcla de un agente determinante de la selectividad y un agente limitante de la actividad.

En una realización, el succinato es 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo. El agente determinante de la selectividad puede ser una composición de alcoxisilano o un diéter. La composición de alcoxisilano puede ser n-propiltrimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano o una mezcla de alcoxisilanos que contiene n-propiltrimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano y/o metilciclohexildimetoxisilano. El agente determinante de la selectividad también puede ser un diéter que puede ser igual o diferente del diéter donador interno desvelado anteriormente, tal como 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropeno. El agente limitante de la actividad puede ser un éster de ácido mono o poli carboxílico aromático tal como p-etoxibenzoato de etilo, un poli(alquenglicol), un éster de

poli(alquenglicol) o un éster de ácido graso.

10

25

En una realización, el agente determinante de la selectividad es un diéter y el agente limitante de la actividad es un éster de ácido carboxílico. Por ejemplo, el agente determinante de la selectividad puede ser 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano y el agente limitante de la actividad puede ser un éster de ácido graso.

En una realización, se proporciona otra composición de catalizador. La composición de catalizador incluye una o más composiciones de procatalizador Ziegler-Natta. La composición de procatalizador incluye uno o más compuestos de metal de transición y un donador de electrones interno que es un éster de diol. El procatalizador también incluye uno o más cocatalizadores que contienen aluminio. La composición de catalizador incluye adicionalmente un donador de electrones externo. El donador de electrones externo es una mezcla de un agente determinante de la selectividad y un agente limitante de la actividad.

En una realización, el éster de diol es di(p-n-butil)benzoato de 2,4-pentanodiol. El agente determinante de la selectividad puede ser una composición de alcoxisilano y el agente limitante de la actividad puede ser un éster de ácido carboxílico aromático. Por ejemplo, el agente determinante de la selectividad puede ser metiliciclohexildimetoxisilano y el agente limitante de la actividad puede ser *p*-etoxibenzoato de etilo.

La presencia del donador de electrones externo en las presentes composiciones de catalizador desveladas en el presente documento hace que las presentes composiciones de catalizador sean autoextinguibles. Cualquiera de las composiciones de catalizador desveladas en el presente documento puede incluir una relación molar de aluminio a donador de electrones externo total de 0,5:1 a 4:1. Para los agentes limitantes de la actividad poliméricos u oligoméricos, la composición de catalizador puede incluir una relación molar de aluminio a donador de electrones externo de 1,0:1 a 50:1.

El proceso de polimerización incluye poner en contacto, en condiciones de polimerización, una olefina con una composición de catalizador. La composición de catalizador incluye una composición de procatalizador Ziegler-Natta que tiene un compuesto de metal de transición y un donador de electrones interno. El donador de electrones interno es un compuesto bidentado que excluye los ftalatos. La composición de catalizador también incluye un cocatalizador que contiene aluminio y un donador de electrones externo. El donador de electrones externo es una mezcla de un agente determinante de la selectividad y un agente limitante de la actividad. El método incluye adicionalmente formar una composición de poliolefina.

El proceso de polimerización incluye poner en contacto propileno con la composición de catalizador y formar un polímero que contiene propileno que tiene un contenido de compuestos solubles en xileno del 0,5 % al 10 %. En una realización adicional, el proceso de polimerización incluye poner en contacto propileno y etileno con la composición de catalizador y formar un copolímero de propileno y etileno.

El proceso de polimerización incluye controlar la relación de aluminio a donador de electrones externo total de 0,5:1 a 4:1 durante la reacción de polimerización. Para los agentes limitantes de la actividad poliméricos u oligoméricos, la composición de catalizador puede incluir una relación molar de aluminio a donador de electrones externo de 1,0:1 a 50:1.

Una ventaja de la presente divulgación es una composición de catalizador sin ftalato para la producción de 45 poliolefinas.

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

Una ventaja de la presente divulgación es una composición de catalizador que produce una poliolefina sin ftalato y una composición de polipropileno sin ftalato en particular.

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una composición de catalizador autoextinguible que no contiene un donador de electrones interno de ftalato.

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de un proceso de polimerización con una obstrucción del reactor reducida y una aglomeración de polímero reducida.

Una ventaja de la presente divulgación es la producción de un polímero que contiene propileno sin ftalato con una alta isotacticidad y un bajo contenido de compuestos solubles en xileno.

Descripción detallada

60

65

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

ES 2 688 784 T3

El término "polímero" es un compuesto macromolecular preparado mediante la polimerización de monómeros del mismo o diferente tipo. "Polímero" incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros e interpolímeros. El término "interpolímero" significa un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, pero no se limita a, copolímeros (que por lo general se refiere a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros), terpolímeros (que por lo general se refiere a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros) y tetrapolímeros (que por lo general se refiere a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros).

- Como se ha analizado anteriormente, el término "interpolímero", como se usa en el presente documento, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye por tanto copolímeros, por lo general se emplea para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.
- Las expresiones "mezcla" o "mezcla de polímeros", como se usan en el presente documento, significan una composición de dos o más polímeros. Una mezcla de este tipo puede ser miscible o no. Una mezcla de este tipo puede estar separada por fases o no. Una mezcla de este tipo puede contener, o no, una o más configuraciones de dominio, según se determina a partir de espectroscopía electrónica de transmisión.
- 20 La presente composición de catalizador contiene una composición de procatalizador Ziegler-Natta, un donador de electrones interno, un cocatalizador y un donador de electrones externo, cada uno de los cuales se analizará en detalle a continuación. Puede usarse cualquier procatalizador Ziegler-Natta convencional en la presente composición de catalizador como se sabe habitualmente en la técnica. En una realización, la composición de procatalizador Ziegler-Natta contiene un compuesto de metal de transición y un compuesto de metal del Grupo 2. El compuesto de metal de transición puede ser un complejo sólido derivado de un compuesto de metal de transición, por ejemplo, titanio, circonio, hidrocarbilóxidos de cromo o vanadio, hidrocarbilos, haluros o mezclas de los mismos.
 - El compuesto de metal de transición tiene la fórmula general TrX_x donde Tr es el metal de transición, X es un halógeno o un grupo hidrocarboxilo C_{1-10} o hidrocarbilo, y x es el número de dichos grupos X en el compuesto en combinación con un compuesto de metal del Grupo 2. Tr puede ser un metal del Grupo 4, 5 o 6. En una realización, Tr es un metal del Grupo 4, tal como titanio. X puede ser cloruro, bromuro, alcóxido C_{1-4} o fenóxido, o una mezcla de los mismos. En una realización, X es cloruro.

30

55

- Son ejemplos de compuestos de metal de transición adecuados que pueden usarse para formar la composición de procatalizador Ziegler-Natta TiCl₄, ZrCl₄, TiBr₄, TiCl₃, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Zr(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₃Br, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₆H₅)₂Cl₂, Zr(OC₂H₅)₂Cl₂ y Ti(OC₂H₅)Cl₃. También pueden usarse mezclas de dichos compuestos de metal de transición. No se hace ninguna restricción sobre el número de compuestos de metal de transición a condición de que haya presente al menos un compuesto de metal de transición. En una realización, el compuesto de metal de transición es un compuesto de titanio.
 - Los ejemplos de compuestos de metal del Grupo 2 adecuados incluyen haluros de magnesio, dialcoximagnesios, haluros de alcoximagnesio, oxihaluros de magnesio, dialquilmagnesios y carboxilatos de magnesio. En una realización, el compuesto de metal del Grupo 2 es dicloruro de magnesio.
- En una realización adicional, la composición de procatalizador Ziegler-Natta es una mezcla de restos de titanio soportados o derivados de otro modo de otros compuestos de magnesio. Los compuestos de magnesio adecuados incluyen cloruro de magnesio anhidro, aductos de cloruro de magnesio, dialcóxidos o arilóxidos de magnesio o dialcóxidos o arilóxidos de magnesio carboxilados. En una realización, el compuesto de magnesio es un di-alcóxido (C₁₋₄) de magnesio, tal como dietoximagnesio.
 - Los ejemplos de restos de titanio adecuados incluyen alcóxidos de titanio, arilóxidos de titanio y/o haluros de titanio. Los compuestos utilizados para preparar la composición de procatalizador Ziegler-Natta incluyen uno o más dialcóxidos (C₁₋₄) de magnesio, dihaluros de magnesio, alcoxihaluros de magnesio o mezclas de los mismos, y uno o más de tetra-alcóxidos (C₁₋₄) de titanio, tetrahaluros de titanio, alcoxihaluros (C₁₋₄) de titanio o mezclas de los mismos.
 - Puede usarse una composición de precursor para preparar la composición de procatalizador Ziegler-Natta como se sabe habitualmente en la técnica. La composición de precursor puede prepararse mediante la cloración de los compuestos de magnesio mezclados anteriores, compuestos de titanio o mezclas de los mismos, y puede implicar el uso de uno o más compuestos, denominados "agentes de recorte", que ayudan a formar o solubilizar composiciones específicas a través de una metátesis sólido/sólido. Los ejemplos de agentes de recorte adecuados incluyen trialquilboratos, especialmente trietilborato, compuestos fenólicos, especialmente cresol, y alcoxisilanos.
- En una realización, la composición de precursor es un compuesto mixto de magnesio/titanio de fórmula Mg_dTi(OR^e)_tX_g en la que R^e es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o
 COR' en la que R' es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada

grupo OR^e es igual o diferente; X es independientemente cloro, bromo o yodo; d es de 0,5 a 56; o 2-4, o 3; f es de 2 a 116, o de 5 a 15; y g es de 0,5 a 116, o de 1 a 3. El precursor puede prepararse mediante precipitación controlada a través de la eliminación de un alcohol de la mezcla de reacción utilizada en su preparación. En una realización, el medio de reacción incluye una mezcla de un líquido aromático, especialmente un compuesto aromático clorado, tal como clorobenceno o tolueno clorado, con un alcanol, especialmente etanol y un agente de cloración inorgánico. Los agentes de cloración inorgánicos adecuados incluyen derivados de cloro de silicio, aluminio y titanio, tales como tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio, y tetracloruro de titanio en particular. La eliminación del alcanol de la solución utilizada en la cloración, da como resultado la precipitación del precursor sólido, que tiene una morfología y un área superficial deseables. Además, el precursor resultante es una partícula de tamaño particularmente uniforme y resistente al desmoronamiento de partículas, así como a la degradación del procatalizador resultante.

10

15

35

45

50

55

60

El precursor se convierte a continuación en un procatalizador sólido mediante la reacción adicional (halogenación) con un compuesto de haluro inorgánico, preferentemente un compuesto de haluro de titanio, y la incorporación de un donador de electrones interno. Si no se ha incorporado ya al precursor en cantidad suficiente, el donador de electrones interno puede añadirse por separado antes, durante o después de la halogenación. Este procedimiento puede repetirse una o más veces, opcionalmente en presencia de aditivos o adyuvantes adicionales, y el producto sólido final puede lavarse con un disolvente alifático. Cualquier método para preparar, recuperar y almacenar el procatalizador sólido es adecuado para su uso en la presente divulgación.

Un método adecuado para la halogenación del precursor es haciendo reaccionar el precursor a una temperatura elevada con un haluro de titanio tetravalente, opcionalmente en presencia de un diluyente de hidrocarburo o halohidrocarburo. El haluro de titanio tetravalente preferido es tetracloruro de titanio. El disolvente de hidrocarburo o halohidrocarburo opcional empleado en la producción del procatalizador de polimerización de olefina contiene preferentemente hasta 12 átomos de carbono inclusive, o hasta 9 átomos de carbono inclusive. Los ejemplos de hidrocarburos incluyen pentano, octano, benceno, tolueno, xileno, alquilbencenos y decahidronaftaleno. Los ejemplos de halohidrocarburos alifáticos incluyen cloruro de metileno, bromuro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dibromoetano, 1,1,2-tricloroetano, triclorociclohexano, diclorofluorometano y tetracloroctano. Los ejemplos de halohidrocarburos aromáticos incluyen clorobenceno (MCB), bromobenceno, diclorobencenos y clorotoluenos. El halohidrocarburo alifático puede ser un compuesto que contengga al menos dos sustituyentes de cloruro, tal como tetracloruro de carbono o 1,1,2-tricloroetano. El halohidrocarburo aromático puede ser clorobenceno u o-clorotolueno.

La halogenación puede repetirse una o más veces, opcionalmente acompañada del lavado con un líquido inerte tal como un hidrocarburo o halohidrocarburo alifático o aromático entre halogenaciones y después de la halogenación. Adicionalmente, pueden emplearse opcionalmente una o más extracciones que implican el contacto con un diluyente líquido inerte, especialmente un hidrocarburo alifático o aromático, especialmente a una temperatura elevada superior a 100 °C o superior a 110 °C, para eliminar especies lábiles, especialmente TiCl₄.

En una realización, la composición de procatalizador Ziegler-Natta incluye un componente de catalizador sólido obtenido (i) suspendiendo un dialcoxi magnesio en un hidrocarburo aromático que es líquido a temperaturas normales, (ii) poniendo en contacto el dialcoxi magnesio con un haluro de titanio y adicionalmente (iii) poniendo en contacto la composición resultante una segunda vez con el haluro de titanio y poniendo en contacto el dialcoxi magnesio con uno de los siguientes donadores internos (se analizan a continuación) en algún momento durante el tratamiento con el haluro de titanio en (ii).

La composición de procatalizador Ziegler-Natta incluye un donador de electrones interno. El donador de electrones interno proporciona control de tacticidad y dimensionamiento de cristalito de catalizador. En una realización, el donador de electrones interno es un compuesto bidentado. Como se usa en el presente documento, "un compuesto bidentado" es una molécula o compuesto que contiene al menos dos grupos funcionales que contienen oxígeno (los grupos funcionales que contienen oxígeno separados por al menos una cadena de hidrocarburo C_2 - C_{10} saturado, excluyendo el compuesto bidentado los ftalatos. Los ejemplos de grupos funcionales adecuados que contienen oxígeno para el compuesto bidentado incluyen oxígeno, carboxilato, carbonilo, cetona, éter, amida, sulfóxido, sulfona, sulfonato, fosfito, fosfinato, fosfato, fosfonato y óxido de fosfina. Uno o más átomos de carbono en la cadena C_2 - C_{10} pueden estar sustituidos con heteroátomos del Grupo 14, 15 y 16. Uno o más átomos de H en la cadena C_2 - C_{10} pueden estar sustituidos con alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo, alquilarilo, aralquilo, halógeno o grupos funcionales que contienen un heteroátomo del Grupo 14, 15 o 16.

Los ejemplos de composiciones bidentadas adecuadas como donadores de electrones internos incluyen diéteres, succinatos, glutaratos, ésteres de diol y cualquier combinación de los mismos.

En una realización, el donador de electrones interno es un 1,3-diéter. El diéter puede ser un compuesto de diéter de dialquilo representado por la siguiente fórmula,

$$R^{1}$$

$$\downarrow$$

$$R^{3}O \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CR^{4}$$

$$\downarrow$$

$$\downarrow$$

$$\downarrow$$

$$R^{2}$$

en la que R1 a R4 son independientemente entre sí un grupo alquilo, arilo o aralquilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, que pueden contener opcionalmente un heteroátomo del grupo 14, 15, 16 o 17, a condición de que R1 y R2 puedan ser un átomo de hidrógeno. R₁ y R₂ también pueden estar unidos para formar una estructura cíclica, tal como ciclopentadieno o fluoreno. El dialquiléter puede ser lineal o ramificado y puede incluir uno o más de los siguientes grupos: radicales alquilo, cicloalifático, arilo, alquilarilo o arilalquilo con 1-18 átomos de carbono e hidrógeno. Los ejemplos de compuestos de dialquiléter adecuados incluyen dimetil diéter, dietil diéter, dibutil diéter, metil etil diéter, metil butil diéter, metil ciclohexil diéter, 2,2-dimetil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diotil-1,3dimetoxipropano, 2,2-di-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dimetil-1,3-dietoxipropano, 2-n-propil-2-ciclohexil-1.3-dietoxipropano. 2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-1.3dimetoxipropano, 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dietoxipropano, 2cumil-1,3-dietoxipropano, 2-(2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-t-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-n-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-n-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-cicloboxil-1,3dimetoxipropano, 2,2-bis(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2difenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibencil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2diisobutil-1,3-dietoxipropano, 3,2-diisobutil-1,3-di-n-butoxiptopano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-disec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-t-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-noopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-2-fenil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3isopentil-1,3-dimetoxipropano, dimetoxipropano. 2-isopropil-2-(3,7-dimetiloetil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisopropil-1,3-dimetoxipropano, isopropil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclohexil-1,3dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-heptil-2-npentil-1,3-dimetoxipropano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. En una realización, el donador de electrones interno es 2,2-di-iso-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano o 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

En una realización, el donador de electrones interno es una composición de succinato que tiene la siguiente fórmula:

35

40

45

50

10

15

20

25

30

en la que R y R' pueden ser iguales o diferentes, R y/o R' incluyen uno o más de los siguientes grupos: grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos. Se pueden formar una o más estructuras de anillo a través de uno o los dos átomos de carbono de las posiciones 2 y 3. Los ejemplos de succinatos adecuados incluyen 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dietilo, 2-sec-butil-3-metilsuccinato de dietilo, 2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato de dietilo, 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de dietilo, 2,3-dietil-2isopropilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de dietilo, 2,3-diiclohexil-2-metilsuccinato de dietilo, 2,3-dibencilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietilo, 2,3-di-tbutilsuccinato de dietilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dietilo, 2,3-dineopentilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopentilsuccinato de dietilo, 2,3-(1-trifluorometil-etil)succinato de dietilo, 2-(9-fluorenil)succinato de dietilo, 2-isopropil-3isobutilsuccinato de dietilo, 2-t-bulil-3-isopropilsuccinato de dietilo, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de dietilo, 2isopentil-3-ciclohexilsuccinato de dietilo, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de dietilo, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de dietilo, 2,2,3,3-tetraetilsuccinato de dietilo, 2,2,3,3-tetra-n-propilsuccinato de dietilo, 2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de diisobutilo, 3-sec-butil-3-metilsuccinato de diisobutilo, 2-(3,3,3trifluoropropil)-3-metilsuccinato de diisobutilo, 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de diisobutilo, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de diisobutilo, dibencilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de diisobutilo, 2,3-di-t-butilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diisobutilsuccinato de diisobutilo, 2,3-dineopentilsuccinato de diisobutilsuccinato de diisobutilsuc

diisopentilsuccinato de diisobutilo, 2,3-bis(3,3,3-trifluoropropil)succinato de diisobutilo, 2,3-di-n-propilsuccinato de diisobutilo, 2-(9-fluorenil)succinato de diisobutilo, 2-isopropil-3-isobutilsuccinato de diisobutilo, 2-t-butil-3isopropilsuccinato de diisobutilo, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de diisobutilo, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de diisobutilo, 2-n-propil-3-(ciclohexilmetil)succinato de diisobutilo, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de diisobutilo, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de diisobutilo, 2,2,3,3-tetraetilsuccinato de diisobutilo, 2,2,3,3-tetra-n-propilsuccinato de diisobutilo, 2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dineopentilo, 2,2-di-secbutil-3-metilsuccinato de dineopentilo, 2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato de dineopentilo, 2,3-di(2etilbutil)succinato de dineopentilo, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de dineopentilo, 2,3-dibencilsuccinato de dineopentilo, 2,3diisopropilsuccinato de dineopentilo, 2,3-bis-(ciclohexilmetil)succinato de dineopentilo, 2,3-di-t-butilsuccinato de 2,3-diisobutilsuccinato dineopentilo. 2,3-dineopentilsuccinato dineopentilo, de de diisopentilsuccinato de dineopentilo, 2,3-bis(3,3,3-trifluoropropil)succinato de dineopentilo, 2,3-n-propilsuccinato de dineopentilo, 2-(9-fluorenil)succinato de dineopentilo, 2-isopropil-3-isobutilsuccinato de dineopentilo, 2-t-butil-3isopropilsuccinato de dineopentilo, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de dineopentilo, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de dineopentilo, 2-n-propil-3-(ciclohexilmetil)succinato de dineopentilo, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de dineopentilo, 2,2,3,3-tetrametilsuccinato de dineopentilo, 2,2,3,3-tetra-etilsuccinato de dineopentilo, 2,2,3,3-tetra-npropilsuccinato de dineopentilo, 2,3-dietil-2,3-diisopropilsuccinato de dineopentilo, 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dietilo y norborneno-2,3-dicarboxilato de dietilo, incluyendo el o los isómeros estereoespecíficos y/o una mezcla de los isómeros para cada succinato mencionado anteriormente. En una realización, el donador de electrones interno es 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

En una realización, el donador de electrones interno es un éster de diol como se representa por la siguiente fórmula:

$$(R_7)_n = \begin{pmatrix} 0 & R_3 & R_1 & R_5 & 0 \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\$$

en la que n es un número entero de 1 a 5. R_1 y R_2 , pueden ser iguales o diferentes y cada uno puede seleccionarse entre hidrógeno, grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, alilo, fenilo o halofenilo. R_3 , R_4 , R_6 , R_7 y R_8 , pueden ser iguales o diferentes y cada uno puede seleccionarse entre hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo sustituido o sin sustituir que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los grupos R_1 - R_6 pueden contener opcionalmente uno o más heteroátomos que reemplazan carbono, hidrógeno o ambos, seleccionándose el heteroátomo entre nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y un halógeno. Los grupos R_1 - R_6 pueden estar unidos para formar una estructura cíclica. R_7 y R_8 pueden ser iguales o diferentes, pueden estar unidos a cualquier átomo de carbono de las posiciones 2, 3, 4, 5 y 6 del anillo de fenilo.

Como se usa en el presente documento, un "hidrocarbilo" es un radical alifático lineal o ramificado, tal como alquilo, alquenilo y alquinilo; radical alicíclico, tal como cicloalquilo, cicloalquenilo; un radical aromático, tal como un radical aromático monocíclico o policíclico, así como una combinación de los mismos, tal como alcarilo y aralquilo.

En una realización, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ no son todos hidrógeno simultáneamente. Al menos un grupo de R₃, R₄, R₅ y R₆ puede ser metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, fenilo o halofenilo. En una realización adicional, uno de R₃ y R₄, R₅ y R₆, respectivamente, es hidrógeno, y el otro es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo butilo, fenilo o halofenilo.

Los ejemplos de ésteres de diol adecuados incluyen dibenzoato de 1,3-propilen-glicol, dibenzoato de 2-metil-1,3propilen-glicol; dibenzoato de 2-etil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2-propil-1,3-propilen-glicol; dibenzo butil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de (R)-1-fenil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de (S)-1-fenil-propilen-glicol; dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2-metil-1,3difenil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2-etil-1,3-di(tercbutil)-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2-butil-2-etil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2,2-dietil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2-dimetoximetil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2-metil-2-propil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2isoamil-2-isopropil-1,3-propilen-glicol; di(p-clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilen-glicol; clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilen-glicol; di(p-metoxibenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3propilen-glicol; di(p-metilbenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2,2-diisobutil-1,3-propilen-glicol; di(4-butilbenzoato) de 1,3-diisopropil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2-etil-2-metil-1,3-propilen-glicol; glicol; dibenzoato de 2-amino-1-fenil-1,3-propilen-glicol; dibenzoato de 2,4-pentanodiol; dibenzoato de 3-metil-2,4pentanodiol; dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol; dibenzoato de 3-n-propil-2,4-pentanodiol; dibenzoato de 3-n-butil-2,4-pentanodiol; dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol; dibenzoato de (2S,4S)-(+)-2,4-pentanodiol; dibenzoato de (2R4R)-(+)-2,4-pentanodiol; di(p-clorobenzoato) de 2,4-pentanodiol; di(p-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol; di(p-metilbenzoato) de 2,4-pentanodiol; di(p-terc-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol; di(p-butilbenzoato) de 2,4pentanodiol; dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol; di(p-clorobenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol; di(p-

ES 2 688 784 T3

metilbenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol; di(p-metilbenzoato) de 2-butil-1,3-pentanodiol; di(p-terc-butilbenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol; dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol; dibenzoato de 2-etil-2,3-pentanodiol; dibenzoato de 2-butil-1,3-pentanodiol; dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol; dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol; dibenzoato de 2-n-butil-1,3-pentanodiol; di(p-clorobenzoato) de 1,3-pentanodiol; di(p-bromobenzoato) de 1,3-pentanodiol; di(p-metilbenzoato) de 1,3-pentanodiol; di(p-terc-butilbenzoato) de 1,3-pentanodiol; di(p-bromobenzoato) de 1,3-pentanodiol; di(p-bromobenzoato) de 1,3-pentanodiol; di(p-metilbenzoato) de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; y dibenzoato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol; di(p-fluorometilbenzoato) de 2,4-pentanodiol; y dibenzoato de 3-butil-3-metil-2,4-pentanodiol. En una realización, el éster de diol es di(p-n-butil)benzoato de 2,4-pentanodiol.

10

25

30

35

40

45

50

55

La composición de procatalizador Ziegler-Natta también puede incluir un material de soporte inerte. El material de soporte puede ser un sólido inerte que no altere adversamente el rendimiento catalítico del compuesto de metal de transición. Los ejemplos incluyen óxidos de metales, tales como alúmina, y óxidos de metaloides, tales como sílice.

El cocatalizador para su uso con la composición de procatalizador Ziegler-Natta anterior es una composición que contiene aluminio. Los ejemplos de composiciones que contienen aluminio adecuadas incluyen compuestos de organoaluminio, tales como compuestos de trialquilaluminio, hidruro de dialquilaluminio, dihidruro de alquilaluminio, haluro de dialquilaluminio, dihaluro de alquilaluminio, alcóxido de dialquilaluminio y dialcóxido de alquilaluminio que contienen 1-10 o 1-6 átomos de carbono en cada grupo alquilo o alcóxido. En una realización, el cocatalizador es un compuesto de trialquilaluminio C₁₋₄, tal como trietilaluminio (TEAL). La relación molar de aluminio a titanio es de 10:1 a 100:1, o de 25:1 a 70:1, o de 30:1 a 60:1, o de 35:1 a 50:1 (o cualquier valor o subintervalo entre los mismos). En una realización, la relación molar de aluminio a titanio es de 45:1.

La composición de catalizador también incluye un donador de electrones externo. Como se usa en el presente documento, un "donador de electrones externo" es un compuesto añadido independiente de la formación de procatalizador y contiene al menos un grupo funcional que es capaz de donar un par de electrones a un átomo de metal. El donador de electrones externo es una mezcla de (i) uno o más agentes determinantes de la selectividad (ADS) y (ii) uno o más agentes limitantes de la actividad (ALA). Como se usa en el presente documento, "un agente determinante de la selectividad" es una composición que potencia la estereoselectividad del catalizador (es decir, reduce el material soluble en xileno en el polímero formante). Como se usa en el presente documento, un "agente limitante de la actividad" es una composición que disminuye la actividad de catalizador a medida que la temperatura de la reacción de polimerización aumenta por encima de una temperatura umbral (es decir, una temperatura superior a aproximadamente 85 °C o 100 °C). El agente determinante de la selectividad y/o el agente limitante de la actividad pueden proporcionar a la composición de catalizador una potenciación de la estereoselectividad, así como una propiedad de autoextinción.

El agente determinante de la selectividad puede ser una composición de alcoxisilano o una composición de diéter. La composición de alcoxisilano tiene la fórmula general: SiR_m(OR')_{4-m}(I) en la que R, independientemente en cada aparición, es un hidrocarbilo o un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que contienen uno o más grupos 14, 15, 16 o 17 heteroátomos. R contiene hasta 20 átomos sin contar hidrógeno y halógeno, R' es un grupo alquilo C₁₋₂₀ y m es 0, 1, 2 o 3. En una realización, R es grupo arilo o aralquilo C₆₋₁₂, alquilo C₁₋₂₀, cicloalilo C₃₋₁₂, alquilo ramificado C₃₋₁₂ o amino cíclico C₃₋₁₂, R' es alquilo C₁₋₄ y m es 1 o 2. Los ejemplos de composiciones de silano adecuados incluyen diciclopentildimetoxisilano, di-terc-butildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, di-n-propildimetoxisilano, etilciclohexildimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, di-n-butildimetoxisilano. diisobutildimetoxisilano, isobutilisopropildimetoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, tetrametoxisilano, dietilaminotrietoxisilano, bis(pirrolidino)dimetoxisilano, ciclopentilpirrolidinodimetoxisilano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano y dimetildimetoxisilano. En una realización, la composición de silano puede ser diciclopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano o cualquier combinación de los mismos. En una realización adicional, la composición de alcoxisilano incluye dos o más de las composiciones de silano anteriores.

En una realización, el agente determinante de la selectividad es un diéter. El diéter puede ser cualquier diéter como se ha desvelado anteriormente en el presente documento. En una realización, el diéter es 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano o 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano. Por tanto, el donador de electrones interno puede ser un primer diéter y el agente determinante de la selectividad puede ser un segundo diéter. En una realización adicional, el donador de electrones interno y el agente determinante de la selectividad son la misma composición, es decir, el mismo diéter. El diéter ADS también puede actuar como un agente limitante de la actividad adicional.

60

En otra realización, el agente determinante de la selectividad puede incluir al menos un alcoxisilano como se desvela en el presente documento y un miembro seleccionado entre un diéter como se desvela en el presente documento. En una realización adicional, el agente determinante de la selectividad es una mezcla de diciclopentildimetoxisilano y un diéter.

ES 2 688 784 T3

La composición de catalizador también incluye un agente limitante de la actividad. El agente limitante de la actividad puede ser un éster de ácido carboxílico o un poli(alquenglicol), un éster de poli(alquenglicol) o un compuesto polimérico u oligomérico que contiene más de un grupo éter. El éster de ácido carboxílico puede ser un éster de ácido mono o poli carboxílico aromático o un éster de ácido alifático. Los ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos adecuados incluyen ésteres de alquilo o cicloalquilo C₁₋₁₀ de átomos de carbono de ácidos monocarboxílicos aromáticos. Los derivados sustituidos adecuados de los mismos incluyen compuestos sustituidos tanto en el o los anillos aromáticos como en el grupo éster con uno o más sustituyentes que contienen uno o más heteroátomos del Grupo 14, 15, 16 o 17, especialmente oxígeno. Los ejemplos de dichos sustituyentes incluyen grupos (poli)alquiléter, cicloalquiléter, ariléter, aralquiléter, alquiltioéter, ariltioéter, dialquilamina, diarilamina, diaralquilamina y trialquilsilano. El éster de ácido carboxílico aromático puede ser un éster de hidrocarbilo C₁₋₂₀ de ácido benzoico en el que el grupo hidrocarbilo está sin sustituir o sustituido con uno o más heteroátomos del Grupo 14, 15, 16 o 17 que contienen sustituyentes y derivados de (poli)hidrocarbil C₁₋₂₀ éter de los mismos, o benzoatos de alquilo C₁₋₄ y derivados alquilados de anillo C₁₋₄ de los mismos, o benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de etilo. En una realización, el ácido monocarboxílico aromático es p-etoxibenzoato de etilo.

En una realización, el agente limitante de la actividad es un éster de ácido alifático. El éster de ácido alifático puede ser un éster de ácido graso, puede ser un éster de ácido alifático C₄₋₃₀, puede ser un mono o un poli (dos o más) éster, puede ser de cadena lineal o ramificada, puede ser saturado o insaturado y cualquier combinación de los mismos. El éster de ácido alifático C₄-C₃₀ también puede estar sustituido con uno o más sustituyentes que contienen heteroátomos del Grupo 14, 15 o 16 o 17. Los ejemplos de ésteres de ácidos alifáticos C₄-C₃₀ adecuados incluyen ésteres alquílicos C₁₋₂₀ de ácidos monocarboxílicos C₄₋₃₀ alifáticos, ésteres alquílicos C₁₋₂₀ de ácidos monocarboxílicos C₈₋₂₀ alifáticos y ácidos dicarboxílicos, ésteres alquílicos C₁₋₄ de ácidos monocarboxílicos C₈₋₂₀ alifáticos y ácidos dicarboxílicos, y derivados de mono o policarboxilato de alquilo C₄₋₂₀ de (poli)glicoles C₂₋₁₀₀ o (poli)glicol C₂₋₁₀₀ éteres. En una realización adicional, el éster alifático C_{4-C30} puede ser miristato de isopropilo, sebacato de di-n-butilo, mono o diacetatos de (poli)(alquilenglicol), mono o dimiristatos de (poli)(alquilenglicol), mono o diestearatos de (poli)(alquilenglicol), tri(acetato) de glicerilo, tri-éster de glicerilo de ácidos carboxílicos alifáticos C₂₋₄₀ y mezclas de los mismos.

En una realización, el éster de ácido alifático es un éster de ácido graso. En una realización, el éster de ácido graso es una mezcla de ésteres de poli(etilenglicol). En otra realización, el éster de ácido graso es una mezcla de ésteres de poli(etilenglicol) disponible en el mercado como S-191 de Chem Service, Inc., West Chester. PA.

La composición de catalizador puede incluir cualquiera de los donadores de electrones internos anteriores (compuestos bidentados) en combinación con cualquiera de los donadores de electrones externos desvelados en el presente documento. En una realización, la presente divulgación proporciona una composición de catalizador que tiene una o más composiciones de procatalizador Ziegler-Natta con uno o más compuestos de metal de transición. La composición de catalizador también incluye un donador de electrones interno que es un diéter. La composición de catalizador también incluye uno o más cocatalizadores que contienen aluminio. La composición de catalizador incluye adicionalmente un donador de electrones externo que es una mezcla de un agente determinante de la selectividad (ADS) y un agente limitante de la actividad (ALA).

El donador de electrones interno puede ser cualquier diéter como se ha analizado anteriormente. En una realización, el diéter es 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-13-dimetoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano o 9,9-bis(metoximetil)flúor. El donador de electrones interno puede ser uno o cualquier combinación de estos diéteres.

En una realización, el agente determinante de la selectividad es una composición de alcoxisilano o un diéter como se ha analizado anteriormente. En una realización adicional, el agente determinante de la selectividad es diciclopentildimetoxisilano o metilciclohexildimetoxisilano. En otra realización más, el agente determinante de la selectividad es 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano. En una realización adicional, el donador de electrones externo puede ser cualquiera de estas composiciones de alcoxisilano o un diéter en combinación con un éster de ácido mono o policarboxílico aromático, tal como p-etoxibenzoato de etilo.

La presente divulgación proporciona otra composición de catalizador. En una realización, la composición de catalizador incluye una o más composiciones de procatalizador Ziegler-Natta con uno o más compuestos de metal de transición. La composición de catalizador también incluye un donador de electrones interno que es un succinato. También se incluye en la composición de catalizador uno o más cocatalizadores que contienen aluminio. La composición de catalizador incluye adicionalmente un donador de electrones externo que es una mezcla de un agente determinante de la selectividad (ADS) y un agente limitante de la actividad (ALA).

El donador de electrones interno puede ser cualquier succinato desvelado en el presente documento. Un ejemplo de un succinato adecuado es 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo.

65

60

50

55

10

15

20

25

En una realización, el agente determinante de la selectividad es una composición de alcoxisilano o un diéter como se ha analizado anteriormente. En una realización adicional, el agente determinante de la selectividad es n-propiltrimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano o metilciclohexildimetoxisilano. En otra realización más, el agente determinante de la selectividad es metilciclohexildimetoxisilano y el agente limitante de la actividad es *p*-etoxibenzoato de etilo.

En una realización, el agente determinante de la selectividad es un diéter y el agente limitante de la actividad es un éster de ácido carboxílico. Por ejemplo, el agente determinante de la selectividad puede ser 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano y el agente limitante de la actividad puede ser un éster de ácido graso, tal como S-191 que está disponible en el mercado de Chem Service, Inc., West Chester. PA.

10

15

20

35

40

45

50

55

60

En una realización, el donador de electrones externo incluye una composición de alcoxisilano y un éster de ácido carboxílico. En una realización adicional, el agente determinante de la selectividad es diciclopentildimetoxisilano o metilciclohexildimetoxisilano. En otra realización más, el agente determinante de la selectividad es metilciclohexildimetoxisilano y el agente limitante de la actividad es *p*-etoxibenzoato de etilo.

La presente divulgación proporciona otra composición de catalizador. En una realización, la composición de catalizador incluye una o más composiciones de procatalizador Ziegler-Natta con uno o más compuestos de metal de transición. La composición de catalizador también incluye un donador de electrones interno que es un éster de diol. También se incluye en la composición de catalizador uno o más cocatalizadores que contienen aluminio. La composición de catalizador incluye adicionalmente un donador de electrones externo que es una mezcla de un agente determinante de la selectividad (ADS) y un agente limitante de la actividad (ALA).

El éster de diol puede ser cualquier éster de diol desvelado en el presente documento. Un ejemplo de un éster de diol adecuado para el donador de electrones interno es di(p-n-butil)benzoato de 2,4-pentanodiol.

En una realización, el agente determinante de la selectividad es una composición de alcoxisilano. El agente limitante de la actividad es un éster de ácido carboxílico.

30 En una realización, el agente determinante de la selectividad es diciclopentildimetoxisilano o metilciclohexildimetoxisilano. En una realización adicional, el agente determinante de la selectividad es metilciclohexildimetoxisilano y el agente limitante de la actividad es p-etoxibenzoato de etilo.

En cualquiera de las composiciones de catalizador anteriores, la relación molar de aluminio a donador de electrones externo total puede ser de 0,25:1 a 20:1 (o cualquier valor o subintervalo entre los mismos), o de 0,5:1 a 4:1, o de 1:1 a 3:1, o de 2:1 a 3:1, o menor o igual a 2,5:1. Como se usa en el presente documento, el "donador de electrones externo total" es la cantidad combinada del agente determinante de la selectividad y el agente limitante de la actividad presente en la composición de donador de electrones externo. Para los agentes limitantes de la actividad poliméricos u oligoméricos, la composición de catalizador puede incluir una relación molar de aluminio a donador de electrones externo de 1,0:1 a 50:1 (o cualquier valor o subintervalo entre los mismos). En una realización, la relación molar de aluminio a donador de electrones externo total es de 3:1.

Los solicitantes han descubierto de forma sorprendente e inesperada que los sistemas de catalizador no autoextinguible con un donador de electrones interno bidentado tal como diéter, succinato, alcoxibenceno y/o éster de diol, pueden convertirse en composiciones de catalizador autoextinguible mediante la utilización de cualquiera de los donadores de electrones externos anteriores. Además, los solicitantes han descubierto sorprendentemente que controlar la relación molar de aluminio a donador de electrones externo total entre 0,5:1 a 4:1 proporciona ventajosamente un sistema de catalizador que presenta una alta productividad, con una excelente operabilidad y es autoextinguible. Como se usa en el presente documento, un catalizador "autoextinguible" es un catalizador que demuestra actividad disminuida: (1) a una temperatura superior a aproximadamente 100 °C en comparación con la actividad observada en condiciones de polimerización normales, o (2) a una temperatura superior a 85 °C en comparación con la actividad observada cuando el agente limitante de la actividad (ALA) se reemplaza con la misma cantidad molar de agente determinante de la selectividad (ADS). Además, como criterio práctico, si un proceso de polimerización, especialmente un lecho fluido, polimerización en fase gaseosa, que se ejecuta en condiciones de procesamiento normales, es capaz de interrupción y colapso resultante del lecho sin consecuencias adversas con respecto a la aglomeración de partículas de polímero, se dice que la composición de catalizador es "autoextinguible".

Como medida normalizada de la actividad de polimerización a temperaturas elevadas para su uso en el presente documento, las actividades del catalizador se ajustan para compensar las diferentes concentraciones de monómeros debido a la temperatura. Por ejemplo, si se usan condiciones de polimerización en fase líquida (suspensión o solución), se incluye un factor de corrección para responder por la solubilidad reducida del propileno en la mezcla de reacción a temperaturas elevadas. Es decir, la actividad del catalizador se "normaliza" para compensar la solubilidad disminuida en comparación con la temperatura más baja, especialmente un patrón de 67 °C. La actividad "normalizada" a temperatura T o A_T , se define como la actividad medida o (peso polímero/peso catalizador/h) a temperatura T, Actividad (T), multiplicada por un factor de corrección de la concentración, [P(67)]/[P(T)], donde [P(67)] es la concentración de propileno a 67 °C y [P(T)] es la concentración de propileno a temperatura T. La

ecuación para la actividad normalizada se proporciona a continuación.

10

15

20

35

40

60

Actividad normalizada
$$(A_{\tau}) = \frac{[P(67)]}{[P(T)]} \times Actividad (T)$$

En la ecuación, la actividad a temperatura T se multiplica por una relación de la concentración de propileno a 67 °C a la concentración de propileno a temperatura T. La actividad normalizada resultante (A), ajustada para la disminución de la concentración de propileno con el aumento de temperatura, puede usarse para la comparación de las actividades del catalizador en diferentes condiciones de temperatura. Los factores de corrección se miden y se enumeran a continuación para las condiciones utilizadas en la polimerización en fase líquida.

67 °C 85 °C 100 °C 115 °C 130 °C 145 °C 1.00 1.42 1.93 2.39 2.98 3.70

El factor de corrección supone que la actividad de polimerización aumenta linealmente con la concentración de propileno en las condiciones empleadas. El factor de corrección es una función del disolvente o diluyente utilizado. Por ejemplo, los factores de corrección enumerados anteriormente son para una mezcla de hidrocarburos alifáticos C₆₋₁₀ común (Isopar™E, disponible de Exxon Chemical Company). En condiciones de polimerización en fase gaseosa, la solubilidad del monómero normalmente no es un factor y la actividad generalmente no se corrige por la diferencia de temperatura. Es decir, la actividad y la actividad normalizada son iguales.

La "relación de actividad normalizada" se define como A_T/A₆₇, donde A_T es la actividad a la temperatura T y A₆₇ es la actividad a 67 °C. Este valor puede usarse como un indicador del cambio de actividad como función de la temperatura. Por ejemplo, un A₁₀₀/A₆₇ igual a 0,30 muestra que la actividad del catalizador a 100 °C es solo el 30 por ciento de la actividad del catalizador a 67 °C. Se ha descubierto que a 100 °C, una relación A/A₆₇ de menos del 35 % o menos normalmente produce un sistema de catalizador que es un sistema autoextinguible.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, el donador de electrones externo puede incluir de 50 por ciento en moles al 99 por ciento en moles (o cualquier valor o subintervalo entre los mismos) del ALA y del 1 por ciento en moles al 50 por ciento en moles (o cualquier valor o subintervalo entre los mismos) del ADS. Para el agente limitante de la actividad polimérico u oligomérico (tal como un poli(alquilenglicol) y/o un éster de poli(alquilenglicol)), el donador de electrones externo puede incluir del 5 por ciento en moles al 90 por ciento en moles (o cualquier valor o subintervalo entre los mismos) del ALA y del 10 por ciento en moles al 95 por ciento en moles (o cualquier valor o subintervalo entre los mismos) del ADS.

La relación molar de aluminio a ADS puede ser de 750:1 a 1,25:1 (o cualquier valor entre los mismos) o de 150:1 a 1,25:1, o de 80:1 a 1,5:1, o de 40:1 a 1,67:1, o de 20:1 a 2,5:1, o de 13:1 a 5:1.

La relación molar de aluminio a ALA puede ser de 20:1 a 0,5:1 (o cualquier valor entre los mismos) o de 6,7:1 a 0,5:1, o de 5,7:1 a 0,52:1, o de 5:1 a 0,62:1, o 4,4:1 a 0,71:1, o 5,3:1 a 0,5:1. La relación molar de donador de electrones externo total a titanio puede ser de 5:1 a 100:1. En una realización, la relación molar de donador de electrones externo total a titanio es de 30:1. Cuando contiene agentes limitantes de la actividad poliméricos u oligoméricos (como un poli(alquilenglicol) y/o un poli(éster de alquilenglicol)), la relación molar de aluminio a ALA puede ser de 200:1 a 1:1 (o cualquier valor entre los mismos), o de 70:1 a 1:1, o de 50:1 a 1,5:1, o de 30:1 a 2:1, o de 20:1 a 2,5:1, o de 17:1 a 3:1. La relación molar de donador de electrones externo total a titanio puede ser de 2:1 a 100:1.

Las presentes composiciones de catalizador producen una composición de polipropileno con una alta rigidez y una alta isotacticidad (es decir, un bajo contenido de compuestos solubles en xileno). Sin desear quedar ligados a teoría particular alguna, se cree que la relación molar de aluminio a donador de electrones externo da como resultado una composición de catalizador que replica la propiedad de autoextinción de los catalizadores de tercera generación que utilizan ésteres de ácido benzoico como donadores de electrones sin transmitir un fuerte olor a benzoatos al polímero resultante. Además, las presentes composiciones de catalizador cumplen o superan la actividad de catalizadores de cuarta generación convencionales sin el uso de un donador de electrones interno a base de ftalato. Por tanto, las presentes composiciones de catalizador presentan las características de autoextinción de los catalizadores de tercera generación cumpliendo o superando al mismo tiempo la actividad de los catalizadores de cuarta generación.

El proceso de polimerización incluye poner en contacto una olefina con una composición de catalizador en condiciones de polimerización. La composición de catalizador puede ser cualquier composición de catalizador desvelada en el presente documento e incluye una composición de procatalizador Ziegler-Natta que tiene un compuesto de metal de transición y un donador de electrones interno. El donador de electrones interno puede ser cualquier compuesto bidentado desvelado en el presente documento. La composición de catalizador también incluye un cocatalizador que contiene aluminio y un donador de electrones externo. El donador de electrones externo es una

mezcla de un agente determinante de la selectividad y un agente limitante de la actividad. El proceso incluye adicionalmente la formación de una composición de poliolefina.

Como se usan en el presente documento, las "condiciones de polimerización" son parámetros de temperatura y presión dentro de un reactor de polimerización adecuado para promover la polimerización y/o la copolimerización entre una o más olefinas y la composición de catalizador para formar el polímero deseado. El proceso de polimerización puede realizarse de cualquier modo incluyendo fase gaseosa, suspensión o un proceso de polimerización en masa, produciéndose la polimerización en uno o más reactores. La olefina puede ser una alfaolefina C₁-C₄ incluyendo ejemplos tales como etileno, propileno, buteno y mezclas de estas olefinas. La olefina puede usarse en estado gaseoso o en estado líquido.

10

15

20

25

35

40

45

50

55

El proceso de polimerización incluye poner en contacto propileno con la composición de catalizador en un reactor de polimerización. La composición de catalizador puede ser cualquiera de las composiciones de catalizador anteriores. El donador de electrones interno es cualquiera de los compuestos bidentados que se analizan en el presente documento.

En una realización, el proceso de polimerización puede incluir una etapa de prepolimerización. La prepolimerización incluye poner en contacto una pequeña cantidad de la olefina con la composición de procatalizador después de que la composición de procatalizador se haya puesto en contacto con el cocatalizador y el agente determinante de la selectividad y/o el agente limitante de la actividad. Después, la corriente de catalizador preactivado resultante se introduce en la zona de reacción de polimerización y se pone en contacto con el resto del monómero de olefina que se ha de polimerizar y, opcionalmente, uno o más de los componentes donadores de electrones externos. La prepolimerización da como resultado que la composición de procatalizador se combine con el cocatalizador y el agente determinante de la selectividad y/o el agente limitante de la actividad, dispersándose la combinación en una matriz del polímero formante. Opcionalmente, pueden añadirse cantidades adicionales del agente determinante de la selectividad y/o el agente limitante de la actividad.

En una realización, el proceso de polimerización puede incluir una etapa de preactivación. La preactivación incluye poner en contacto la composición de procatalizador con el cocatalizador y el agente determinante de la selectividad y/o el agente limitante de la actividad. La corriente de catalizador preactivado resultante se introduce posteriormente en la zona de reacción de polimerización y se pone en contacto con el monómero de olefina que se ha de polimerizar y, opcionalmente, uno o más de los componentes donadores de electrones externos. La preactivación da como resultado que la composición de procatalizador se combine con el cocatalizador y el agente determinante de la selectividad y/o el agente limitante de la actividad. Opcionalmente, pueden añadirse cantidades adicionales del agente determinante de la selectividad y/o el agente limitante de la actividad.

En una realización, el método incluye mantener o controlar la relación molar de aluminio a donador de electrones externo total de 0,5:1 a 4:1. En otras palabras, la relación de aluminio a donador de electrones externo total se ajusta durante todo el proceso de polimerización para mantener o controlar esta relación en el intervalo de 0,5:1 a 4:1, o de 1:1 a 3:1, o 3:1. El proceso de polimerización incluye adicionalmente formar un polímero que contiene propileno. Por tanto, la relación de aluminio a donador de electrones externo se controla ajustando la cantidad de componentes donadores de electrones externos introducidos en la reacción mientras se mantiene el aluminio en una cantidad constante o ajustando la cantidad de aluminio mientras se mantiene la cantidad de donador externo, o mediante el uso de la combinación de ambos métodos. Para los agentes limitantes de la actividad poliméricos u oligoméricos, la composición de catalizador puede incluir una relación molar de aluminio a donador de electrones externo de 1,0:1 a 50:1.

En una realización, el proceso de polimerización también puede incluir mantener, ajustar o controlar de otro modo la relación de aluminio a titanio a 45:1.

En una realización, el proceso de polimerización incluye poner en contacto propileno con la composición de catalizador y formar un polímero que contiene propileno. El polímero que contiene propileno formado por medio del proceso de polimerización puede ser un homopolímero de polipropileno o un copolímero de propileno y uno o más comonómeros. El comonómero puede ser una alfa-olefina que tenga de 2 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil penteno, 1-hepteno y 1-octeno. En consecuencia, la composición de polipropileno puede ser un homopolímero de polipropileno o un polímero con un monómero de propileno y uno o más comonómeros. En una realización, el polímero que contiene propileno tiene un contenido de compuestos solubles en xileno del 0,5 % al 10,0 % en peso o del 2,0 % al 5,0 % en peso.

60 En una realización, el proceso de polimerización incluye la extinción, con la composición de catalizador, del proceso o reacción de polimerización cuando la temperatura en el reactor de polimerización es superior a aproximadamente 100 °C.

En una realización, el proceso de polimerización es un proceso de polimerización en fase gaseosa, que funciona en uno o más de un reactor. Un proceso de polimerización en fase gaseosa adecuado incluye el uso del modo de condensación, así como del modo de supercondensación, en los que los componentes gaseosos que incluyen

compuestos de bajo punto de ebullición añadidos son inyectados en el reactor en forma líquida con fines de eliminación de calor. Cuando se emplean múltiples reactores, es deseable que funcionen en serie, es decir, que el efluente del primer reactor se cargue en el segundo reactor y se añada monómero adicional o monómero diferente para continuar la polimerización. Se pueden añadir catalizadores o componentes de catalizador adicionales (es decir, procatalizador o cocatalizador), así como cantidades adicionales de la mezcla de donador de electrones externo, otra mezcla de donador de electrones externo o alcoxisilanos individuales y/o uno o más agentes limitantes de la actividad.

El proceso de polimerización puede incluir poner en contacto propileno y etileno con la composición de catalizador y formar un copolímero de propileno y etileno. En una realización, el proceso de polimerización se realiza en dos reactores en los que se ponen en contacto dos olefinas, tales como propileno y etileno, para preparar un copolímero. Se prepara polipropileno en el primer reactor y se prepara un copolímero de etileno y propileno en el segundo reactor en presencia del polipropileno del primer reactor. Independientemente de la técnica de polimerización empleada, se entiende que el donador de electrones externo, el procatalizador y/o el cocatalizador del mismo pueden ponerse en contacto en ausencia de otros componentes de polimerización, especialmente monómero, antes de la adición al reactor. En una realización, los procesos de polimerización dual anteriores son polimerizaciones en solución.

La temperatura del reactor de polimerización es de 40 a 130 °C, o de 60 a 100 °C, o de 65 °C a 80 °C. Las temperaturas anteriores son temperaturas medias de la mezcla de reacción medidas en las paredes del reactor. Las regiones aisladas del reactor pueden experimentar temperaturas localizadas que superen los límites anteriores.

A modo de ejemplo, se proporcionarán ahora ejemplos de la presente divulgación.

Ejemplos

25

40

55

(1) Preparación del catalizador

Catalizador A (referencia): El catalizador se fabrica de acuerdo con el siguiente procedimiento en atmósfera de N₂:

(1) se ponen en contacto 12,00 g de precursor MagTi (producido como se describe en el ejemplo 1 en el documento US6.825.146) con 175 ml de solución de TiCl₄ en MCB (1:1 vol:vol) y, después, 4,80 ml de 1-etoxi-2-n-pentoxibenceno (EPB). La mezcla se calienta a 100 °C y se mantiene a la temperatura durante 60 minutos seguido de filtración para eliminar el disolvente. Este procedimiento se repite dos veces. (2) El sólido resultante se lava con 200 ml de isooctano a 25 °C 3 veces seguido de filtración. Después, el sólido se seca, con un flujo de N₂. El análisis por fluorescencia de rayos X muestra que el catalizador sólido contiene el 4,45 % en peso de Ti.

<u>Catalizador B:</u> (1) Se cargan 12,00 g de precursor MagTi y 2,46 g de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno (BMFI) en un matraz en atmósfera de N_2 . Se añaden 175 ml de solución de TiCl₄ en MCB (1:1 vol·vol). La mezcla se calienta a 115 °C y se mantiene a la temperatura durante 60 minutos seguido de filtración para retirar el disolvente. (2) Se añaden 175 ml de la solución de TiCl₄ en MCB (1:1 vol vol) al sólido, la mezcla se mantiene a 115 °C durante 30 minutos y después se filtra. Este procedimiento se repite una vez. (3) El sólido resultante se lava con 200 ml de isooctano a 25 °C 3 veces seguido de filtración. Después, el sólido resultante se seca, con un flujo de N_2 . El análisis por fluorescencia de rayos X muestra que el catalizador sólido contiene el 4,32 % en peso de Ti.

Catalizador C: (1) Se ponen en contacto 12,00 g de precursor MagTi con 175 ml de solución de TiCl₄ en MCB (1:1 vol:vol) y después con 2,40 ml de 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano (DiBMP). La mezcla se calienta a 115 °C y se mantiene a la temperatura durante 60 minutos seguido de filtración para retirar el disolvente. (2) Se añaden 175 ml de la solución de TiCl₄ en MCB (1:1 vol vol) al sólido, la mezcla se mantiene a 115 °C durante 30 minutos y después se filtra. Este procedimiento se repite una vez. (3) El sólido resultante se lava con 200 ml de isooctano a 25 °C 3 veces seguido de filtración. Después, el sólido resultante se seca, con un flujo de N₂. El análisis por fluorescencia de rayos X muestra que el catalizador sólido contiene el 3,59 % en peso de Ti.

<u>Catalizador D</u>: Igual que el Catalizador C, excepto por que se usan 2,48 ml de 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo en lugar de 2,40 ml de 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano. El contenido de Ti es del 3,75 % en peso.

<u>Catalizador E</u>: Igual que el Catalizador C, excepto por que se usan (1) 2,88 ml de di(p-n-butil)benzoato de 2,4-pentanodiol en lugar de 2,40 ml de 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano y (2) se usaron 200 ml de solución de $TiCl_4$ en lugar de 175 ml en cada puesta en contacto con $TiCl_4$. El contenido de Ti es del 3,92 % en peso.

60 <u>Catalizador F</u>: (1) Se ponen en contacto 3,00 g de precursor MagTi con 60 ml de solución de TiCl₄ en MCB (1:1 vol:vol) y después 0,42 ml de 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano. La mezcla se calienta a 115 °C y se mantiene a la temperatura durante 60 minutos seguido de filtración para retirar el disolvente. (2) Se añadieron 60 ml de la solución de TiCl₄ en MCB (1:1 vol vol) al sólido, la mezcla se mantuvo a 115 °C durante 30 minutos y después se filtró. Este procedimiento se repite una vez. (3) El sólido resultante se lava con 70 ml de isooctano a 25 °C 3 veces seguido de filtración. Después, el sólido resultante se seca, con un flujo de N₂. El análisis por fluorescencia de rayos X muestra que el catalizador sólido contiene el 4,79 % en peso de Ti.

<u>Catalizador G</u>: Igual que el Catalizador F, excepto por que también se añadieron 0,42 ml de 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano a la mezcla de reacción en la segunda puesta en contacto con TiCl₄. El contenido de Ti del catalizador sólido es del 2,81 % en peso.

(1) Polimerización

10

15

20

25

30

35

40

45

El tamaño de partícula del polvo de catalizador se reduce mediante agitación del catalizador sólido con una barra de agitación durante 30-45 minutos. Después, las suspensiones de catalizador se preparan en tolueno. La concentración de las suspensiones y cargas para cada catalizador se enumeran a continuación.

Catalizador	Ti (% en peso)	Concentración de la suspensión (µg/l)	Carga (µg/reactor)
Α	4,45	144	39,5
В	4,32	148	40,7
С	3,59	178	49,0
D	3,75	170	46,9
E	3,92	163	44,8
F	4,79	213	58,6
G	2.81	232	63.9

Todos los ADS y ALA se diluyen a 0,005 M en Isopar E^{TM} , excepto S-191 que se disuelve en tolueno antes de la inyección en los Reactores de Polimerización Paralela (RPP, de Symyx Technologies, Inc.). Se prepara TEAI (trietilaluminio) para Isopar E^{TM} y se usa como soluciones de 0,02 o 0,1 M.

Los reactores RPP purgados se calientan a 50 °C, el disolvente compuesto de TEAl y Isopar E™ se añade a cada reactor, seguido de la adición de H₂ a una presión estabilizada de 0,34 atm. Los reactores se calientan a la temperatura asignada (67, 100 o 115 °C). Se añade propileno a 6,80 atm y se deja estabilizar durante 10 minutos. A cada reactor se le añade SCA o una mezcla de ADS y ALA y 500 ul de Isopar E™ inmediatamente seguido de la adición de catalizador (275 ul) y 500 ul de Isopar E™. Las reacciones se inactivan con CO₂ al cabo de 60 minutos o cuando se alcanza la conversión relativa máxima de 100.

(3) Medición de CSX

El porcentaje de compuestos solubles en xileno (% de CSX) en polipropileno (PP) es una propiedad del material enumerada en muchas fichas de especificaciones del producto y el procedimiento de medición se especifica mediante el método de la norma ASTM D 5492-98. El método determina la fracción de una muestra de PP que es soluble en o-xileno a 25 °C. La fracción soluble tiene una buena correlación con el porcentaje de fracción amorfa en PP. El contenido de la fracción amorfa está estrechamente relacionado con las características de rendimiento del producto final y también es crítico para el control del proceso. Se usa una herramienta para medir el % de compuestos solubles en polipropileno (PP) en triclorobenceno (% de TCB) y se correlaciona este valor con el % de compuestos solubles en xileno basándose en los patrones de PP. El diseño del sistema se basa en la huella del manipulador de líquidos Cavro y está alojado con periféricos hechos a medida para manipular, tapar, filtrar y analizar soluciones de polímeros calientes. El sistema robótico Cavro y un detector de infrarrojos basado en un filtro Polymer Char IR4 para determinar las concentraciones de la solución de polímero se interconectan con un ordenador personal. La versatilidad de la unidad permite que se use para diluir muestras de polímeros y crear muestras duplicadas de un modo independiente. Pueden procesarse cuarenta y ocho muestras en 10 horas, lo que supone un aumento de ~10X en comparación con métodos de la norma ASTM preparados manualmente similares usando tan solo 30 mg frente a los 2 g de muestra convencionales. En general, las muestras diluidas se calientan y mantienen a 160 °C durante el análisis, las muestras individuales se transfieren después a un bloque de muestreo que calienta la muestra a 175 °C para su análisis a través del detector de infrarrojos IR4. Cuando todas las muestras han sido analizadas, el bloque de muestras se enfría a 40 °C durante 1 hora, se filtra, se calienta a 60 °C para mantener el polipropileno restante en solución y después se vuelve a analizar a 175 °C con el IR4. La diferencia en las lecturas iniciales y finales proporciona las bases para el valor final de % de TCB (% de CSX). Los compuestos solubles en TCB se miden solo para las células que produjeron suficiente polímero.

Table 1	Dandimianta dal	cotalizador
Tabla L	Rendimiento del	Catalizador

Table 1. Perialitione del detallede														
Cata- lizador	ADS	ALA	A1/ (ADS + ALA) (mol/ mol)	ADS/ALA/Ti (nol/mol/mol)	ADS/ALA (% en moles)	Temp. (°C)	Actividad (kg/g/h)			Actividad prome- dio (kg/g/h)	Actividad norma- lizada (kg/g/h)	A _r / A ₆₇ (%)	CSX Pro- medio (%)	
В	DCPDMS	**	3,0	30/0/1	100/0	67	12,31	10,34	10,40		11,02	11,02	100	3,19
						100	2,79	3,08	2,72		2,86	5,53	50	3,99
						115	1,02	1,08	0,82		0,97	2,33	21	
	DCPDMP	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	13,34	14,04	12,14		13,17	13,19	100	2,63
						100	0,75	0,83	0,94		0,84	1,62	12	
						115	0,22	0,22	0,21		0,22	0,52	4	
	MChDMS	**	3,0	30/0/1	100/0	67	15,30	13,61	14,57		14,49	14,49	100	3,02
						100	2,59	2,96	2,84		2,80	5,40	37	3,54
						115	1,25	1,26	1,11		1,21	2,88	20	4,77
	MChDMS	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	13,95	16,77	14,25		14,99	14,99	100	4,87

Cata- lizador	ADS	ALA	A1/ (ADS + ALA) (mol/ mol)	ADS/ALA/Ti (nol/mol/mol)	ADS/ALA (% en moles)	Temp. (°C)	Actividad (kg/g/h)				Actividad prome- dio (kg/g/h)	Actividad norma- lizada (kg/g/h)	A ₁ / A ₆₇ (%)	CSX Pro- medio (%)
			,			100	0,61	0,85	0,67	0,85	0,75	1,44	10	
						115	0,19	0,21	0,14	0,24	0,20	0,47	3	
С	MChDMS	**	3,0	30/0/1	100/0	67	8,09	7,05	5,10		6,75	6,75	100	2,53
						100	0,88	0,83	1,04		0,92	1,77	26	6,03
	1401 0140	DEED		4 5/00 5/4	5/05	115	0,32	0,26	0,27		0,28	0,68	10	0.05
	MChDMS	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	7,65	6,14	6,87		6,89	6,89	100	2,85
						100 115	0,48 0,05	0,33 0,04	0,41		0,41 0,06	0,78 0,14	11	
F	MChDMS	**	3.0	30/0/1	100/0	67	9,86	10,40	8,66		9,64	9,64	100	3,48
	MCHDING	-	3,0	30/0/1	100/0	100	1,85	1,54	1,63		1,67	3,23	34	5,29
						115	0,50	0,44	0,52		0,49	1,16	12	5,29
	MChDMS	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	15,73	14,75	12,77		14,42	14,42	100	4,17
	WOIDWO	, LLD	0,0	1,0/20,0/1	0/00	100	1,63	1,41	1,59		1,54	2,98	21	7,23
						115	0.72	0.74	0.90		0,79	1,88	13	7,20
G	DCPDMP	**	3,0	30/0/1	100/0	67	5,05	4,38	5,03		4,82	4,82	100	1,32
			- ,			100	0,80	0,96	0,66		0,81	1,56	32	2,61
						115	0,33	0,26	0,25		0,28	0,67	14	
	DCPDMP	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	6,95	5,40	5,66		6,00	6,00	100	1,20
						100	0,23	0,97	0,60		0,60	1,16	19	2,85
						115	0,28	0,38	0,28		0,31	0,75	12	
Λ	TMPY	**	3,0	30/0/1	100/0	67	13,78	10,29			12,04	12,04	100	14,23
						100	5,67	5,35	4,35		5,12	9,89	82	13,20
						115	2,38	2,68	2,45		2,50	5,98	50	23,18
	TMPY	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	8,45	8,50			8,48	8,48	100	8,01
						100	0,60	0,56	0,69		0,62	1,19	14	
		DIRDMR				115	0,31	0,19	0,23		0,24	0,58	7	.
	TMPY	DIBDMP	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	6,17	6,51	8,66	7,11	7,11	7,11	100	5,93
						100	1,10	0,93	1,09		1,04	2,01	28	
						115	0,48	0,46	0,52		0,49	1,16	16	
Α	MChDMS	**	3,0	30/0/1	100/0	67	4,51	5,59	7,04		5,71	5,71	100	6,75
						100	1,71	1,39	1,43		1,51	2,91	51	7,78
						115	0,33	0,64	0,60		0,60	1,43	25	
	MChDMS	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	3,67	5,52	4,42		4,54	4,54	100	7,68
						100	0,21	0,31	0,25		0,26	0,50	11	
	DODDIAO	**		00/0/4	100/0	115	0,09	0,08	0,04		0,07	0,17	4	1.00
D	DCPDMS		3,0	30/0/1	100/0	67 100	5,95	4,96	5,43		5,45	5,45	100	1,96
						115	2,83 0,24	1,19 0,31	0,96 0,61		1,66 0,39	3,20 0,92	59 17	3,78
	DCPDMP	S-191	16.7	3/27/1	10/90	67	7,20	7,52	7,17	8.27	7,54	7,54	100	2,90
	DCFDIVIF	3-191	10,7	3/2//1	10/90	100	0,08	0,08	0,09	0,07	0,08	0,15	2	2,90
					 	115	0,08	0,08	0,08	0,07	0,08	0,13	3	
D	MChDMS	**	3,0	30/0/1	100/0	67	7,65	8,48	7,50	0,00	7,88	7,88	100	7,77
			-,-			100	2,26	1,49	1,25		1,67	3,22	41	4.45
						115	0,46	0,43	0,49		0,46	1,10	14	.,
	MChDMS	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	7,90	9,10	9,67		9,89	8,89	100	3,28
						100	0,66	0,49	0,62	0,50	0,57	1,10	12	
						115	0,11	0,12	0,09	0,12	0,11	0,26	3	
E	MChDMS	**	3,0	30/0/1	100/0	67	8,54	8,64	7,97		8,38	8,38	100	3,09
						100	2,38	1,97	1,62		1,99	3,84	46	1,36
						115	0,66	0,81	0,66		0,71	1,70	20	2,70
	MChDMS	PEEB	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	14,89	5,38	7,30		9,19	9,19	100	4,38
						100	0,70	0,57	0,42	1,18	0,72	1,38	15	4,34
DCPDMP	l	<u> </u>	L	imetoxinronano		115	0,09	0,22	0,11	0,14	0,14	0,33	4	

DCPDMP 2,2-Diciclopentii-1,3-dimetoxipropano
DCPDMS Diciclopentiidimetoxisilano
DiBDMP 2,2-Diisobutii-1,3-dimetoxipropano
MChDMS Metiliciclohexildimetoxisilano
PEEB p-Etoxibenzoato de etilo
S-191 Ester de ácidos grasos de coco de POE (15)
TMPY ** 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina

•: ** **: Referencia

Los datos de la Tabla 1 muestran que la actividad del catalizador a una temperatura elevada, tal como a 100 °C y 115 °C, se reduce sustancialmente cuando una porción de ADS se reemplaza con ALA mientras se mantienen una actividad del catalizador y una estereoselectividad altas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador que comprende:

- una o más composiciones de procatalizador Ziegler-Natta que comprende uno o más compuestos de metal de transición y un donador de electrones interno que comprende un compuesto bidentado que contiene al menos dos grupos funcionales que contienen oxígeno que están separados por al menos una cadena de hidrocarburo C₂-C₁₀ saturado, excluyendo el compuesto bidentado los ftalatos; uno o más cocatalizadores que contienen aluminio; y
- un donador de electrones externo que comprende una mezcla de un agente determinante de la selectividad seleccionado entre el grupo que consiste en una composición de alcoxisilano y un diéter y un agente limitante de la actividad seleccionado entre el grupo que consiste en un éster de ácido mono o policarboxílico aromático y ésteres de ácido graso.
- 15 2. La composición de catalizador de la reivindicación 1 en la que el compuesto bidentado se selecciona entre el grupo que consiste en un diéter, un succinato, un glutarato, un dioléster y combinaciones de los mismos.
 - 3. La composición de catalizador de la reivindicación 2 en la que el compuesto bidentado comprende un diéter.
- 4. La composición de catalizador de la reivindicación 3 en la que el diéter se selecciona entre el grupo que consiste en 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.
- 5. La composición de catalizador de la reivindicación 1 en la que el agente determinante de la selectividad se selecciona entre el grupo que consiste en n-propiltrimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano y combinaciones de los mismos.
 - 6. La composición de catalizador de la reivindicación 2 en la que el bidentado comprende un succinato.
- 30 7. La composición de catalizador de la reivindicación 6 en la que el succinato es 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo.
 - 8. La composición de catalizador de la reivindicación 6 en la que el agente determinante de la selectividad se selecciona entre el grupo que consiste en n-propiltrimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, metiliciclohexildimetoxisilano y combinaciones de los mismos, y el agente limitante de la actividad se selecciona entre el grupo que consiste en p-etoxibenzoato de etilo y ésteres de ácidos grasos.
 - 9. La composición de catalizador de la reivindicación 6 en la que el donador de electrones externo comprende 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano y un éster de ácido graso.
- 40 10. La composición de catalizador de la reivindicación 2 en la que el bidentado comprende un éster de diol.
 - 11. La composición de catalizador de la reivindicación 10 en la que el éster de diol es di(p-n-butil)benzoato de 2,4-pentanodiol.
- 45 12. La composición de catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1-11 que comprende una relación molar de aluminio a donador de electrones externo total de 0,5:1 a 4:1.
 - 13. La composición de catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1-12 en la que la composición de catalizador es autoextinguible.