

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 342**

51 Int. Cl.:

C08F 4/646 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2008 PCT/US2008/073882**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2009 WO09029487**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2008 E 08798384 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2185599**

54 Título: **Sistema catalítico autolimitante con proporción de aluminio con respecto a SCA controlada**

30 Prioridad:

24.08.2007 US 957888 P

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

03.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHEN, LINFENG;
CAMPBELL, RICHARD, E. y
VAN EGMOND, JAN, W.**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 711 342 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

Sistema catalítico autolimitante con proporción de aluminio con respecto a SCA controlada

5 **Referencia a la solicitud relacionada**

La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de Estados Unidos con N.º 60/957.888, Presentada el 24 de agosto de 2007.

10 **Antecedentes**

La presente divulgación se refiere a composiciones de catalizador de Ziegler-Natta estereoselectivo y reacciones de polimerización que usan la composición catalítica.

15 Las composiciones catalíticas de polimerización de propileno de Ziegler-Natta se conocen en la técnica. Generalmente, estas composiciones incluyen restos de metal de transición, tales como restos de titanio, magnesio y haluro en combinación con un dador de electrones internos (denominado un procatalizador); un co-catalizador, normalmente un compuesto de organoaluminio; y un agente de control de la selectividad (SCA). Además se sabe cómo usar un SCA que es una mezcla de dos o más componentes con el fin de modificar la actividad del catalizador y/o ajustar las propiedades del fólculo. Es problemática la selección de mezclas adecuadas de SCA ya que un componente de SCA que es eficaz con respecto a un parámetro de proceso o producto en ocasiones perjudicial para otro parámetro de proceso o producto.

25 Por ejemplo, los catalizadores de Ziegler-Natta de tercera generación generalmente contienen un benzoato como un dador interno y usan un éster del ácido benzoico (tal como p-etoxibenzoato de etilo) como un componente de SCA. Esto proporciona una propiedad de autoextinción al catalizador. Sin embargo, los ésteres del ácido benzoico transmiten un olor indeseable al polímero formado. Este olor es perjudicial ya que limita el uso del polímero formado. Además, la actividad del catalizador y la estereoselectividad para catalizadores de Ziegler-Natta de tercera generación es baja. Además, cuando se usan los SCA a base de ácido benzoico con catalizadores de cuarta generación que contienen un ftalato como dador interno, la estereoselectividad del polímero generado es demasiado baja para aplicaciones prácticas.

30 Podría ser deseable desarrollar una composición de catalizador de Ziegler-Natta con un aumento de la actividad del catalizador y un aumento de la productividad sin sacrificar la operabilidad. También se desea una composición catalítica que no transmita propiedades indeseables al polímero resultante.

35 **Sumario**

La presente divulgación se refiere a la una composición catalítica con una actividad catalítica elevada que es auto-extinguible. La presente composición catalítica produce un homopolímero de polipropileno con una isotacticidad elevada, o un polímero que contiene propileno and y uno o más comonómeros adicionales.

45 Para la polimerización de propileno se proporciona una composición catalítica. La composición catalítica incluye uno o más procatalizadores de Ziegler-Natta, uno o más cocatalizadores, y un agente de control de la selectividad (SCA). El procatalizador de Ziegler-Natta contiene uno o más compuestos de metal de transición y uno o más ésteres de dadores de electrones internos de ácido dicarboxílico aromático. El cocatalizador es uno o más de compuestos que contienen aluminio. El SCA es una mezcla de un agente limitante de la actividad (ALA) que es un éster de alquilo de un ácido las C₄-C₃₀ y una composición de silano. La composición catalítica tiene una proporción molar de aluminio con respecto a SCA total de 0,5:1 a 4:1. La composición de silano es una mezcla de dimetildimetoxisilano y un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en dicitlopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, y n-propiltrimetoxisilano. En una realización, la proporción molar de aluminio con respecto a SCA total es de 1:1 a 3:1 o 2,5:1.

50 En una realización, la composición catalítica comprende un éster de alquilo de un ácido alifático C₈-C₃₀, y el polímero formado a partir de la composición catalítica no tiene olor.

En una realización, el éster alifático C₄-C₃₀ puede ser miristato de isopropilo, sebacato de di-n-butilo, y combinaciones de los mismos.

60 En una realización, el SCA incluye un 60-97 por ciento en moles del éster alifático C₄-C₃₀ y un 3-40 por ciento en moles composición de silano. Además, la proporción molar de aluminio con respecto a éster de alquilo de ácido alifático C₄-C₃₀ puede ser de 5,3 a 0,5:1. La proporción molar de aluminio con respecto a composición de silano puede ser de 120:1 a 1,25:1.

65 En una realización, la composición catalítica contiene miristato de isopropilo y dicitlopentildimetoxisilano. En una realización adicional, la composición catalítica contiene sebacato de di-n-butilo y dicitlopentildimetoxisilano.

Además se desvela un proceso de polimerización. El proceso de polimerización incluye la introducción de propileno y una composición catalítica en un reactor de polimerización. La composición catalítica está formada por una composición de procatalizador de Ziegler-Natta, que contiene un dador de electrones internos de éster de ácido dicarboxílico aromático, un cocatalizador que contiene aluminio, y un agente de control de la selectividad (SCA). El SCA es una mezcla de un agente limitante de la actividad (ALA) y una composición de silano. El proceso incluye adicionalmente el mantenimiento de una proporción de aluminio con respecto a SCA total de 0,5:1 a 4:1.

El proceso de polimerización puede incluir el mantenimiento de una proporción de aluminio con respecto a titanio de aproximadamente 45:1. El proceso puede comprender la extinción, con la composición catalítica, el proceso de polimerización cuando el reactor de polimerización tiene una temperatura superior a 100 °C.

El polímero que contiene propileno puede tener un contenido de fracciones solubles en xileno de aproximadamente un 0,5 % a aproximadamente un 6,0 % en peso.

También se desvela otro proceso de polimerización. El proceso de polimerización incluye la reacción de un gas que comprende propileno y una composición catalítica en un reactor de polimerización. La composición catalítica está formada por a composición de procatalizador de Ziegler-Natta, un dador de electrones internos, un cocatalizador que contiene aluminio, y un agente de control de la selectividad (SCA). El SCA es una mezcla de un agente limitante de la actividad y una composición de alcoxisilano y puede ser cualquiera de los SCA que se describen en el presente documento. El proceso incluye adicionalmente la formación de un lecho fluidizado de partículas de polímero. El lecho fluidizado tiene una densidad aparente. El método incluye la reducción de una presión parcial del propileno para aumentar la densidad aparente del lecho fluidizado sin obstruir el reactor. El proceso puede incluir el mantenimiento, ajuste, o de otro modo el control de la proporción de aluminio con respecto a SCA total de 0,5:1 a 4:1. La composición catalítica acaba con el proceso de polimerización cuando la temperatura del lecho fluidizado es superior a aproximadamente 100 °C.

El proceso puede incluir el aumento de una densidad aparente del lecho fluidizado. Un aumento en la densidad aparente fluidizada aumenta el tiempo de permanencia de la composición catalítica en el reactor. Esto también da como resultado una reducción de la cantidad de propileno usada como un material de partida. En otras palabras, se necesita menos propileno para mantener la misma tasa de producción.

El proceso puede incluir la introducción del gas en el reactor con una temperatura de condensación de 1 °C a 10 °C menos que la temperatura del lecho fluidizado y la reducción de la cantidad de propileno líquido presente en el reactor.

El polímero que contiene propileno puede tener un contenido de fracciones solubles en xileno de menos de aproximadamente un 6 % en peso o de un 0,5 % a un 6 % en peso. El polímero que contiene propileno también puede contener menos de 3 ppm, o menos de 1 ppm, de titanio residual.

También se desvela otro proceso de polimerización. El proceso de polimerización incluye la introducción de un gas propileno, un gas etileno, y una composición catalítica en un reactor de polimerización. La composición catalítica está formada por una composición de procatalizador de Ziegler-Natta, un dador de electrones internos de éster de ácido dicarboxílico aromático, un cocatalizador que contiene aluminio, y un agente de control de la selectividad (SCA). El SCA es una mezcla de un agente limitante de la actividad y una composición de silano. El proceso incluye el mantenimiento de una proporción de aluminio con respecto a SCA total de 0,5:1 a 4:1 y la formación de un copolímero de propileno y etileno. El copolímero aleatorio de propileno y etileno puede tener un contenido de etileno superior a aproximadamente un 4 % en peso.

El proceso puede incluir la formación de partículas esféricas del copolímero de propileno y etileno. El proceso puede incluir adicionalmente la eliminación o evitar la formación de partículas de copolímero aleatorio de propileno-etileno con una morfología de "palomitas de maíz" o irregular.

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

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una composición catalítica de auto-extinción.

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

Una ventaja de la presente divulgación es la producción de un polímero que contiene propileno sin olor.

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una composición catalítica que permite un aumento de la densidad aparente del lecho fluidizado sin riesgo de obstrucción del reactor.

Una ventaja de la presente divulgación es un proceso de polimerización con un aumento de la productividad, un aumento de la tasa de producción, y una buena operabilidad a través del control de la proporción de aluminio con

respecto a SCA total de la composición catalítica.

Breve descripción de las figuras

- 5 La Figura 1 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para una composición catalítica de la presente divulgación.
 La Figura 2 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para una composición catalítica de la presente divulgación.
 10 La Figura 3 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para una composición catalítica de la presente divulgación.
 La Figura 4 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para una composición catalítica de la presente divulgación.
 La Figura 5 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para una composición catalítica de la presente divulgación.
 15 La Figura 6 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para una composición catalítica de la presente divulgación.
 La Figura 7 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para una composición catalítica de la presente divulgación. La Figura 8 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para una composición catalítica de la presente divulgación.
 20 La Figura 9 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para una composición catalítica de la presente divulgación.
 La Figura 10 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para una composición catalítica de la presente divulgación.

25 Descripción detallada

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.

30 El término "polímero", como se usa en el presente documento, se refiere un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo de un tipo diferente. Por lo tanto término genérico polímero incluye el término homopolímero, usado normalmente para hacer referencia a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término interpolímero como se define en lo sucesivo en el presente documento.

35 Como se ha discutido anteriormente, el término "interpolímero", como se usa en el presente documento, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros diferentes. Por lo tanto el término genérico interpolímero incluye copolímeros, usados normalmente para hacer referencia a polímeros preparados a partir dos tipos de monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos de monómeros diferentes.

40 Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros", como se usa en el presente documento, se refiere una composición de dos o más polímeros. Una mezcla de ese tipo puede ser o no miscible. Una mezcla de ese tipo puede tener o no separación de fases. Una mezcla de ese tipo puede contener o no una o más configuraciones de dominio, tal como se determina a partir de espectroscopía electrónica de transmisión.

45 La presente composición catalítica contiene una composición de procatalizador de Ziegler-Natta, un cocatalizador, y un agente de control de la selectividad (SCA), cada uno de los cuales se discutirá con detalle a continuación. Cualquier procatalizador de Ziegler-Natta convencional se puede usar en la presente composición catalítica tal como se sabe comúnmente en la técnica. En una realización, la composición de procatalizador de 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 obtenido a partir de un compuesto de metal de transición, por ejemplo, hidrocarbiloóxidos de titanio, circonio, cromo o vanadio, hidrocarbilos, haluros, o mezclas de los mismos.

50 El compuesto de metal de transición tiene la fórmula general TrX_x en la que Tr es el metal de transición, X es un halógeno o un grupo hidrocarboxilo o hidrocarbilo C_{1-10} , y x es el número de tales 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.

60 Los ejemplos de compuestos de metal de transición adecuados que se pueden usar para formar la composición de procatalizador de Ziegler-Natta son $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $TiBr_4$, $TiCl_3$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Zr(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_5)_2Cl_2$, $Zr(OC_2H_5)_2Cl_2$, y $Ti(OC_2H_5)Cl_3$. También se pueden usar mezclas de los compuestos de metal de transición de ese tipo. No se hace limitación con respecto al número de compuestos de metal de transición siempre y cuando esté 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, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, 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 de Ziegler-Natta es una mezcla de restos de titanio soportados sobre, o de otro modo, obtenidos a partir de 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 dialcóxido (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 usados para preparar la composición de procatalizador de 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 tetraalcóxidos (C₁₋₄) de titanio, tetrahaluros de titanio, alcoxihaluros (C₁₋₄) de titanio, o mezclas de los mismos.

Una composición de recursos se puede usar para preparar la composición de procatalizador de Ziegler-Natta como se sabe comúnmente en la técnica. La composición de precursor se puede preparar mediante la cloración de los contextos de magnesio mixtos, compuestos de titanio, o mezclas de los mismos que se han mencionado anteriormente, y puede implicar el uso de uno o más compuestos, denominados "agentes de recorte", que ayudan en la formación o solubilización de composiciones específicas a través de una metátesis de sólido/sonido. Los ejemplos de agentes de recorte adecuado se incluyen trialkilboratos, especialmente trietilborato, compuestos fenólicos, especialmente cresol, y silanos.

En una realización, la composición de precursor es un compuesto mixto de magnesio/titanio de la fórmula Mg_d-Ti(OR_e)_fX_g en la que R_e es un radical hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o COR' en la que R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR₃ es el mismo o diferente; X es independientemente cloro, bromo o yodo; d es de 0,5 a 56, o 2-4; o 3; f es 2-116, o 5-15; y g es 0,5-116, o 1-3, o 2. El precursor se puede preparar mediante precipitación controlada a través de la extracción de un alcohol de la mezcla de reacción usada en su preparación. En una realización, el medio de reacción comprende una mezcla de un líquido aromático, especialmente un compuesto aromático clorado, tal como clorobenceno, con un alcohol, especialmente etanol, y un agente de cloración inorgánico. Los agentes de cloración inorgánicos adecuados incluyen derivados clorados de silicio, aluminio y titanio, tales como tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio, y tetracloruro de titanio en particular. Los agentes de cloración conducen a una curación parcial que da como resultado un precursor que contiene un nivel relativamente elevado de componente(s) alcoxi. La extracción del alcohol de la solución usada en la cloración, da como resultado la precipitación del precursor sólido, que tiene una morfología y un área superficial deseables. El precursor se separó de los medios de reacción. Además, el precursor resultante tiene un tamaño de partícula particularmente uniforme y resistente al desmoronamiento de las partículas así como la degradación del procatalizador resultante. En una realización, la composición de precursor es Mg₃Ti(OEt)₈Cl₂.

A continuación el precursor se convierte en un procatalizador sólido mediante una reacción adicional (halogenación) con un compuesto de haluro inorgánico, preferentemente un compuesto haluro de titanio, y la incorporación de un dador de electrones internos. Si aún no se ha incorporado en el precursor en cantidad suficiente, el dador de electrones se puede añadir por separado antes, durante o después de la halogenación. Este procedimiento se puede repetir una o más veces, opcionalmente en presencia de aditivos o adyuvantes adicionales, y el producto sólido final se lava con un disolvente alifático. Cualquier método de fabricación, recuperación y almacenamiento del procatalizador sólido es adecuado para su uso en la presente divulgación.

Un método adecuado para la halogenación del precursor es hacer reaccionar el precursor a una temperatura elevada con un haluro de titanio tetravalente, opcionalmente en presencia de un diluyente de hidrocarburo o de halohidrocarburo. El haluro de titanio tetravalente preferente es el tetracloruro de titanio. El disolvente opcional de hidrocarburo o halohidrocarburo usado 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 hidrocarburos a modo de ejemplo incluyen pentano, octano, benceno, tolueno, xileno, alquilbencenos y decahidronaftaleno. Los halohidrocarburos alifáticos a modo de ejemplo incluyen cloruro de metileno, bromuro de metileno, cloroforno, tetracloruro de carbono, 1,2-dibromoetano, 1,1,2-tricloroetano, triclorociclohexano, diclorofluorometano y tetracloroetano. Los halohidrocarburos aromáticos a modo de ejemplo incluyen clorobenceno, bromobenceno, diclorobencenos y clorotoluenos. El halohidrocarburo alifático puede ser un compuesto que contiene al menos dos sustituyentes de cloruro, tales como tetracloruro de carbono o 1,1,2-tricloroetano. El halohidrocarburo aromático puede ser clorobenceno u o-clorotolueno.

La halogenación se puede repetir una o más veces, opcionalmente acompañada de un lavado con un líquido inerte tal como un hidrocarburo o halohidrocarburo alifático o aromático entre halogenaciones y después de la

halogenación. Además, opcionalmente, se pueden usar una o más extracciones que implican la puesta en contacto con un diluyente líquido inerte, especialmente un hidrocarburo alifático o aromático, o halohidrocarburo alifático o aromático, especialmente se puede usar a una temperatura elevada superior a 100 °C, o superior a 110 °C, para extraer las especies lábiles, especialmente $TiCl_4$.

5 En una realización, la composición del procatalizador de Ziegler-Natta incluye un componente de catalizador sólido obtenido al (i) suspender un dialcoxi magnesio en un hidrocarburo o halohidrocarburo aromático que es líquido a temperaturas normales, (ii) poner en contacto el dialcoxi magnesio con un haluro de titanio y además (iii) poner en contacto la composición resultante una segunda vez con el haluro de titanio, y poner en contacto el dialcoxi magnesio con un diéster de un ácido dicarboxílico aromático en algún momento durante el tratamiento con el haluro de titanio en (ii).

15 En una realización, la composición del procatalizador de Ziegler-Natta incluye un componente de catalizador sólido obtenido al (i) suspender un material precursor de la fórmula $Mg_dTi(OR_e)_fX_g$ (como se ha descrito anteriormente) en un hidrocarburo o halohidrocarburo aromático que es líquido en a temperaturas normales, (ii) poner en contacto el precursor con un haluro de titanio y además (iii) poner en contacto la composición resultante una segunda vez con el haluro de titanio, y poner en contacto el precursor con un diéster de un ácido dicarboxílico aromático en algún momento durante el tratamiento con el titanio haluro en (ii).

20 La composición de procatalizador de Ziegler-Natta incluye un dador de electrones internos. El dador de electrones interno proporciona control de tacticidad y dimensionamiento de cristales catalíticos. Los ejemplos de dadores de electrones internos adecuados incluyen ésteres aromáticos de ácido dicarboxílico, haluros o anhídridos o derivados de (poli)alquil éter de los mismos, especialmente ésteres de dialquilo C_{1-4} de ácido ftálico o tereftálico, dicloruro de ftaloilo, anhídrido ftálico y derivados de (poli)alquil C_{1-4} éter de los mismos. En una realización, el dador de electrones interno es ftalato de diisobutilo o ftalato de di-n-butilo.

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

35 El cocatalizador para su uso con la composición de procatalizador de Ziegler-Natta que se ha mencionado anteriormente es una composición que contiene aluminio. Los ejemplos de composiciones adecuadas que contienen aluminio incluyen compuestos de organoaluminio, tales como compuestos de trialkilaluminio, hidruro de dialquilaluminio, dihidruro de alquilaluminio, haluro de dialquilaluminio, dihaluro de alquilaluminio, alcóxido de dialquilaluminio, y dialcóxido de dialquilaluminio que contienen de 1-10, o 1-6 átomos de carbono en cada grupo alquilo o alcóxido. En una realización, el cocatalizador es un compuesto de trialkilaluminio C_{1-4} , tal como trietilaluminio (TEA). La proporción molar de aluminio con respecto a titanio es de 35:1 a 50:1. En una realización, la proporción molar de aluminio con respecto a titanio es de 45:1.

40 La composición catalítica incluye un agente de control de la selectividad (SCA). El SCA una mezcla de un éster de alquilo de un ácido alifático C_4-C_{30} como un agente limitante de la actividad (ALA) y una composición de silano. La composición de silano es una mezcla de dimetildimetoxisilano y un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en dicitlopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, y n-propiltrimetoxisilano. El éster de ácido alifático C_4-C_{30} puede ser un mono- o un poli- (dos o más) éster, puede ser de cadena lineal o ramificada, puede estar saturado o insaturado, y cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de ésteres de ácido alifático C_4-C_{30} adecuados incluyen ésteres de alquilo C_{1-20} de ácidos monocarboxílicos C_{4-30} alifáticos, ésteres de alquilo C_{1-20} de ácidos monocarboxílicos C_{8-20} alifáticos, mono- y diésteres de alilo C_{1-4} de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos C_{4-20} alifáticos, y ésteres de alquilo C_{1-4} de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos C_{8-20} alifáticos. En una realización adicional, el éster de ácido alifático C_4-C_{30} puede ser miristato de isopropilo, sebacato de di-n-butilo, y mezclas de los mismos. En una realización adicional, el éster alifático C_4-C_{30} es miristato de isopropilo o sebacato de di-n-butilo.

55 Para el ALA que contiene más de un grupo carboxilato, todos los grupos carboxilato se consideran componentes eficaces. Por ejemplo, se considera que una molécula de sebacato que contiene dos grupos funcionales carboxilato tiene dos moléculas funcionales eficaces.

60 Se puede conseguir una distribución de peso molecular (MWD) más amplia usando una mezcla de 2 silanos que muestran diferentes caudales de masa fundida cuando se usan solos. Al incorporar un ALA en las composiciones de SCA al mismo tiempo que se controla una baja proporción Al/SCA, se puede obtener una composición que conduce a una amplia MWD y a la vez que se reduce en gran medida la tendencia de obstrucción del reactor. Dicha composición incluye mezclas de al menos 2 alcóxidosilanos en las que uno del polímero de rendimiento de alcóxidosilano con un caudal de masa fundida al menos dos veces tan elevado como el otro polímero formado en la misma condición de polimerización y un ALA que es un éster de ácido carboxílico como se ha descrito anteriormente.

65 El éster de ácido alifático C_4-C_{30} puede ser un mono- o un poli- (dos o más) éster, puede ser de cadena lineal o ramificada, puede estar saturado o insaturado, y cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de ésteres de

ácido alifático C₄-C₃₀ adecuados incluyen ésteres de alquilo C₁₋₂₀ de ácidos monocarboxílicos C₄₋₃₀ alifáticos, ésteres de alquilo C₁₋₂₀ de ácidos monocarboxílicos C₈₋₂₀ alifáticos, mono- y diésteres de alilo C₁₋₄ de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos C₄₋₂₀ alifáticos, y ésteres de alquilo C₁₋₄ de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos C₈₋₂₀ alifáticos. En una realización adicional, el éster de ácido alifático C₄-C₃₀ puede ser miristato de isopropilo, sebacato de di-n-butilo, y mezclas de los mismos. En una realización adicional, el éster alifático C₄-C₃₀ es miristato de isopropilo o sebacato de di-n-butilo.

La proporción molar de aluminio con respecto a SCA total es de 0,5:1 a 4:1 (o cualquier valor entre los mismos), o de 1:1 a 3:1, o de 2:1 a 3:1 o una cantidad inferior o igual a 2,5:1. Como se usa en el presente documento, el "SCA" o el "SCA total" es una cantidad combinada del ALA (si estuviera presente) y la composición de silano y la composición que no es éster (si estuviera presente) presente en la composición catalítica. En una realización, la proporción molar de aluminio con respecto a SCA total es 2,5:1.

Los Solicitantes han descubierto de forma sorprendente que controlando la proporción molar total de aluminio con respecto a SCA entre 0,5:1 a 4:1 se proporciona de forma ventajosa un sistema catalítico que presenta una productividad elevada con una operabilidad excelente y es de auto-extinción. Como se usa en el presente documento, un catalizador de "auto-extinción" es un catalizador que demuestra una disminución de la actividad a una temperatura superior a aproximadamente 100 °C. En otras palabras, la auto-extinción es la disminución de la actividad catalítica cuando la temperatura de reacción aumenta por encima de 100 °C. Además, como un patrón práctico, si un proceso de polimerización, especialmente una polimerización en fase gaseosa, en lecho fluidizado, que se desarrolla en condiciones de procesamiento normales es capaz de interrupción y da como resultado el colapso del lecho sin consecuencias adversas con respecto a la aglomeración de partículas de polímero, se dice que la composición catalítica es de "auto-extinción."

Como una medida estandarizada de actividad de polimerización a temperaturas elevadas para su uso en el presente documento, las actividades catalíticas se ajustan para compensar concentraciones de monómero diferentes debidas a la temperatura. Por ejemplo, si se usan condiciones de polimerización en fase líquida (suspensión o solución), se incluye un factor de corrección para tener en cuenta la disminución de la solubilidad del propileno en la mezcla de reacción a temperaturas elevadas. Es decir, la actividad del catalizador se "normaliza" para compensar la disminución de solubilidad en comparación con la temperatura más baja, especialmente a 67 °C estándar. La actividad "normalizada", a la temperatura T, o A_T, se define como la actividad medida o (peso de polímero/peso de catalizador/h) a la temperatura T, multiplicado por un factor de corrección de la concentración, [P(67)]/[P(T)], en el que [P(67)] es la concentración de propileno a 67 °C y [P(T)] es la concentración de propileno a la temperatura T. A continuación se proporciona la ecuación para la actividad normalizada.

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

En la ecuación, la actividad a la temperatura T está multiplicada por una proporción de la concentración de propileno a 67 °C con respecto a la concentración de propileno a la temperatura T. La actividad normalizada resultante (A), ajustada para la disminución de la concentración de propileno con el aumento de la temperatura, se puede usar para la comparación de actividades catalíticas en condiciones variables de temperaturas variables. Los factores de corrección se indican a continuación para las condiciones usadas 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 asume que la actividad de polimerización aumenta linealmente con la concentración de propileno en las condiciones usadas. El factor de corrección es una función del disolvente o diluyente usado. Por ejemplo, los factores de corrección que se han indicado anteriormente para una mezcla común de hidrocarburo alifático C₆₋₁₀ (Isopar™E, disponible en Exxon Chemical Company). En las condiciones de polimerización en fase gaseosa, la solubilidad del monómero normalmente no es un factor y la actividad generalmente está sin corregir para la diferencia de temperatura. Es decir, la actividad y la actividad normalizada son las mismas.

La "proporción de actividad normalizada" se define como A_T/A₆₇, en la que A_T es la actividad a la temperatura T y A₆₇ es la actividad 67 °C. Este valor se puede usar como un indicador del cambio de actividad con una función de la temperatura. Por ejemplo, una proporción A₁₀₀/A₆₇ igual a 0,30 muestra que la actividad del catalizador a 100 °C es solamente un 30 por ciento de la actividad del catalizador a 67 °C. Se ha encontrado que a 100 °C, una proporción A₁₀₀/A₆₇ de un 35 % o inferior proporciona un sistema catalítico que es un sistema de auto-extinción.

Sin desear quedar ligado por ninguna teoría en particular, se cree que la proporción Al/SCA de 0,5:1 a 4,0:1 proporciona una cantidad suficiente de aluminio para soportar la reacción de polimerización a temperaturas normales de polimerización. Sin embargo, a temperaturas elevadas (debido a una salida de la temperatura o una alteración del proceso, por ejemplo), más especies de aluminio reaccionan con otros componentes catalíticos. Esto conduce a una

deficiencia de aluminio que ralentiza la reacción de polimerización. La deficiencia de aluminio produce una reducción correspondiente en el número de dadores de electrones que forman complejos con el aluminio. Los pares de electrones libres de los ganadores que no han formado complejos envenenan el sistema catalítico, que auto-extingue la reacción.

5 En una realización, el SCA incluye de aproximadamente un 60 por ciento en moles a aproximadamente un 97 por ciento en moles del éster alifático C₄-C₃₀ y de aproximadamente un 3 por ciento en moles a aproximadamente un 40 por ciento en moles de la composición de alcoxisilano.

10 La proporción molar de aluminio con respecto a alcoxisilano puede ser de 120:1 a 1,25:1 (o cualquier valor entre los mismos), o de 40:1 a 1,67:1, o de 20:1 a 2,5:1, o de 13:1 a 5:1.

15 La proporción molar de aluminio con respecto a éster de ácido alifático C₄- C₃₀ puede ser de 6,7:1 a 0,5:1 (o cualquier valor entre los mismos), o de 5,7:1 a 0,52:1, o de 5:1 a 0,62:1, o de 4,4:1 a 0,71:1, o de 5,3:1 a 0,5:1. La proporción molar de SCA con respecto a titanio puede ser de aproximadamente 12,5:1 a aproximadamente 70:1. En una realización, la proporción molar de SCA con respecto a es 30:1. Las proporciones molares entre diversos componentes del presente sistema catalítico se presentan a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

Proporción Molar	Intervalo
Al con respecto a Ti	35 - 50
Al con respecto a SCA total	0,5 - 4
SCA total con respecto a Ti	25 - 35
Al con respecto a alcoxisilano	1,25 - 80
Al con respecto a éster alifático C ₄ -C ₃₀	0,5 - 6,7

20 En una realización, el éster de ácido alifático C₄-C₃₀ es miristato de isopropilo, sebacato de di-n-butilo, y combinaciones de los mismos.

25 El SCA incluye el éster de ácido alifático C₄-C₃₀ y una composición de alcoxisilano que es una mezcla de dimetildimetoxisilano y dicitlopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, y/o n-propiltrimetoxisilano.

30 Los ejemplos de los SCA con proporciones molares para el éster de ácido alifático C₄-C₃₀ y la composición de silano se proporcionan en la Tabla 2 que sigue a continuación. Las composiciones catalíticas que incluyen cualquiera de los SCA que se presentan en la Tabla 2 son de auto-extinción con una proporción molar de aluminio con respecto a SCA total de 0,5:1 a 4:1.

Tabla 2

Agente de Control de Selectividad	PEEB (% en moles)	DBS (% en moles)	IPM (% en moles)	D (% en moles)	C (% en moles)	N (% en moles)	DMDMS (% en moles)	Figura
A*		95			5			1
B*			95		5			2
C*			80	20				3
D*			70	30				4
E*			60	40				5
F*			87,5	12,5				6
H*			95			5		7
I*			80			20		8
J*			90			10		9
K			90		3,5-3		6,5-7	10

ES 2 711 342 T3

Agente de Control de Selectividad	PEEB (% en moles)	DBS (% en moles)	IPM (% en moles)	D (% en moles)	C (% en moles)	N (% en moles)	DMDMS (% en moles)	Figura
<p>*Ejemplo comparativo PEEB: p-etoxibenzoato de etilo IPM: miristato de isopropilo D: dicitlopentildimetoxisilano C: metilciclohexildimetoxisilano N: n-propiltrimetoxisilano DMDMS: dimetildimetoxisilano</p>								

5 Cada una de las Figuras 1-10 muestra un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para una composición catalítica que incorpora SHAC™ 320 y quedan en incorpora un SCA respectivo de la Tabla 2. Los datos que se presentan en las Figuras 1-10 se recogieron a partir de experimentos realizados en un reactor de fase gaseosa.

10 Los resultados experimentales indican que a medida que la proporción Al/SCA disminuye, la capacidad de la composición catalítica para auto-extinguirse aumenta. Además, a medida que la proporción Al/SCA disminuye, el contenido del polipropileno soluble en xileno también disminuye.

Tabla 3

Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de MCHDMS/DBS										
Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)	
A1*	MCHDMS	DBS	3,43	0,52/19,86/1,00	2,56/97,44	65	17,92	100	6,7	
						90	17,76	99		
						100	14,58	81		
						110	9,11	51		
A2*	MCHDMS	DBS	2,56	0,50/19,00/1,00	2,56/97,44	65	12,23	100	4,5	
						90	7,60	62		
						100	7,93	65		
						110	4,63	38		
						120	1,98	16		
A3*	MCHDMS	DBS	2,56	1,10/41,80/1,00	2,56/97,44	65	19,08	100	3,9	
						90	13,83	73		
						100	10,73	56		
						110	3,10	16		
						120	2,39	13		
A4*	MCHDMS	DBS	2,05	1,38/52,26/1,00	2,56/97,44	65	12,45	100	2,9	
						90	4,67	38		
						100	2,26	18		
						110	2,97	24		

Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de MCHDMS/DBS

Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)
						120	1,13	9	

*Ejemplo comparativo
 Cada DBS tiene 2 grupos funcionales carboxilato y por lo tanto se hace su recuento como 2 moléculas de ALA.
 MCHDMS: metilciclohexildimetoxisilano
 DBS: sebacato de di-n-butilo

La Figura 1 muestra un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para los ejemplos que se presentan en la Tabla 3.

Tabla 4
Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de MChDMS/IPM

Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)
B1*	MChDMS	IPM	3	0,83/15,83/1,00	5,00/95,00	65	28,90	100	3,71
						90	18,76	65	
						100	16,26	56	
						110	17,09	59	
						120	7,92	27	
B2*	MChDMS	IPM	2,8	0,89/16,96/1,00	5,00/95,00	65	24,90	100	3,7
						90	4,47	18	
						100	9,34	38	
						110	12,99	52	
						120	2,44	10	
B3*	MChDMS	IPM	2,5	1,00/19,00/1,00	5,00/95,00	65	21,34	100	3,2
						90	2,26	11	
						100	1,29	6	
						110	3,23	15	
						120	0,65	3	

*Ejemplo comparativo
MChDMS: metilciclohexidimetoxisilano
IPM: miristato de isopropilo

La Figura 2 muestra un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para los ejemplos que se presentan en la Tabla 4.

Tabla 5
Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de DCPDMS/IPM

Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)
C1*	DCPDMS	IPM	2,3	4,35/17,39/1,00	20,00/80,00	65	22,43	100	2,15
						90	17,77	79	
						100	16,19	72	
						110	12,38	55	
						120	6,03	27	
C2*	DCPDMS	IPM	2,1	5,73/22,90/1,00	20,00/80,00	65	19,20	100	1,62
						90	15,69	82	
						100	11,41	59	
						110	6,84	36	
						120	4,56	24	

*Ejemplo comparativo
DCPDMS: dicitopentidimetoxisilano
IPM: miristato de isopropilo

La Figura 3 muestra un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para los ejemplos que se presentan en la Tabla 5.

Tabla 6

Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de DCPDMS/IPM										
Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mmol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)	
D1*	DCPDMS	IPM	2,3	8,36/19,51/1,00	30,00/70,00	65	24,48	100	1,94	
						90	19,97	82		
						100	13,85	57		
						110	7,73	32		
						120	3,54	14		
D2*	DCPDMS	IPM	2,1	13,30/31,03/1,00	30,00/70,00	65	21,04	100	1,70	
						90	12,09	57		
						100	9,73	46		
						110	6,49	31		
						120	3,54	17		
D3*	DCPDMS	IPM	2,0	9,43/22,00/1,00	30,00/70,00	65	17,92	100	1,61	
						90	11,64	65		
						100	8,59	48		
						110	4,16	23		
						120	2,49	14		
D4*	DCPDMS	IPM	2,0	11,08/25,85/1,00	30,00/70,00	65	13,31	100	1,25	
						90	3,33	25		
						100	0,17	1		
						120	0,33	3		
G1*	DCPDMS		2,0	25,00/0/1,00	100,00/0	65	18,79	100	1,53	

Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de DCPDMS/IPM									
Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)
						90	18,87	100	
						100	9,80	52	
						110	3,58	19	
						120	2,63	14	

*Ejemplo comparativo
 DCPDMS: dicitopentildimetoxisilano
 IPM: miristato de isopropilo

La Figura 4 muestra un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para los ejemplos que se presentan en la Tabla 6.

Tabla 7
Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de DCPDMS/IPM

Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)
E1*	DCPDMS	IPM	2,8	6,43/9,64/1,00	40,00/60,00	65	34,03	100	2,32
						90	46,99	138	
						100	27,84	82	
						110	13,34	39	
						120	4,64	14	
E2*	DCPDMS	IPM	2,3	7,83/11,74/1,00	40,00/60,00	65	20,84	100	1,50
						90	13,47	65	
						100	9,70	47	
						110	4,85	23	
						120	4,31	21	
E3*	DCPDMS	IPM	1,4	12,86/19,29/1,00	40,00/60,00	65	12,23	100	1,12
						90	4,74	39	
						100	5,98	49	
						110	3,71	30	
						120	2,68	22	
E4*	DCPDMS	IPM	1,2	15,00/22,50/1,00	40,00/60,00	65	6,76	100	0,90
						90	2,83	42	
						100	2,18	32	
						110	2,40	35	

Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de DCPDMS/IPM

Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)
*Ejemplo comparativo DCPDMS: dicitolopentidimetoxisilano IPM: miristato de isopropilo						120	1,09	16	

La Figura 5 muestra un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para los ejemplos que se presentan en la Tabla 7.

Tabla 8
Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de DCPDMS/IPM

Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)
F1*	DCPDMS	IPM	2,5	2,50/17,50/1,00	12,50/87,50	65	16,62	100	2,21
						90	10,29	62	
						100	7,55	45	
						110	5,26	32	
						120	2,29	14	
F2*	DCPDMS	IPM	2,3	2,72/19,02/1,00	12,50/87,50	65	18,36	100	1,75
						90	8,81	48	
						100	6,55	36	
						110	3,84	21	
						120	0,90	5	
F3*	DCPDMS	IPM	2,1	2,98/20,83/1,00	12,50/87,50	65	13,53	100	1,74
						90	3,20	24	
						100	2,35	17	
						110	0,85	6	
						120	0,21	2	

*Ejemplo comparativo
DCPDMS: dicitopentidimetoxisilano
IPM: miristato de isopropilo

La Figura 6 muestra un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para los ejemplos que se presentan en la Tabla 8.

Tabla 9

Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de NPTMS/IPM										
Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)	
H1*	NPTMS	IPM	3,3	0,76/14,39/1,00	5,00/95,00	65	32,05	100	6,10	
						90	23,08	72		
						100	19,23	60		
						110	14,90	47		
						120	2,40	8		
H2*	NPTMS	IPM	3,0	0,83/18,83/1,00	5,00/95,00	65	24,63	100	4,90	
						90	11,08	45		
						100	12,31	50		
						110	8,31	34		
						120	1,54	6		
H3*	NPTMS	IPM	2,8	0,89/16,96/1,00	5,00/95,00	65	23,04	100	4,20	
						90	9,26	40		
						100	6,77	29		
						110	5,34	23		
						120	2,85	12		
H4*	NPTMS	IPM	2,5	1,00/19,00/1,00	5,00/95,00	65	18,17	100	4,36	
						90	0,90	5		
						110	0,68	4		

Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de NPTMS/IPM									
Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)
						120	0,45	2	

*Ejemplo comparativo
 NPTMS: n-propiltrimetoxisilano
 IPM: miristato de isopropilo

La Figura 7 muestra un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para los ejemplos que se presentan en la Tabla 9.

Tabla 10

Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de NPTMS/IPM										
Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)	
11*	NPTMS	IPM	3,7	2,70/10,81/1,00	20,00/80,00	65	21,87	100	3,54	
						90	18,80	86		
						100	16,06	73		
						110	14,01	64		
						120	7,86	36		
12*	NPTMS	IPM	3,0	3,33/13,33/1,00	20,00/80,00	65	24,48	100	3,34	
						90	17,55	72		
						100	15,51	63		
						110	11,43	47		
						120	8,16	33		
13*	NPTMS	IPM	2,5	4,00/16,00/1,00	20,00/80,00	65	21,35	100	3,08	
						90	11,01	52		
						100	11,01	52		
						110	9,34	44		
						120	5,67	27		

*Ejemplo comparativo
 NPTMS: n-propiltrimetoxisilano
 IPM: miristato de isopropilo

La Figura 8 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para los ejemplos que se presentan en la Tabla 10.

Tabla 11

Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de NPTMS/IPM										
Ejemplo	Silano	ALA	Al/(Silano + ALA) mol/mol	Silano/ALA/Ti (mol/mol/mol)	Silano/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% en peso)	
J1*	NPTMS	IPM	3,4	1,47/13,24/1,00	10,00/90,00	65	20,36	100	4,53	
						90	13,15	65		
						100	8,93	44		
						110	1,88	9		
						120	0,71	3		
J2*	NPTMS	IPM	2,7	1,85/16,67/1,00	10,00/90,00	65	19,37	100	3,62	
						90	3,73	19		
						100	1,60	8		
						110	0,53	3		
						120	0,00	0		

*Ejemplo comparativo
NPTMS: n-propiltrimetoxisilano
IPM: miristato de isopropilo

La Figura 9 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para los ejemplos que se presentan en la Tabla 11.

Tabla 12

Disminución de Actividad con Aumento de Temperatura para Sistemas de MChDMS/DMDMS/IPM										
Ejemplo	SCA1	SCA2	ALA	A1(SCA1 + SCA2 + ALA)	SCA1/SCA2/ALA/TI (mol/mol/mol/mol)	(SCA1 + SC-A2)/ALA (% en moles)	Temp (°C)	Actividad del Catalizador (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	xs (% en peso)
k1	MChDMS	DMDMS		2,80	0,54/1,25/16,07/1,00	10,00/90,00	65	22,16	100 %	6
							90	7,82	35 %	
							100	7,49	34 %	
							110	3,26	15 %	
							120			
							120	4,89	22 %	
k2	MChDMS	DMDMS	IPM	2,76	0,54/1,27/16,30/1,00	10,00/90,00	65	21,10	100 %	5,5
							90	4,02	19 %	
							100	0	0 %	
							110	0	0 %	
							120	0	0 %	
k3	MChDMS	DMDMS	IPM	2,70	0,56/1,30/16,67/1,00	10,00/90,00	65	15,36	100 %	5
							90	1,48	10 %	
							100	0	0 %	
							110	0	0 %	
							120	0	0 %	

MChDMS: metilciclohexilidimetoxisilano
DMDMS: dimetilidimetoxisilano
IPM: miristato de isopropilo

La Figura 10 es un gráfico de actividad relativa con respecto a temperatura para los ejemplos que se presentan en la Tabla 12.

En una realización, la composición de silano es una mezcla de dimetildimetoxisilano y metilciclohexildimetoxisilano.

El SCA puede incluir un 5-95 por ciento en moles de la composición de silano y un 95-5 por ciento en moles del ALA.

La presente composición catalítica proporciona adicionalmente una composición de polipropileno con una dureza elevada, y una isotacticidad elevada (es decir, un bajo contenido de fracciones solubles en xileno). Sin desear quedar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que la proporción molar de aluminio con respecto a SCA da como resultado una composición catalítica que replica la propiedad de autoextinción de catalizadores de tercera generación que usan ésteres del ácido benzoico como donadores de electrones. Los ésteres del ácido benzoico, tales como p-etoxi-benzoato de etilo (PEEB), sin embargo, proporcionan un olor indeseable a los polímeros resultantes tales como polipropileno. Mientras que usando catalizadores de cuarta generación que contienen un dador interno de fltalato, las presentes composiciones catalíticas pueden contener o no un éster del ácido benzoico. Las realizaciones de composiciones catalíticas sin un éster del ácido benzoico de forma correspondiente producen un polipropileno sin olor. En otras palabras, las presentes composiciones catalíticas replican sistemas de catalizador a base de PEEB y además producen una composición de polipropileno sin olor. Además, las presentes composiciones catalíticas satisfacen o superan la actividad de los catalizadores convencionales de cuarta generación, y en general, superan la actividad de los catalizadores de tercera generación.

También se desvela un proceso de polimerización. El proceso de polimerización incluye poner en contacto el propileno con una composición catalítica en un reactor de polimerización. La composición catalítica incluye una o más composiciones de procatalizador de Ziegler-Natta que tienen uno o más compuestos de metal de transición y uno o más ésteres de dadores de electrones internos de ácido dicarboxílico aromático, uno o más cocatalizadores que contienen aluminio, y un SCA. El SCA es una mezcla de un agente limitante de la actividad y una composición de silano como se ha descrito anteriormente en el presente documento. El método incluye el mantenimiento de la proporción molar de aluminio con respecto a SCA total de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 4:1. En otras palabras, la proporción de aluminio con respecto a SCA total se ajusta durante todo el proceso de polimerización para mantener o para controlar esta proporción en el intervalo de 0,5:1 a 4:1, o de 1:1 a 3:1, o 2,5:1. El proceso de polimerización incluye adicionalmente la formación de un polímero que contiene propileno.

El proceso de polimerización también puede incluir el mantenimiento, ajuste, o de otro modo el control de la proporción de aluminio con respecto a titanio en aproximadamente 45:1. Por lo tanto, la proporción de aluminio con respecto a SCA se controla mediante el ajuste de la cantidad de componentes de SCA introducidos en la reacción al que se mantiene el aluminio en una cantidad constante.

El proceso de polimerización incluye la introducción en el reactor de un SCA que es una mezcla de un éster de ácido alifático C₄-C₃₀ y una composición de silano. Esto produce un polímero que contiene propileno que no tiene olor.

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 tiene de 2-12 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. El polímero que contiene propileno puede tener un contenido de fracciones solubles en xileno de aproximadamente un 0,5 % a aproximadamente un 6,0 % en peso, o menos de aproximadamente un 5 % en peso.

El proceso de polimerización puede incluir la extinción, con la composición catalítica, del proceso o reacción de polimerización cuando la temperatura en el reactor de polimerización es superior a aproximadamente 100 °C. La presente composición catalítica permite una polimerización en estado estacionario sin riesgo de obstrucción del reactor, aglomeración de polímero, o una reacción de escape.

El proceso de polimerización puede ser un proceso en fase gaseosa, una suspensión, o un proceso de polimerización en volumen, que funciona en uno o más de un reactor. Un proceso de polimerización de fase gaseosa adecuado incluye el uso del modo de condensación así como el modo de super condensación en los que los componentes gaseosos incluyen compuestos inertes de bajo punto de ebullición añadidos que se indican en el reactor en forma líquida para fines de extracción de calor. Cuando se usan múltiples reactores, es deseable que funcionen en serie, es decir, el efluente del primer reactor se carga en el segundo reactor y una cantidad de monómero adicional o un monómero diferente se añaden para continuar la polimerización. El catalizador adicional a los componentes del catalizador (que es procatalizador o cocatalizador) se puede añadir, así como cantidades adicionales de la mezcla de SCA, otra mezcla de SCA, o alcoxisilanos adicionales y/o uno o más agentes limitantes de la actividad.

El proceso de polimerización se puede realizar en dos reactores en los cuales dos olefinas, tales como propileno y etileno, se ponen en contacto para preparar un copolímero. El polipropileno se prepara en el primer reactor y un

5 copolímero de etileno y propileno se prepara en el segundo reactor en presencia del polipropileno del primer reactor. Independientemente de la técnica de polimerización usada, se entiende que el SCA, el procatalizador, y/o el cocatalizador del mismo se pueden poner en contacto en ausencia de otros componentes de polimerización, especialmente monómero, antes de su adicional reactor. Los procesos de polimerización doble que se han mencionado anteriormente pueden ser polimerizaciones en solución.

10 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 que se han mencionado anteriormente son temperaturas medias de la mezcla de reacción medidas en las paredes del reactor. Las regiones aisladas del reactor pueden experimentar temperaturas localizadas que superan los límites que se han mencionado anteriormente.

15 También se desvela otro proceso de polimerización. El proceso de polimerización incluye hacer reaccionar un gas que comprende propileno y una composición catalítica en un reactor de polimerización. La composición catalítica está formada por una composición de procatalizador de Ziegler-Natta, un dador de electrones internos, un cocatalizador que contiene aluminio, y un agente de control de la selectividad (SCA). El SCA es una mezcla de un agente limitante de la actividad y una composición de silano y puede ser cualquiera de los SCA que se han descrito anteriormente. El proceso incluye adicionalmente la formación de un lecho fluidizado de partículas de polímero. El lecho fluidizado tiene una densidad aparente. El método incluye la reducción de una presión parcial del propileno para aumentar la densidad aparente del lecho fluidizado sin obstruir el reactor. El proceso incluye el mantenimiento, ajuste, o de otro modo el control de la proporción de aluminio con respecto a SCA total de 0,5:1 a 4:1.

20 La reacción se puede producir en un reactor de polimerización en lecho fluidizado. Un reactor de polimerización en lecho fluidizado incluye una sección superior más ancha que sirve para separar el polímero fluidizado del gas que circula continuamente a través del reactor. El gas incluye propileno (gaseoso y/o líquido) solo o en combinación con un gas vehículo tal como hidrógeno, nitrógeno y/o un gas noble. El gas puede incluir adicionalmente un segundo gas de alfa-olefina, tal como gas etileno, para la polimerización de un propileno y copolímero de alfa-olefina. El gas propileno también puede incluir gas propileno recirculado y gas vehículos solo o en combinación con gas propileno virgen.

25 La composición catalítica se introduce en la corriente de gas. La composición catalítica puede ser cualquier composición de catalizador de Ziegler-Natta que se desvela en el presente documento. La composición catalítica se introduce en la corriente de gas. El gas propileno y la composición catalítica se ponen en contacto y reaccionan de forma exotérmica en el reactor. El lecho fluidizado se forma como resultado del crecimiento de partículas de polímero, partículas de polímero formadas, y una pequeña cantidad de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del gas polimerizable (es decir, el gas propileno) y opcionalmente mediante la modificación de gases presentes en el reactor. El lecho se fluidiza mediante el paso continuo del gas a través del mismo. El lecho fluidizado tiene el aspecto general de una masa densa de partículas que se mueven de forma individual tal como se crean mediante la percolación del gas a través del lecho. El lecho fluidizado se mantiene a una altura esencialmente constante mediante la extracción de una parte del lecho como producto a la tasa de formación del producto de polímero en partículas. La tasa de generación de calor se relaciona directamente con la tasa de producción. Por lo tanto, la limitación principal en la tasa de producción del polímero es la tasa a la que el calor se puede extraer de la zona de polimerización.

30 Como se usa en el presente documento, "obstrucción del reactor" es el crecimiento o adhesión de polímero sobre las paredes del reactor. La "obstrucción del reactor" también se produce cuando las partículas de flujo libre del lecho fluidizado se aglomeran y forman trozos dentro del reactor. Los Solicitantes han descubierto de forma sorprendente que la provisión de la presente composición catalítica en el reactor permite de forma ventajosa un aumento de la densidad aparente fluidizada del lecho sin obstruir el reactor. En otras palabras, la densidad aparente del lecho puede aumentar sin incluir de forma adversa en la distribución de la partícula fluidizada del lecho.

35 La densidad aparente del lecho fluidizado se aumenta mediante la reducción de la presión parcial del propileno en el gas y/o en el reactor. Las presentes composiciones catalíticas permiten de forma ventajosa la capacidad de aumentar la densidad aparente del lecho fluidizado sin poner en riesgo la obstrucción del reactor. De manera correspondiente, un aumento de la densidad aparente del lecho fluidizado mejora de forma ventajosa la productividad. La densidad aparente del lecho fluidizado se puede aumentar de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 100 % (o cualquier valor entre los mismos), o de aproximadamente un 20 % a aproximadamente un 80 %, o una cantidad superior de un 50 % a un 100 %. Por ejemplo, un reactor puede tener una densidad aparente del lecho fluidizado de 10 toneladas/cm³. El uso de la presente composición catalítica puede aumentar esta densidad aparente de 10 toneladas aproximadamente 11 toneladas/cm³ (un aumento de un 10 %) a aproximadamente 20 toneladas/cm³ (un aumento de un 100 %), o cualquier valor entre los mismos.

40 La capacidad para reducir la presión parcial del propileno sin riesgo de obstrucción del reactor tiene una ventaja adicional. La presión parcial del propileno se puede reducir para aumentar el tipo de permanencia de la composición catalítica en el reactor. Al proporcionarle al catalizador más tiempo para que reaccione con el gas, el aumento del tiempo de permanencia aumenta de forma correspondiente la actividad del catalizador y la productividad del reactor. El tiempo de permanencia de la composición catalítica puede aumentar de aproximadamente un 10 % a

aproximadamente un 100 % (o cualquier valor entre los mismos). Por ejemplo, un reactor puede experimentar un tiempo de permanencia del catalizador de una hora.

5 La capacidad para reducir la presión parcial del propileno sin riesgo de obstrucción del reactor tiene además una ventaja adicional. La presión parcial del propileno se puede reducir sin hacer decrecer o disminuir la tasa de producción del polímero. En otras palabras, mediante el aumento de la densidad aparente del lecho fluidizado, se requiere menos material de partida de propileno para producir la misma cantidad de producto de polímero. Por ejemplo, un reactor que usa un catalizador de Ziegler-Natta convencional puede tener una tasa de producción de aproximadamente 15 toneladas/hora con una presión parcial de propileno de aproximadamente 28 kg/cm². Un reactor que usa la presente composición catalítica puede tener una tasa de producción de aproximadamente 15 toneladas/hora y requiere una presión parcial de propileno inferior a 28 kg/f/cm² o de aproximadamente 24-26 kg/f/cm².

15 El gas puede tener una temperatura de condensación. Como se usa en el presente documento, la "temperatura de condensación" es la temperatura a la que el condensado de propileno líquido comienza a formarse en el gas propileno. La "temperatura del lecho menos la temperatura de condensación" es la diferencia entre la temperatura del lecho fluidizado y la temperatura de condensación del gas propileno. La aplicación de la presente composición catalítica en el proceso de polimerización proporciona una diferencia de temperatura de 1-10 °C o superior a 1-2 °C, o a 5-6 °C entre la temperatura de condensación del gas propileno y la temperatura del lecho.

20 Esta diferencia de 1-10 °C, también se conoce como el valor del lecho menos el de la condensación, conlleva varias ventajas. Los reactores que usaran sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta convencionales generalmente presentan un valor de lecho menos condensación de aproximadamente 1-2 °C. Este valor de lecho menos condensación de 1-2 °C da como resultado una cantidad de propileno líquido que está presente en el reactor. El propileno líquido sirve para absorber el calor de la reacción (en particular durante repuntes de producción hubo irregularidades de producción o interrupción de producción) y evitan la obstrucción del reactor.

30 El uso de la presente composición catalítica evita el riesgo de obstrucción del reactor como se ha discutido anteriormente. En consecuencia, el valor de lecho menos condensación puede aumentar sin ningún impacto adverso en la reacción y/o polímero. El aumento del valor de lecho menos condensación reduce, o elimina completamente, la presencia de propileno líquido en el reactor. Esto es ventajoso ya que menos propileno líquido presente en el reactor corresponde a más propileno reciclado de nuevo en la corriente de gas. Más propileno reciclado corresponde a más propileno disponible para la polimerización. Por lo tanto, la reducción de la cantidad de propileno líquido en el reactor aumenta la cantidad de propileno disponible para producción mejorando de ese modo la eficacia de la producción. Además, una reducción, o eliminación, de propileno líquido en el reactor simplifica la retirada del producto. Con la presencia de menos (o nada) propileno líquido en el reactor, menos (o nada) propileno líquido se pierde después del aislamiento del polímero que contiene propileno. De hecho, sin propileno líquido en el reactor, un proceso de separación se elimina completamente.

40 La presente composición catalítica proporciona un aumento de la productividad y ventajas de operabilidad. La provisión de la presente composición catalítica en el proceso de polimerización: 1) permiten la reducción de la presión parcial del gas propileno reduciendo la cantidad de material de partida; 2) aumenta la densidad aparente del lecho fluidizado que; 3) reduce la velocidad del gas a través del reactor y aumenta el tiempo de permanencia del catalizador; y 4) aumenta la tasa de producción; 5) aumenta la productividad; a la vez que se 6) mantiene una operabilidad razonable. Todas estas ventajas se producen sin el riesgo de obstrucción del reactor.

45 Además, la provisión de la presente composición catalítica emite un funcionamiento continuo a través de tiempos transitorios, y da como resultado temperaturas coherentes del manguito del reactor durante el fusilamiento del reactor ya que no se forman trastornos estáticos o de capas en la pared del reactor.

50 El proceso puede formar un homopolímero de polipropileno con un contenido de fracciones solubles en xileno de aproximadamente un 0,5 % a aproximadamente un 6 % en peso. Además, el aumento del tiempo de permanencia del gas propileno contribuye la formación de una composición que contiene propileno con menos de 3 ppm, o menos de 1 ppm, de titanio residual. La composición catalítica puede acabar con la reacción de polimerización cuando la temperatura del lecho fluidizado es superior a aproximadamente 100 °C.

60 También se desvela otro proceso de polimerización. El proceso incluye la introducción de un gas propileno, un gas etileno y una composición catalítica en un reactor de polimerización. La composición catalítica contiene una composición de procatalizador de Ziegler-Natta, un dador de electrones internos de éster de ácido dicarboxílico aromático, un cocatalizador que contiene aluminio, y un agente de control de la selectividad (SCA). El SCA incluye una mezcla de un agente limitante de la actividad y una composición de silano. El proceso incluye adicionalmente el mantenimiento de una proporción de aluminio con respecto a SCA total de 0,5:1 a 4:1, y la formación de un copolímero de propileno y etileno.

65 El proceso puede incluir la formación de un copolímero aleatorio de propileno y etileno que tiene un contenido de etileno superior a aproximadamente un 4 % en peso, o de aproximadamente un 4 % a aproximadamente un 10 % en

peso de etileno. El proceso puede incluir la formación de partículas esféricas del copolímero de propileno y etileno.

Las partículas de copolímero de propileno-etileno aleatorio con un contenido de etileno superior a un 4 % producidas con sistemas catalíticos de Ziegler-Natta convencionales tienden a tener una morfología "similar a palomitas de maíz" incoherente, irregular o de otro modo. Las soluciones para este problema incluyen una reducción de la presión parcial del propileno durante la polimerización. El uso del presente sistema catalítico no requiere la reducción de la presión parcial del propileno para eliminar la morfología de tipo "palomitas de maíz" de las partículas de copolímero de propileno y etileno. El uso de la presente composición catalítica proporciona partículas de copolímero de propileno y etileno aleatorio esféricas o casi esféricas.

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

Ejemplos

Se usó un catalizador SHAC™ 320 disponible en el mercado. El Procatalizador A se preparó de acuerdo con el documento de Patente de Estados Unidos N.º 5.093.415. En consecuencia, Mg(OEt)₂ se puso en suspensión en una mezcla a 50/50 (vol/vol) de TiCl₄ /MCB (monoclorobenceno) (20 litros/kilogramo de Mg(OEt)₂) con DIBP (ftalato de diisobutilo) (0,3 litros/kilogramo de Mg(OEt)₂). Después de calentar la mezcla a 106 °C durante 60 minutos, ésta se filtró. La masa húmeda resultante se puso en suspensión en una mezcla a 50/50 (en volumen) de TiCl₄ /MCB (20 Litros/kilogramo de Mg(OEt)₂) a 106 °C durante 30 minutos, se filtró, y el proceso se repitió una vez más. El sólido resultante se aclaró con isopentano y a continuación se secó con flujo de nitrógeno caliente. El procatalizador resultante contenía un 2,5 por ciento de Ti en peso.

Polimerización en Fase Líquida en Reactores de Polimerización en Paralelo (PPRs, de Symyx)

El tamaño de partícula del catalizador del catalizador empolvó se redujo mediante la agitación del polvo con una barra de agitación durante 30-45 minutos.

Todos los SCA y los ALA se diluyeron a 0,005 M en Isopar E™, excepto S-191 que se disolvió en tolueno antes de la inyección en los PPRs. TEA1 se preparó en Isopar E™ y se usó como soluciones de 0,02 o 0,1 M.

Los reactores PPR purgados se calentaron a 50 °C, el disolvente preparado de TEA1 e Isopar E™ se añadió a cada reactor, seguido por la reacción de H₂ a una presión estabilizada de 34,5 kPa (5 psig). Los reactores se calentaron a la temperatura asignada (67, 100 o 115 °C). Se añadió propileno a 689,5 kPa (100 psig) y se permitió que se estabilizara durante 10 min. A cada reactor se añadió SCA o mezcla de SCA y SLA y una cantidad de 500 ul de fluido Isopar E™ va seguida inmediatamente por la adición de catalizador (275 ul) y una cantidad de 500 ul de fluido Isopar E™. Las reacciones interrumpieron con CO₂ después de 60 minutos o cuando se alcanzó la conversión relativa máxima de 110.

Polimerización en Fase Gaseosa:

El reactor es un modelo a escala piloto, de 35 cm de diámetro y de 8,4 m de altura. El reactor contiene un lecho fluidizado de polvo de polipropileno, que se fluidifica por medio de un compresor y una corriente de gas de reciclado. El control de la temperatura del reactor se consigue enfriando la corriente de gas de reciclado por medio de un intercambiador de calor en línea.

El catalizador, TEAL y un agente de control de la selectividad (SCA) o dador se alimentan continuamente al reactor. Las alimentaciones se controlan de un modo tal como para mantener proporciones molares específicas de aluminio con respecto a SCA y de TEAL con respecto a titanio.

Propileno, etileno (en el caso de producción de copolímero aleatorio de etileno) hidrógeno, y nitrógeno se añaden continuamente para mantener la presión total y proporciones molares de hidrógeno con respecto a Propileno y etileno con respecto a propileno (in en el caso de producción de copolímero aleatorio de etileno) objetivo. La presión total y la presión parcial del propileno se indican en la Tabla así como la proporción molar de hidrógeno/propileno.

El producto de resina se transfiere desde el lecho fluidizado a un tambor de recepción purgado continuamente con nitrógeno humidificado.

El tiempo de permanencia promedio, basándose en la tasa de producción y en el peso del lecho del reactor es aproximadamente 2 horas. La productividad del catalizador se determina a partir del análisis de titanio del producto de polipropileno. Con el fin de comparar las productividades obtenidas a diferentes tiempos de permanencia, los resultados se normalizan con respecto a un tiempo de permanencia promedio de 2 horas usando una constante de desintegración determinada por vía experimental.

ES 2 711 342 T3

Generalmente las condiciones estándar son:

altura del lecho de resina	32 kg
presión parcial del propileno	2,206 kPa
velocidad del gas de reciclado	0,36 m/s
temperatura del reactor	65 °C
presión del reactor	2,896 kPa

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica que comprende:
- 5 una o más composiciones de procatalizador de Ziegler-Natta que comprenden uno o más compuestos de metal de transición y
uno o más ésteres de dadores de electrones internos de ácido dicarboxílico aromático;
uno o más cocatalizadores que contienen aluminio; y
un agente de control de la selectividad (SCA) que comprende una mezcla de un éster de alquilo de un ácido
10 alifático C₄-C₃₀ como un agente limitante de la actividad y una composición de silano, y una proporción molar de aluminio con respecto a SCA total de 0,5:1 a 4:1, en la que
la composición de silano es una mezcla de dimetildimetoxisilano y un miembro seleccionado entre el grupo que
consiste en dicitlopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, y n-propiltrimetoxisilano.
- 15 2. La composición catalítica de la reivindicación 1 en la que la proporción molar de aluminio con respecto a SCA total es de 1:1 a 3:1.
3. La composición catalítica de la reivindicación 1 en la que el éster alifático C₄-C₃₀ se selecciona entre el grupo que
20 consiste en miristato de isopropilo, sebacato de di-n-butilo, y combinaciones de los mismos.
4. La composición catalítica de la reivindicación 1 en la que el SCA comprende un 60-97 por ciento en moles del éster alifático C₄-C₃₀ y un 3-40 por ciento en moles de la composición de silano.
5. La composición catalítica de la reivindicación 1 que comprende miristato de isopropilo y dicitlopentildimetoxisilano.
25
6. La composición catalítica de la reivindicación 1 que comprende sebacato de di-n-butilo y dicitlopentildimetoxisilano.
7. La composición catalítica de la reivindicación 1 que comprende un éster de alquilo de un ácido alifático C₈-C₃₀, y
30 el polímero formado a partir de la composición catalítica no tiene olor.

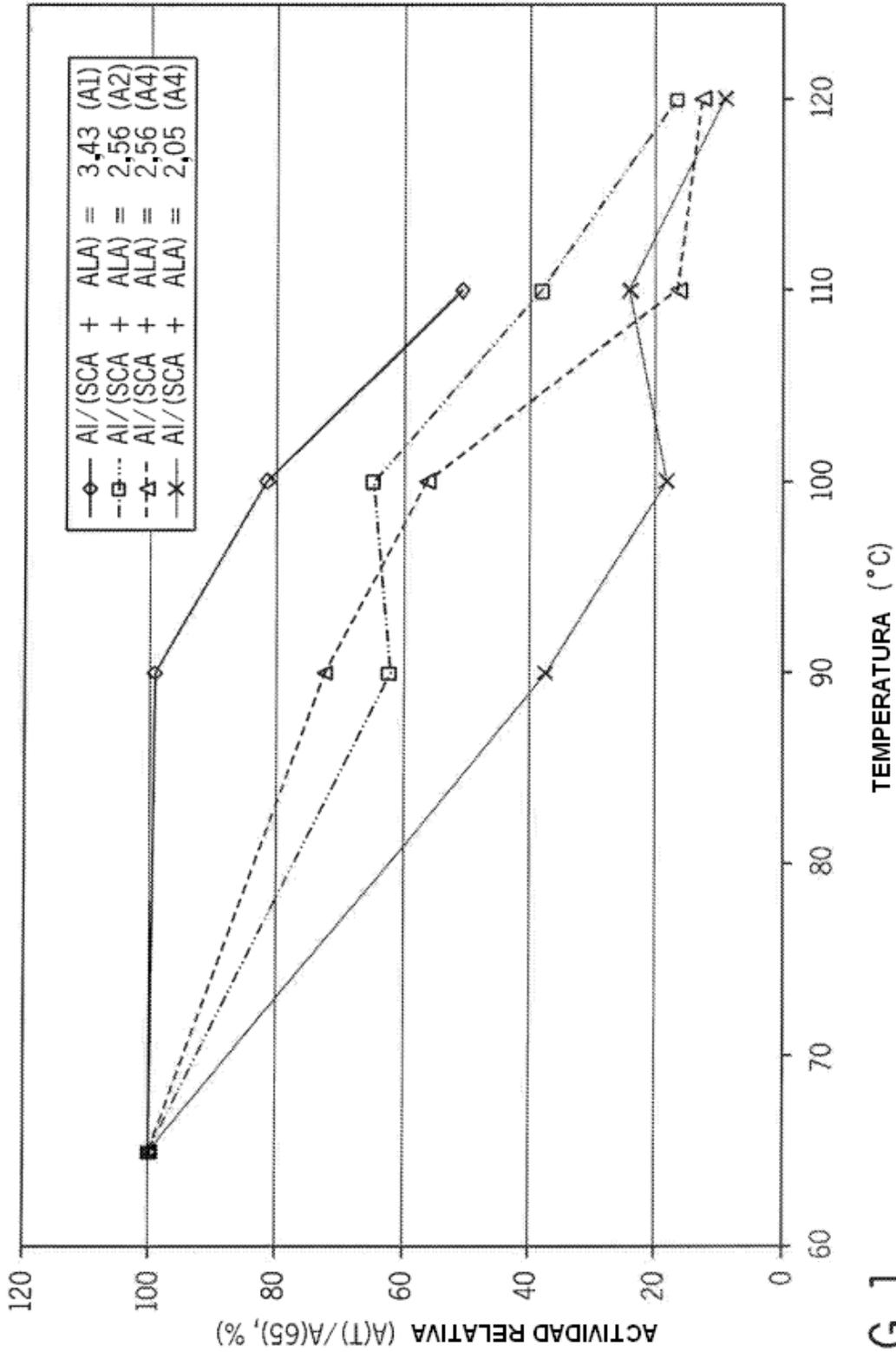


FIG. 1

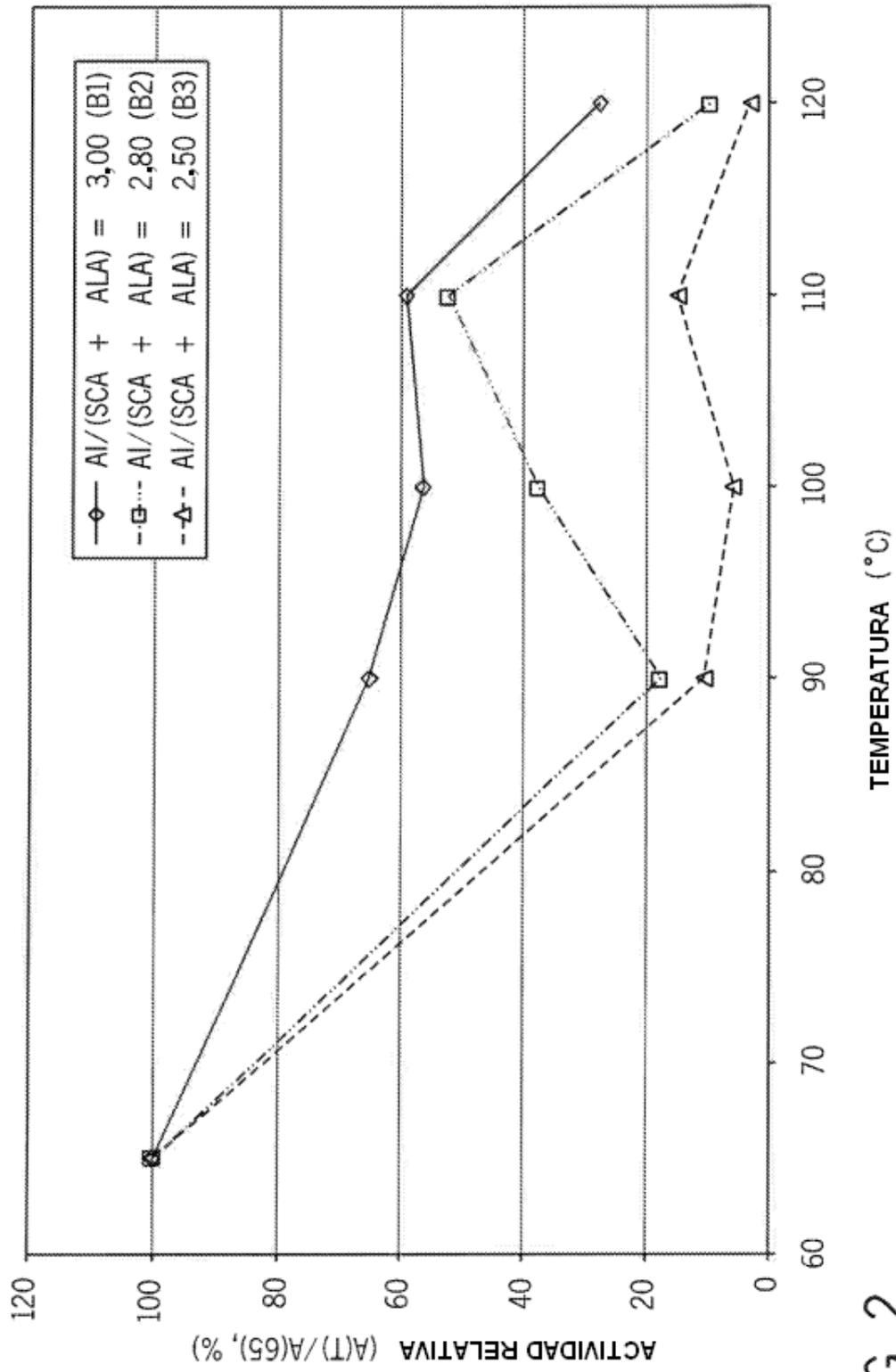


FIG. 2

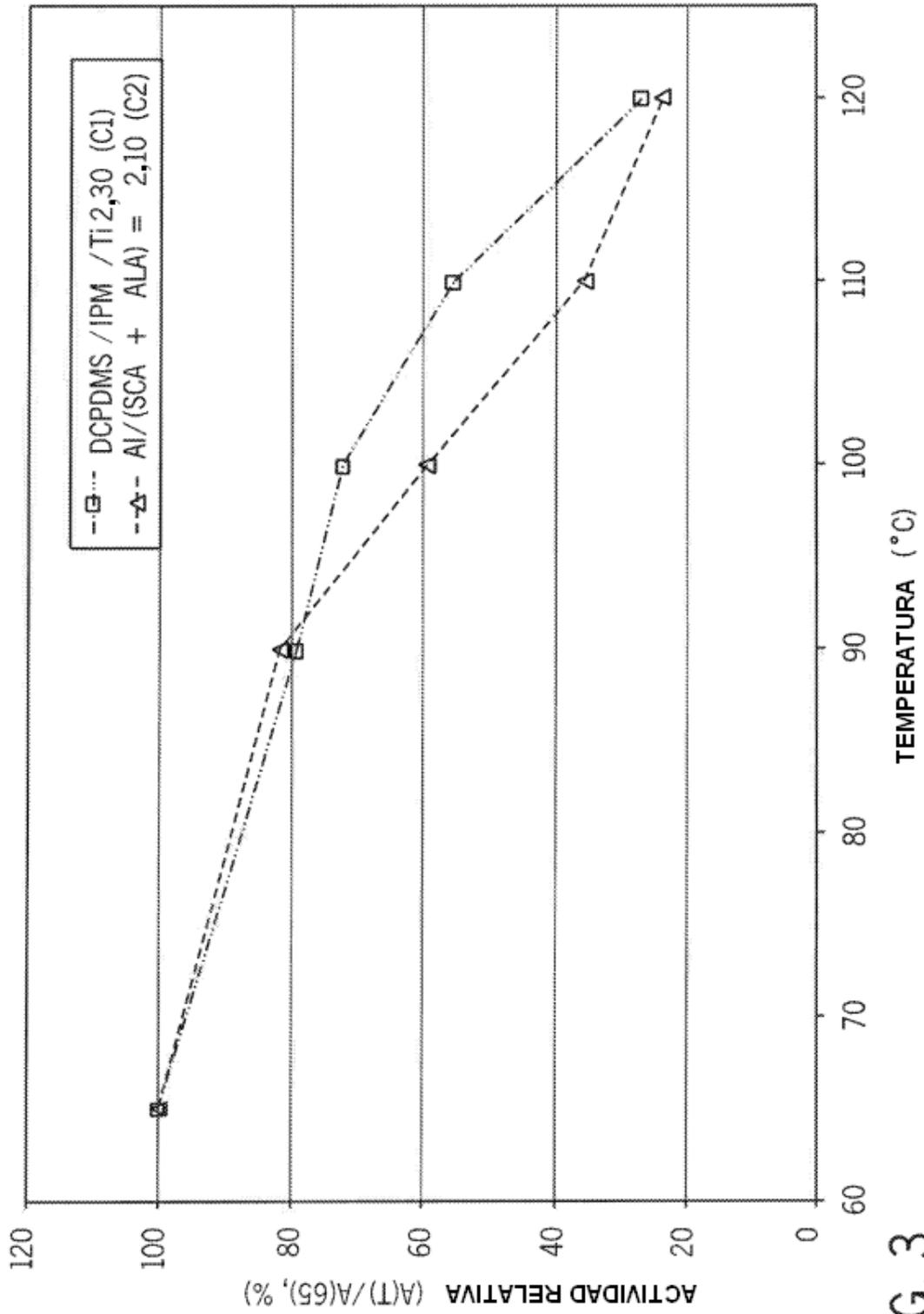


FIG. 3

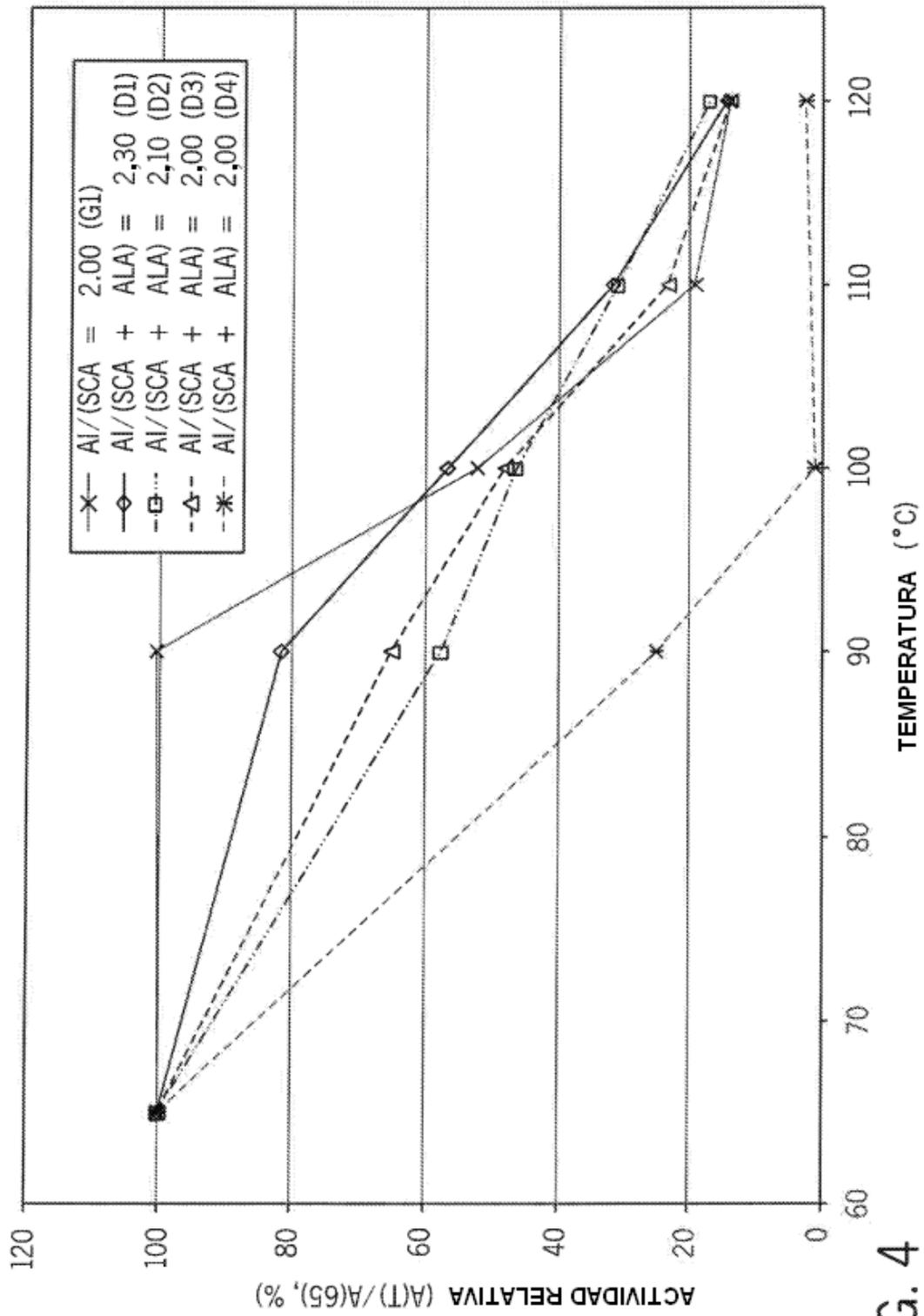


FIG. 4

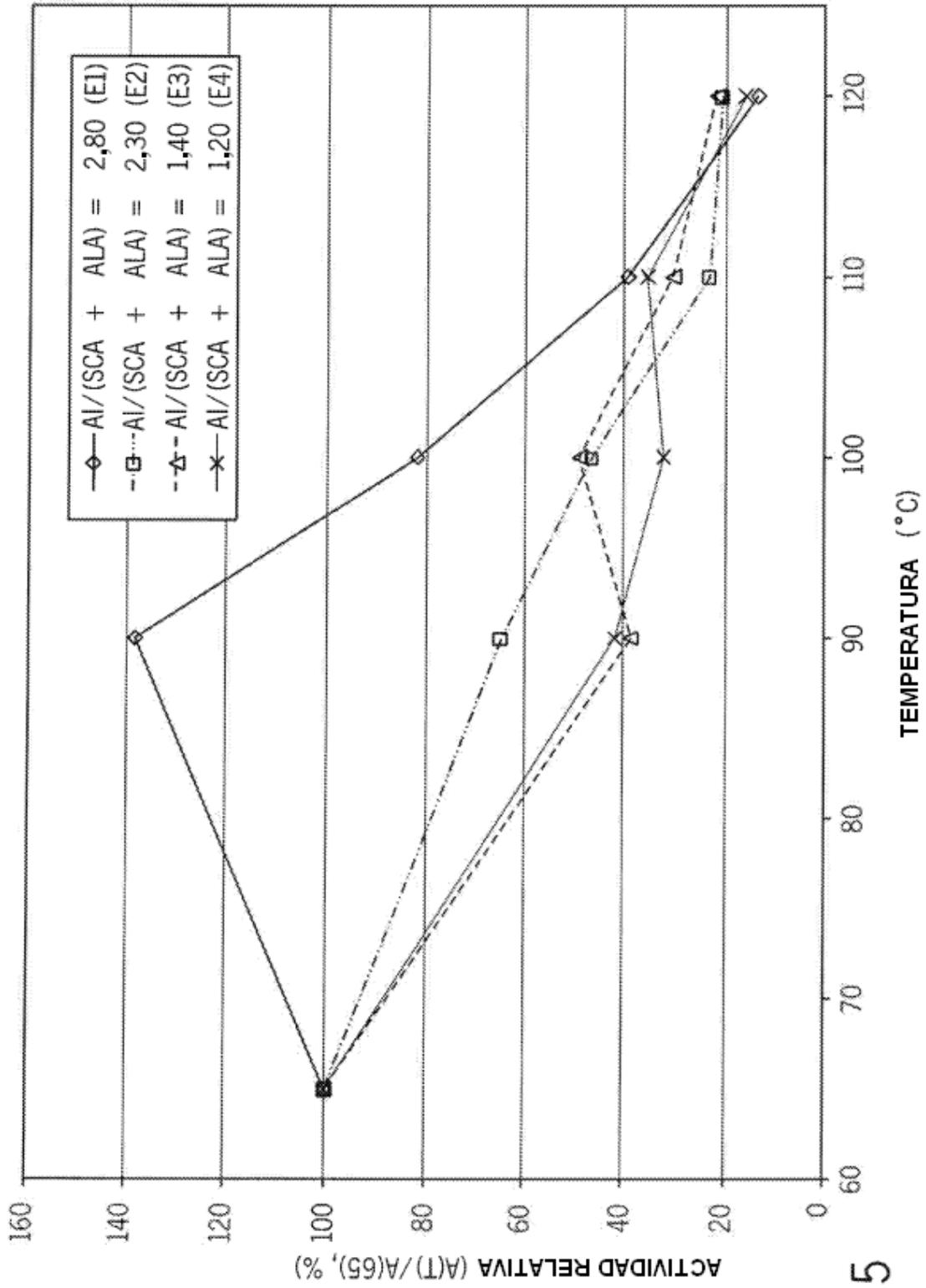


FIG. 5

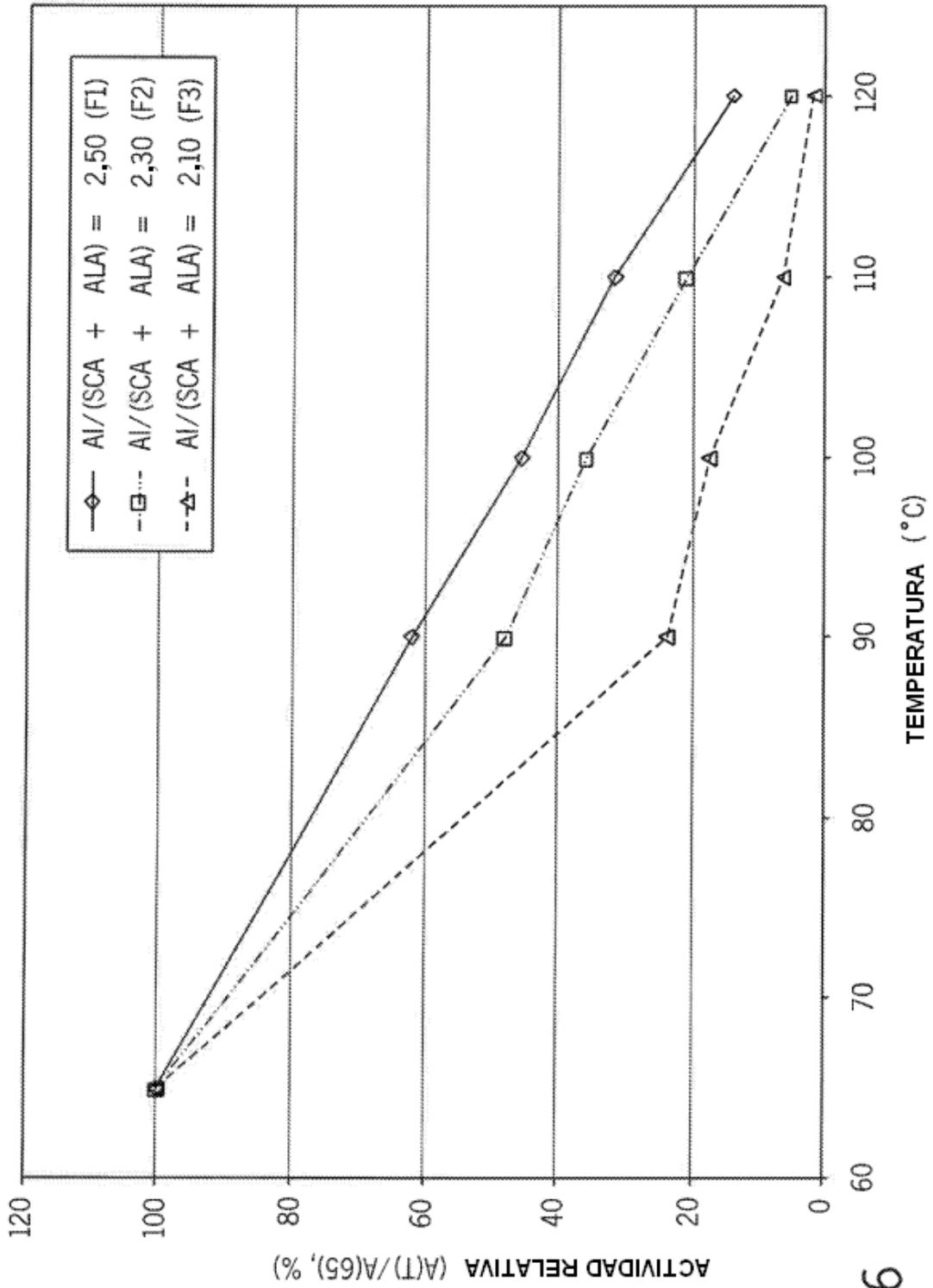


FIG. 6

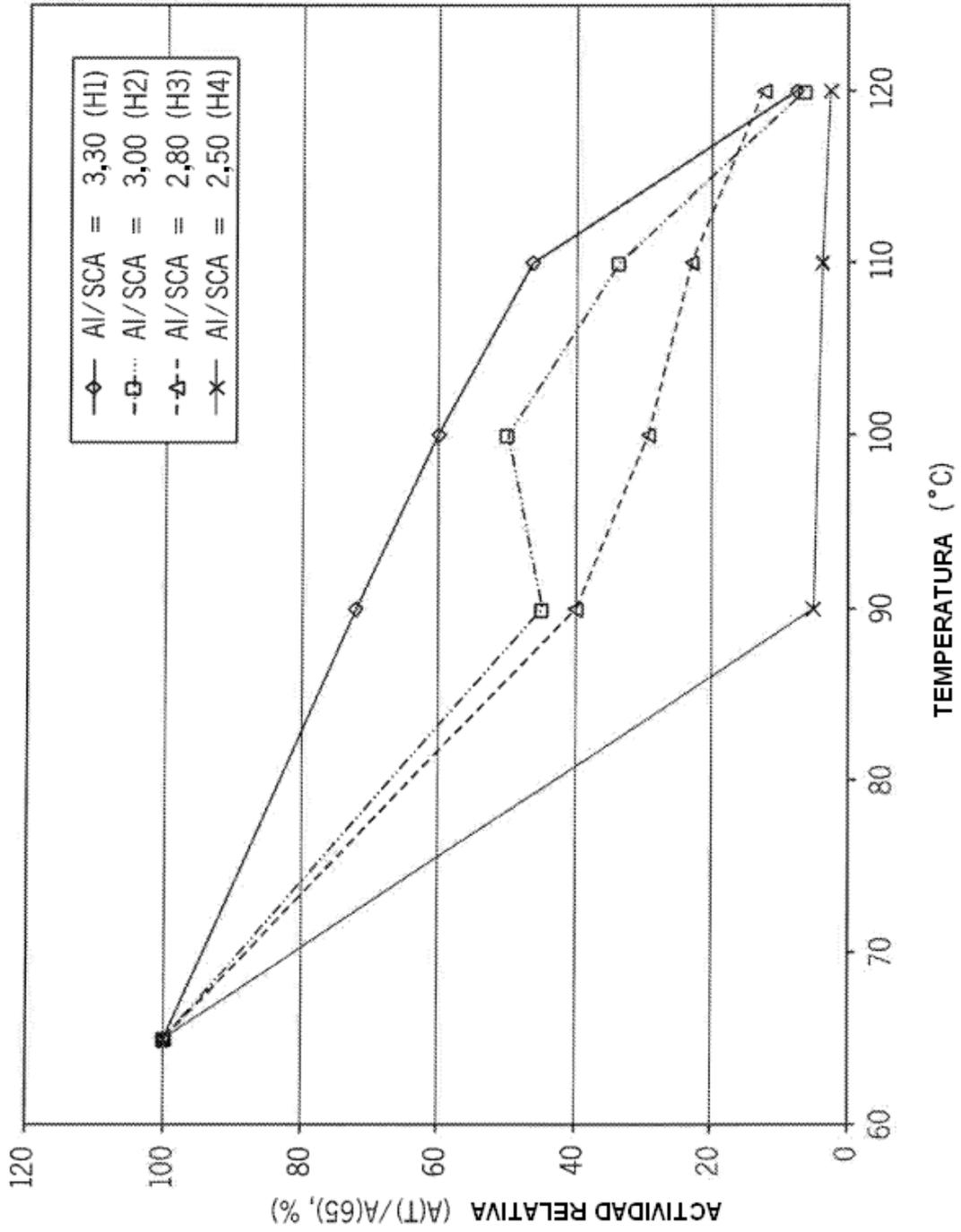


FIG. 7

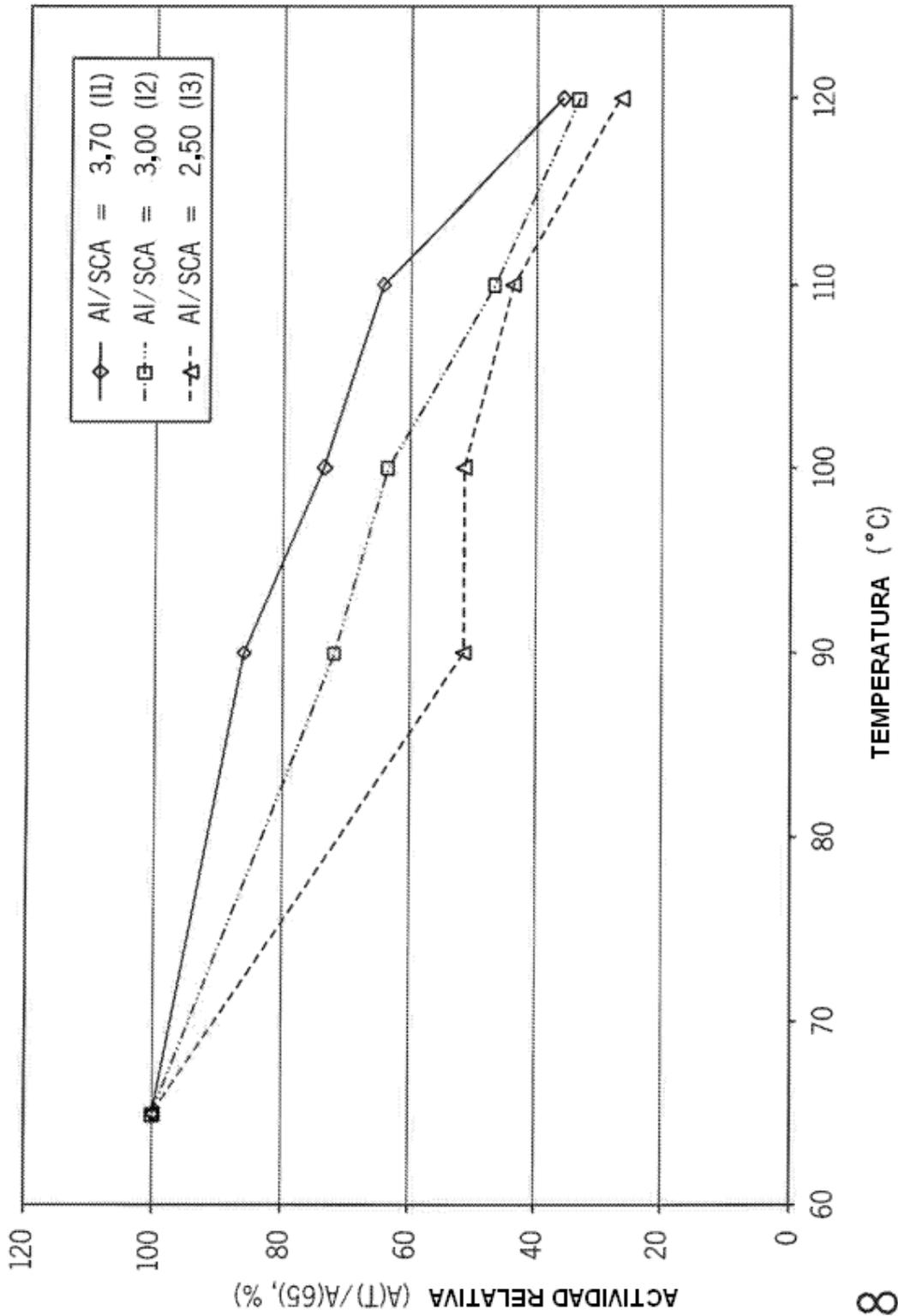


FIG. 8

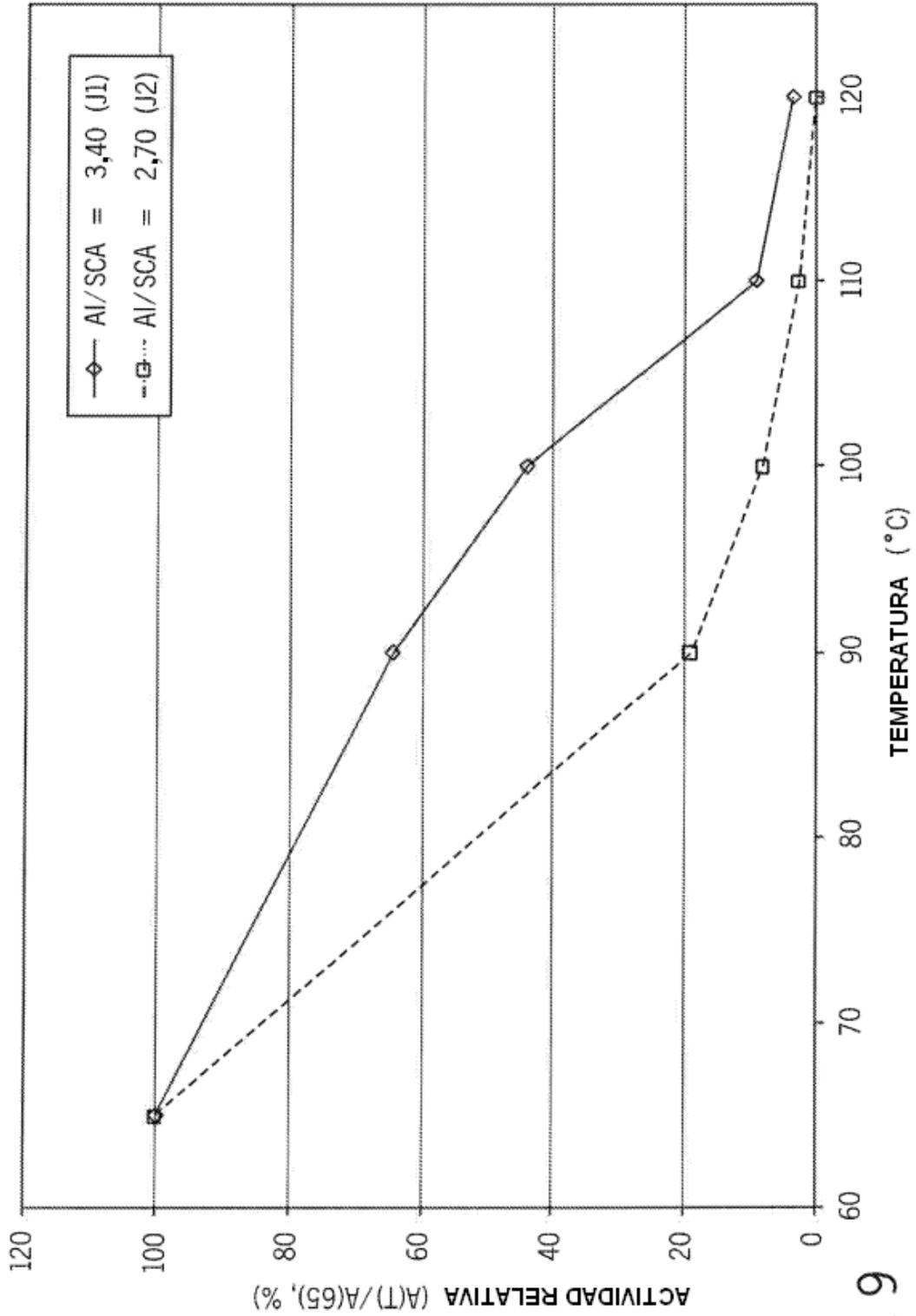


FIG. 9

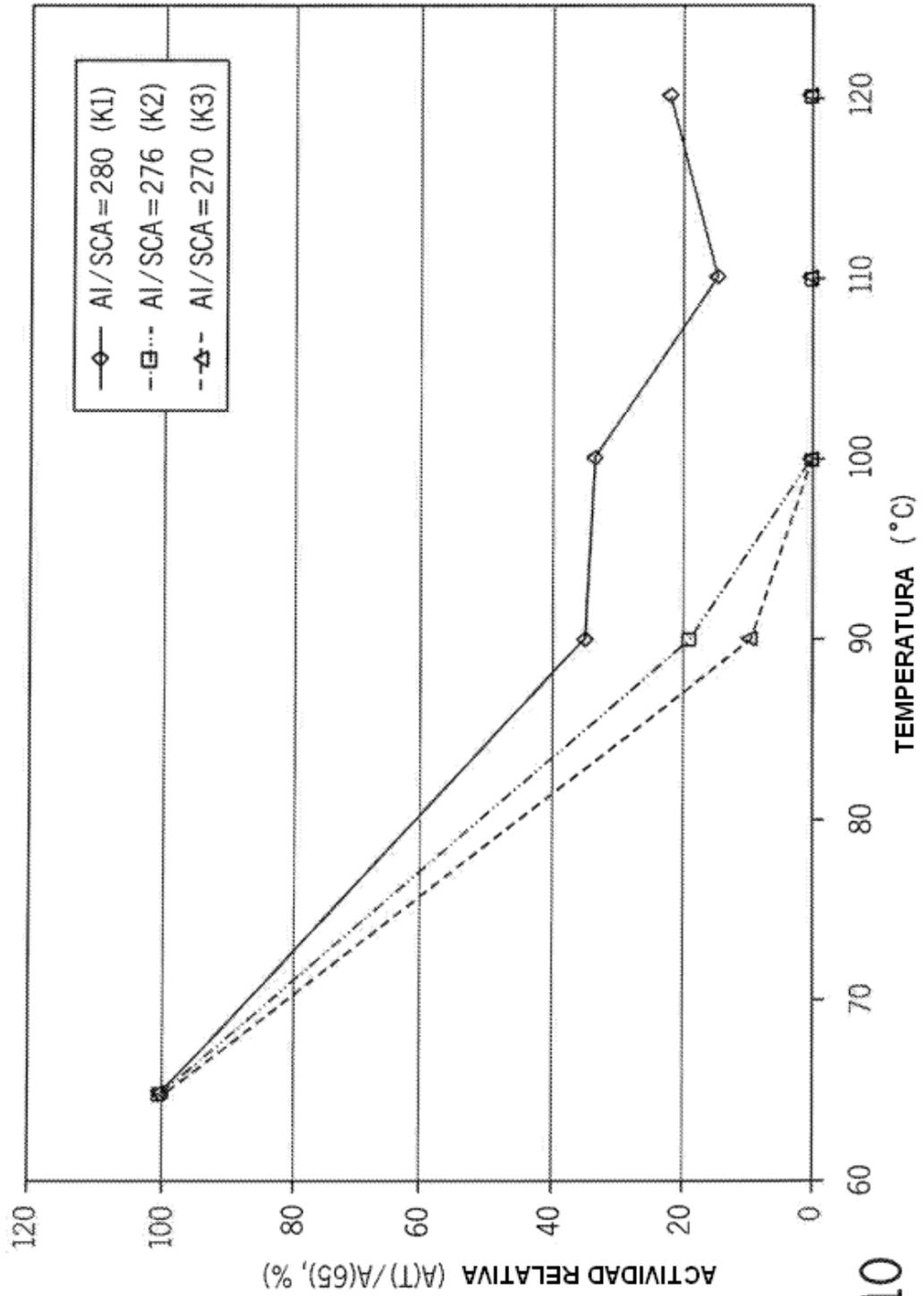


FIG. 10