

SISTEMA CATALIZADOR PARA LA PRODUCCION DE POLIOLEFINAS Y

METODO PARA HACER Y USAR EL MISMO

Campo

- 5 [0001] La presente invención generalmente se relaciona con el campo de síntesis de poliolefina, y más particularmente, composiciones y sistemas catalizadores para la polimerización de olefinas.

Antecedentes

- 10 [0002] Comercialmente, las poliolefinas son sintetizadas usando sistemas catalizadores de polimerización Ziegler-Natta. Estos sistemas típicamente incluyen una especie química con un componente de metal de transición y compuestos haluros, junto con un donante de electrón interno opcional. Adicionalmente, estos sistemas pueden incluir un co-catalizador, uno o más agentes de control de selectividad (SCA), y uno o más agentes limitadores de actividad (ALA). Ciertos SCA y ALA, así como su funcionalidad en sistemas de polimerización, se describen en la Patente No. US 7,491,670, cuyo contenido se incorpora acá por referencia.

- [0003] En varias aplicaciones, se prefieren niveles bajos de compuestos orgánicos volátiles (VOC), y en algunos casos, son regulados por varios cuerpos gubernamentales. De hecho, los niveles altos de VOC son desfavorables por razones de salud, organolépticos, y ambientales. Sin embargo, varios constituyentes ALA conocidos y sus productos de descomposición pueden estar contenidos en el producto de poliolefina final, pueden contribuir a los niveles de VOC de ese producto final, y han sido tradicionalmente difíciles de purificar del producto final antes que éste sea usado en bienes de consumo.

- [0004] Por lo tanto, existe una necesidad por un sistema catalizador de polimerización que minimice la introducción de VOC.

Resumen

[0005] En un intento por superar las deficiencias indicadas, aspectos de la presente invención están dirigidos hacia sistemas catalizadores para polimerización de mezclas que comprenden una olefina.

5 [0006] La presente invención se basa en la comprensión que menores valores de VOC son obtenidos usando ciertos ésteres que contienen bajo carbono como ALA en sistemas catalizadores de polimerización de olefina. Una primera modalidad de la invención está dirigida a sistemas catalizadores para polimerización de mezclas que comprenden una olefina. El sistema catalizador incluye un agente de control de
10 selectividad que comprende por lo menos un compuesto que contiene silicio que contiene por lo menos un grupo alcoxi C1-C10 unido a un átomo de silicio y una cantidad de uno o más compuestos agentes, dicho compuesto agente comprende ésteres mono o policarboxílicos C2-C13 de ácidos carboxílicos C2-C7 alifáticos y derivados inertemente sustituidos de los mismos.

15 [0007] La misma o una diferente modalidad se dirige hacia sistemas catalizadores para polimerización de mezclas que comprenden una olefina. El sistema catalizador incluye uno o más catalizadores de polimerización, un agente de control de selectividad que comprende por lo menos un compuesto que contiene silicio que contiene por lo menos un grupo alcoxi C1-C10 unido a un átomo de silicio, y una
20 cantidad de uno o más compuestos agentes, dicho compuesto agente comprende ésteres mono o policarboxílicos C2-C13 de ácidos carboxílicos C2-C7 alifáticos y derivados inertemente sustituidos de los mismos.

[0008] Una modalidad adicional de la invención está dirigida a un proceso de polimerización. El proceso incluye poner en contacto una olefina o una mezcla de la
25 olefina y uno o más comonómeros copolimerizables bajo condiciones de polimerización con un sistema catalizador que incluye uno o más catalizadores de polimerización, un agente de control de selectividad que comprende por lo menos un compuesto que contiene silicio que contiene por lo menos un grupo alcoxi C1-

C10 unido a un átomo de silicio, y una cantidad de uno o más compuestos agentes, dicho compuesto agente comprende ésteres mono o policarboxílicos C2-C13 de ácidos carboxílicos C2-C7 alifáticos y derivados inertemente sustituidos de los mismos.

- 5 [0009] Los objetos y ventajas de la presente invención serán apreciados en mayor detalle en vista de la siguiente descripción detallada y las figuras provistas acá.

Descripción Detallada

- 10 [0010] A menos que claramente se defina lo contrario a partir del contexto, cualquier rango de valores presentado en la siguiente Descripción Detallada y las Reivindicaciones incluye cada punto final así como cada número completo o parte fraccional del mismo, dentro del rango definido. Adicionalmente, se puede aplicar lenguaje de aproximación para modificar cualquier representación cuantitativa que pueda variar sin resultar en un cambio en la función básica a la cual se relaciona.
- 15 En consecuencia, un valor modificado por un término o términos, tales como “aproximadamente” y “sustancialmente”, puede no estar limitado al valor preciso especificado.

- [0011] Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos se refieren a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y protegida por CRC Press, Inc., 2001.
- 20 También, cualquier referencia a un Grupo o Grupos debe ser al Grupo o Grupos como se reflejan en esta Tabla Periódica de Elementos usando el sistema IUPAC para numeración de grupos. Para propósitos de la práctica de patentes de Estados Unidos, los contenidos de cualquier patente, solicitud de patente o publicación referenciada acá se incorporan acá por referencia en su totalidad (o la versión de
- 25 EE.UU. equivalente de la misma se incorpora así por referencia) especialmente con respecto a la divulgación de técnicas sintéticas, materias primas, y conocimiento general en el arte.

[0012] Como se usa acá, el término “(poli)” significa opcionalmente más de uno, o definido alternativamente, uno o más. Por el término “ácido mono o policarboxílico alifático o cicloalifático” se refiere a un compuesto que contiene por lo menos un grupo de ácido carboxílico cuyo átomo de carbono se une a un átomo de carbono que no es parte de un sistema de anillo aromático. El término “aromático” se refiere a un sistema de anillo poliatómico que contiene $(4n+2)$ π -electrones, en donde n es un entero mayor o igual a 1. El término “inerte” o “inertemente sustituido” como se usa acá se refiere a grupos o sustituyentes que no interactúan más con ningún otro componente o reactivo usado en el proceso de polimerización o que no interactúan en una forma que es significativamente dañina para el proceso de polimerización deseado.

[0013] Para el propósito de esta descripción, el término “compuestos orgánicos volátiles” o “VOC” significa hidrocarburos C_{6-18} que comprenden oligómeros de material C_2 y C_3 , así como cualquier aceite de peso molecular bajo y químicos en el proceso que estén presentes. Estos pueden ser medidos por métodos descritos más adelante.

[0014] A menos que se indique lo contrario o convencional en el arte, todas las partes y porcentajes usados acá se basan en peso. El término “porcentaje equivalente” se basa en equivalentes de ALA, lo cual es moles de ALA multiplicado por el número de grupos de carboxilato por molécula y equivalentes de compuesto de silano, lo cual es moles de SCA multiplicado por el número de átomos de silicio que se unen a uno o más grupos alcoxi por molécula respectivamente. El término “mezcla” cuando se usa con respecto a SCA, por ejemplo, significa el uso de dos o más componentes SCA, simultáneamente durante por lo menos una porción de una polimerización. Los SCA individuales pueden ser adicionados de forma separada a un reactor o premezclados y adicionados al reactor en la forma de la mezcla deseada. Adicionalmente, otros componentes de la mezcla de polimerización, incluyendo el procatalizador, pueden ser combinados con uno o más de los SCA de

la mezcla, y/o el procatalizador, cocatalizador y una porción del monómero opcionalmente puede ser prepolimerizado antes de la adición al reactor. Si se emplean múltiples reactores en una polimerización en donde se utiliza la mezcla SCA/ALA presente, se debe entender que se pueden emplear componentes individuales diferentes del SCA y ALA en cualquier reactor y que la mezcla presente no necesita ser empleada en todos los reactores de tren reactor múltiple. Un entendimiento similar es para gobernar cualquier otra recitación del término “mezcla”.

[0015] Si aparece acá, el término “que comprende” o derivados del mismo, no pretende excluir la presencia de ningún componente adicional, paso, o procedimiento, bien sea o no que el mismo se divulgue acá. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas acá a través del uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante, o compuesto adicional, a menos que se indique lo contrario. Los términos “que comprende” y “que incluye” (o derivados de los mismos) están destinados a ser sinónimos. En contraste, el término “que consiste esencialmente de” si aparece acá, excluye del alcance de alguna recitación procedente cualquier componente, paso o procedimiento, exceptuando aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término “que consiste de”, si se usa, excluye cualquier componente, paso, o procedimiento no delineado o enunciado específicamente. El término “o”, a menos que se indique lo contrario, se refiere a miembros enunciados individualmente así como en cualquier combinación.

[0016] De acuerdo con modalidades ejemplares de la presente invención, una composición es suministrada para uso con un catalizador para polimerización de mezclas que comprenden una olefina. Ejemplos de olefinas que pueden ser usadas en la polimerización son alfa-olefinas que tienen 2 a 20 átomos de carbono tal como etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-penteno, 1-octeno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-deceno, 1-tetradeceno, 1-eicoseno, y

vinilciclohexano. Estas alfa-olefinas pueden ser usadas individualmente o en cualquier combinación como será evidente para un experto en la materia dada la presente divulgación. La composición comprende un SCA que comprende por lo menos un compuesto que contiene silicio que contiene por lo menos un grupo alcoxi C1-C10 unido a un átomo de silicio y uno o más compuestos ALA de ésteres mono o policarboxílicos C2-C13 de ácidos carboxílicos C2-C7 alifáticos y derivados inertemente sustituidos de los mismos. En la misma o diferentes modalidades, se suministra una composición catalizadora para polimerización de mezclas que comprenden una olefina. La composición catalizadora incluye un catalizador de polimerización, un SCA, y un ALA. Composiciones catalizadoras similares se divulgan en la Patente No. US 7,491,670, cuyo contenido se incorpora acá por referencia.

[0017] Compuestos que contienen silicio ejemplares para uso como el SCA incluyen alcoxisilanos. Alcoxisilanos adecuados para uso en la mezcla de SCA de acá son compuestos que tienen la fórmula general: $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$ donde R independientemente en cada ocurrencia es hidrógeno o un hidrocarbilo o un grupo amino opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que contienen uno o más heteroátomos Grupo 14, 15, 16, o 17, dicho R contiene hasta 20 átomos sin contar hidrógeno y halógeno; R' es un grupo alquilo C1-C10; y m es 0, 1, 2 o 3. Por ejemplo, R puede ser arilo, alquilo o aralquilo C6-C12, cicloalilo C3-C12, alquilo ramificado C3-C12, o grupo amino cíclico C3-C12, R' puede ser alilo C1-C4, y m puede ser 1 o 2. Ejemplos de SCA alcoxisilano para uso acá incluyen: dicitlopentildimetoxisilano, di-tert-butildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, etilciclohexildimetoxisilano, diphenildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, di-n-propildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, di-n-butildimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propitrietoxisilano, etiltriethoxisilano, tetrametoxisilano, tetraethoxisilano,

ciclopentilpirrolidinodimetoxisilano, bis(pirrolidino)dimetoxisilano, y bis(perhidroisoquinolino)di-metoxisilano.

[0018] La cantidad molar total de la mezcla de SCA empleada con base en moles de metal de transición del catalizador de polimerización es deseablemente de 0.1 a 500 o de 0.5 a 100 o de 1 a 50.

[0019] El ALA puede ser compuestos de ésteres mono o policarboxílicos C2-C13 de ácidos carboxílicos C2-C7 alifáticos y derivados inertemente sustituidos de los mismos. Por ejemplo, el ALA puede incluir un éster de acetato, un éster de propanoato, un éster de butirato, un éster de valerato, o un éster de hexanoato.

Ésteres adecuados pueden incluir valerato de butilo (BV), butirato de isobutilo (iBB), butirato de propilo (PB), valerato de pentilo (PV), butirato de isopropilo (iPB), acetato de octilo (OA), acetato de pentilo (PA), acetato de propilo (para), hexanoato de pentilo (PH), y combinaciones de los mismos.

[0020] Dichos ésteres son usados en un esfuerzo por reducir el contenido de VOC del producto final. Estos ésteres y sus productos de descomposición pueden ser purificados del sistema durante el procesamiento del polímero, tal como durante o después de un paso de extrusión, por ejemplo. Adicionalmente, estos ésteres típicamente exhiben olores placenteros o agradables, y algunos son considerados seguros, incluso para aplicaciones a base de alimento. Sin embargo, debido a que estos ésteres y sus productos de descomposición son limpiados del sistema, el producto de consumo final puede no exhibir dichos olores, y los ésteres pueden estar sustancialmente ausentes del producto final.

[0021] Con respecto a la cantidad de ALA, la correspondiente relación molar con base en moles del metal de transición del catalizador de polimerización puede ser de 1 a 10000 o de 2 a 1000 o de 5 a 100.

[0022] Mezclas SCA/ALA ejemplares de acuerdo con modalidades de la invención pueden ser aquellas que comprenden de 1 a 99.9, o de 30 a 99, o de 50 a 98 por ciento molar de uno o más compuestos ALA, y correspondientemente de 99 a 0.1,

o de 70 a 1, o de 50 a 2 por ciento molar de uno o más compuestos SCA. Por ejemplo, la relación molar SCA / ALA puede ser aproximadamente 10% mol / 90% mol o aproximadamente 40% mol / 60 % mol.

[0023] Cuando un catalizador de polimerización está presente, los catalizadores
5 ejemplares incluyen sistemas catalizadores Ziegler-Natta. Los procatalizadores Ziegler-Natta para uso en la presente invención comprenden un complejo sólido derivado de un compuesto de metal de transición, por ejemplo, titanio-, zirconio-, cromo-, o vanadio- hidrocarbiloóxidos, hidrocarbilos, haluros, o mezclas de los mismos; y un compuesto de metal Grupo 2, tal como haluro de magnesio. En
10 algunas modalidades, los precursores comprenden una mezcla de haluros de titanio soportados en compuestos de haluro de magnesio.

[0024] Cualquiera de los procatalizadores que contienen compuesto de metal de transición, Ziegler-Natta, pueden ser usados en la presente invención. El componente procatalizador de un catalizador Ziegler-Natta convencional puede
15 contener un compuesto de metal de transición de la fórmula general TrX_x donde Tr es el metal de transición, X es un halógeno o un grupo hidrocarboxilo o hidrocarbilo C1 a C10, y x es el número de dichos grupos X en el compuesto, en combinación con el anterior compuesto de metal Grupo 2. Por ejemplo, Tr puede ser un metal de Grupo 4, 5 o 6. En ciertas modalidades, Tr puede ser un metal de Grupo 4, tal como
20 titanio. X puede ser, por ejemplo, cloruro, bromuro, alcóxido o fenóxido C1 a C4, o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, X puede ser cloruro.

[0025] Ejemplos ilustrativos de compuestos de metales de transición adecuados que pueden ser usados para formar un procatalizador Ziegler-Natta son $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $TiBr_4$, $TiCl_3$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Zr(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Br$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$,
25 $Ti(OC_6H_5)_2Cl_2$, $Zr(OC_2H_5)_2Cl_2$, y $Ti(OC_2H_5)Cl_3$. También se pueden usar mezclas de dichos compuestos de metal de transición. No se hace ninguna restricción en el número de compuestos de metal de transición siempre y cuando por lo menos un

compuesto de metal de transición esté presente. En ciertas modalidades, el compuesto de metal de transición es un compuesto de titanio.

[0026] Ejemplos de compuestos de metal de Grupo 2 adecuados incluyen haluros de magnesio, tal como cloruro de magnesio por ejemplo, dialcoximagnesios, haluros de alcoximagnesio, oxihaluros de magnesio, dialquilmagnesios, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, carboxilatos de magnesio, aductos de cloruro de magnesio, y dialcóxidos o arilóxidos de magnesio carboxilado. Por ejemplo, el compuesto de metal de Grupo 2 puede ser dicloruro de magnesio o di(C1-C4)alcóxidos de magnesio, tal como dietoximagnesio.

[0027] Adicionalmente, los procatalizadores pueden comprender porciones de titanio. Las fuentes adecuadas de porciones de titanio incluyen alcóxidos de titanio, arilóxidos de titanio, y/o haluros de titanio. En ciertas modalidades, los compuestos usados para preparar los procatalizadores pueden comprender uno o más di(C1-C4)alcóxidos de magnesio, dihaluros de magnesio, magnesioalcoxihaluros, o mezclas de los mismos y uno o más tetra(C₁₋₄)alcóxidos de titanio, tetrahaluros de titanio, titanio(C₁₋₄)alcoxihaluros, o mezclas de los mismos.

[0028] Procatalizadores Ziegler-Natta ejemplares que pueden ser usados en la presente invención se divulgan en las Patentes de EE.UU. No. 4,927,797; 4,816,433; 4,839,321; 8,288,585; y 8,536,372, cuyos contenidos se incorporan acá por referencia. Un procatalizador se describe allí que comprende un componente catalizador sólido obtenido al (i) suspender un magnesio de dialcoxi en un hidrocarburo aromático que es líquido a temperaturas normales, (ii) poner en contacto el magnesio de dialcoxi 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 magnesio de dialcoxi con un diéster de un ácido dicarboxílico aromático en algún punto durante el tratamiento con el haluro de titanio en (ii).

[0029] Varios métodos para hacer compuestos precursores usados para preparar los presentes procatalizadores son conocidos en el arte. Estos métodos se

describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. No. 5,034,361; 5,082,907; 5,151,399; 5,229,342; 5,106,806; 5,146,028; 5,066,737; 5,077,357; 4,442,276; 4,540,679; 4,547,476; 4,460,701; 4,816,433; 4,829,037; 4,927,797; 4,990,479; 5,066,738; 5,028,671; 5,153,158; 5,247,031; 5,247,032, cuyos todos contenidos se incorporan acá por referencia. En ciertas modalidades, la preparación involucra cloración de los anteriores compuestos de magnesio mezclados, compuestos de titanio, o mezclas de los mismos, y puede involucrar el uso de uno o más compuestos, referidos como “agentes de recorte” que ayudan en la formación o solubilización de composiciones específicas por medio de una metástasis sólido/sólido. Ejemplos de agentes de recorte adecuados incluyen trialkilboratos, por ejemplo, trietilborato, compuestos fenólicos, por ejemplo, cresol, y silanos.

[0030] Un precursor ejemplar para uso acá es un compuesto mezclado de magnesio/titanio de la fórmula $Mg_dTi(OR^e)_eX_f$ en donde R^e es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene 1 a 14 átomos de carbono o COR' en donde R' es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR^e es el mismo o diferente; X es independientemente cloro, bromo o yodo; d es 0.5 a 5, o 2-4, o 3; e es 2-12, o 6-10, o 8; y f es 1-10, o 1-3, o 2. Los precursores, que tienen una morfología y área superficial deseadas, se pueden preparar por precipitación controlada a través de la remoción de un alcohol de la mezcla de reacción usada en su preparación. Un medio de reacción ejemplar comprende una mezcla de un líquido aromático, por ejemplo, un compuesto aromático clorado, tal como clorobenceno, con un alcohol, tal como etanol, y un agente de cloración inorgánico. Los agentes de cloración inorgánicos adecuados incluyen derivados de cloro de silicio, aluminio, y titanio, tal como tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio. Los precursores resultantes pueden tener un tamaño de partícula uniforme y pueden ser resistentes a desmoronamiento de partícula y degradación del procatalizador resultante.

[0031] El precursor luego puede ser convertido en un procatalizador sólido por medio de reacción adicional (halogenación) con un compuesto haluro inorgánico, tal como un compuesto de haluro de titanio, y la incorporación de un donante de electrón interno. Si no se ha incorporado en el precursor en una cantidad suficiente, el donante de electrón puede ser adicionado de forma separada antes, durante, o después de la halogenación. Este procedimiento se puede repetir una o más veces, opcionalmente en la presencia de aditivos o adyuvantes adicionales, y el producto sólido final puede ser lavado con un solvente alifático.

[0032] Un método adecuado para halogenación del precursor puede ser al reaccionar el precursor a una temperatura elevada con un haluro de titanio tetravalente, opcionalmente en la presencia de un hidrocarburo o diluyente de halohidrocarburo. Un haluro de titanio tetravalente ejemplar es tetracloruro de titanio. El solvente de hidrocarburo o halohidrocarburo opcional empleado en la producción del procatalizador de polimerización de olefina puede contener hasta 12 átomos de carbono inclusive, tal como hasta 9 átomos de carbono inclusive. Hidrocarburos ejemplares incluyen pentano, octano, benceno, tolueno, xileno, alquilbencenos, y decahidronaftaleno. Halohidrocarburos alifáticos ejemplares incluyen cloruro de metileno, bromuro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dibromoetano, 1,1,2-tricloroetano, triclorociclohexano, diclorofluorometano y tetraclorooctano. Halohidrocarburos aromáticos ejemplares incluyen clorobenceno, bromobenceno, diclorobencenos y clorotoluenos. En ciertas modalidades, el hidrocarburo alifático puede ser compuestos que contiene por lo menos dos sustituyentes de cloruro, tal como tetracloruro de carbono y 1,1,2-tricloroetano. En ciertas modalidades, el hidrocarburo aromático puede ser clorobenceno y/o *o*-clorotolueno.

[0033] La halogenación se puede repetir una o más veces, opcionalmente acompañada por lavado con un líquido inerte tal como un hidrocarburo o halohidrocarburo alifático o aromático entre halogenaciones y seguido de

halogenación final. Además, opcionalmente una o más extracciones que involucran contactarse con un diluyente líquido inerte, tal como un hidrocarburo alifático o aromático, opcionalmente a una temperatura elevada mayor a 100°C, tal como mayor a 110°C, pueden ser empleadas para remover especies lábiles, tales como

5 TiCl_4 .

[0034] Los anteriores son métodos ejemplares para hacer el procatalizador sólido, y cualquier método para hacer, recuperar y almacenar el procatalizador sólido puede ser adecuado para uso en la presente invención.

[0035] Adicional a los compuestos SCA y ALA descritos anteriormente, se pueden

10 usar donantes de electrón internos en las presentes composiciones catalizadoras para ayudar a suministrar control táctico y ajuste en tamaño de cristalita de catalizador. Donantes de electrón internos ejemplares incluyen diésteres aromáticos de fenileno sustituido, haluros, o anhídros o derivados de éter de (poli)alquilo de los mismos. Por ejemplo, los donantes de electrón internos pueden ser ésteres de

15 dialquilo C1-C4 de ácido ftálico o tereftálico, dicloruro de ftaloil, anhídrido ftálico, y/o derivados de éter de (poli)alquilo C1-C4 de los mismos. En ciertas modalidades, el donante de electrón interno es ftalato de diisobutilo o ftalato de di-n-butilo.

[0036] El catalizador de metal de transición Ziegler-Natta también puede incluir un material de soporte inerte, si se desea. El soporte puede ser un sólido inerte el cual

20 no altera de forma adversa el desempeño catalítico del compuesto de metal de transición. Ejemplos pueden incluir óxidos de metal, tal como alúmina, y óxidos de metaloide, tal como sílice.

[0037] Cocatalizadores para uso con los anteriores catalizadores Ziegler-Natta de acuerdo con ciertas modalidades de la invención, pueden incluir compuestos que

25 contienen aluminio, tal como compuestos de organoaluminio por ejemplo. Compuestos de organoaluminio ejemplares incluyen compuestos trialquilaluminio, hidruro de dialquilaluminio, dihidruro de alquilaluminio, haluro de dialquilaluminio, alquilaliminiodihaluro, alcóxido de dialquilaluminio, y dialcóxido de alquilaluminio

que contienen de 1-10 átomos de carbono, o de 1-6 átomos de carbono, en cada grupo alquilo o alcóxido. Cocatalizadores ejemplares incluyen compuestos de trialquilaluminio C1-C4, tal como trietilaluminio (TEAL).

[0038] Un aspecto adicional de la invención está dirigido a un proceso de
5 polimerización. El proceso incluye contactar una olefina o una mezcla de la olefina y uno o más comonómeros copolimerizables bajo condiciones de polimerización con un sistema catalizador que incluye uno o más catalizadores de polimerización, un agente de control de selectividad que comprende por lo menos un compuesto que contiene silicio que contiene por lo menos un grupo alcoxi C1-C10 unido a un átomo
10 de silicio, y uno o más compuestos de agente limitador de actividad de ésteres mono o policarboxílicos C2-C13 de ácidos carboxílicos C2-C7 alifáticos y derivados inerte­mente sustituidos de los mismos.

[0039] En una modalidad, una mezcla de olefinas es copolimerizada. En otra modalidad, una olefina (por ejemplo, propileno o 1-buteno) es homopolimerizada.
15 En la homopolimerización de estas olefinas, se puede usar un compuesto poliinsaturado tal como dieno conjugado o dieno no conjugado como un comonómero. Ejemplos no limitantes de comonómeros copolimerizables incluyen, estireno, butadieno, acrilonitrilo, acrilamida, estireno de alfa-metilo, cloroestireno, tolueno de vinilo, benceno de divinilo, dialilftalato, metacrilatos de alquilo y acrilatos
20 de alquilo. En una modalidad, los comonómeros incluyen monómeros termoplásticos y elastoméricos.

[0040] La polimerización de una olefina es típicamente llevada a cabo en la fase gaseosa o líquida. En una modalidad, la polimerización emplea un sistema catalizador que contiene el componente catalizador sólido en una cantidad de
25 aproximadamente 0.001 a aproximadamente 0.75 milimoles calculado como átomo de Ti por litro del volumen de la zona de polimerización, el compuesto de organoaluminio en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 2000 moles por mole de átomos de Ti en el componente catalizador sólido, y el compuesto

de organosilicio en una cantidad de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 10 moles calculado como átomos de Si en el compuesto de organosilicio por mol de los átomos de metal en el compuesto de organoaluminio.

[0041] El uso de hidrógeno al momento de la polimerización promueve y contribuye a controlar el peso molecular del polímero resultante, y el polímero obtenido puede tener una tasa de flujo de fundición deseable. La productividad de catalizador del sistema catalizador y el bajo residuo y contenido de cenizas del polímero resultante se mejoran cuando se utilizan los métodos y sistemas de la invención actualmente divulgada.

[0042] En una modalidad, la temperatura de polimerización en la polimerización es de aproximadamente 20°C a aproximadamente 200°C. En otra modalidad, la temperatura de polimerización en la polimerización es de aproximadamente 50°C a aproximadamente 180°C.

[0043] En una modalidad, la presión de polimerización en la polimerización es típicamente de la presión atmosférica a aproximadamente 100 kg/cm². En otra modalidad, la presión de polimerización en la polimerización es típicamente de aproximadamente 2 kg/cm² a aproximadamente 50 kg/cm².

[0044] El proceso de polimerización puede ocurrir dentro de un reactor de lecho fluidizado que contiene un lecho fluidizado que comprende el sistema catalizador descrito anteriormente. La polimerización puede llevarse a cabo en forma de lotes, de forma semicontinua, o de forma continua. La polimerización también puede llevarse a cabo en dos o más etapas bajo diferentes condiciones de reacción.

[0045] El polímero de olefina obtenido puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, un copolímero de bloque, o un copolímero de impacto. El copolímero de impacto contiene una mezcla íntima de un homopolímero de poliolefina y un caucho de poliolefina. Ejemplos de cauchos de poliolefina incluyen caucho de propileno de etileno (EPR) y caucho de monómero de dieno de propileno de etileno (EPDM). El polímero de olefina obtenido al usar el sistema catalizador tiene una cantidad muy

pequeña de un componente de polímero amorfo y, por lo tanto, una cantidad pequeña de un componente soluble en hidrocarburo. En consecuencia, una película moldeada a partir del polímero resultante tiene pegajosidad superficial baja.

[0046] Para comparar los resultados de las reacciones realizadas bajo diferentes condiciones, se puede determinar una relación de actividad de polimerización normalizada. La relación de actividad de polimerización normalizada se define como A_{T1}/A_{T2} , donde A_{T1} es la actividad a la temperatura T_1 y A_{T2} es la actividad a una T_2 menor a T_1 . Este valor puede ser usado como un indicador del cambio de actividad como una función de la temperatura. Por ejemplo, un A_{100}/A_{67} igual a 0.30 muestra que la actividad catalizadora a 100°C es únicamente 30 por ciento de la actividad catalizadora a 67°C. En algunas modalidades, T_2 puede ser 72°C.

[0047] Alternativamente, la actividad de polimerización normalizada se puede definir como la actividad a la primera temperatura en la presencia del agente de control de selectividad, pero no el agente limitador de actividad, en una cantidad molar total igual del agente de control de selectividad. Además, la actividad de polimerización normalizada se puede definir como la actividad a la primera temperatura en la presencia del agente de control de selectividad, pero no el agente limitador de actividad, a una cantidad molar del agente de control de selectividad requerida para producir xilenos solubles similares en la segunda temperatura como dicha composición a la segunda temperatura.

[0048] Ejemplos

[0049] Se midió la tasa de flujo de fundición (MFR) de acuerdo con el método de prueba ASTM D.1238-01 a 230°C con un peso de 2.16 kg para polímeros a base de propileno. El MF se expresó en gramos de polímero por 10 minutos de duración de la prueba. Los rangos de MF usados en los ejemplos se suministran en la Tabla 1.

[0050] Se midió el contenido de volátiles (VOC) mediante el análisis de Espacio Superior estático en el libro: Pirólisis y GC en Análisis de Polímero, editado por S. A. Liebman y E. J. Levy, Marcel Dekker, Inc., 1985. El análisis de cromatografía de

gas/cromatografía de gas de espacio superior (GC-HS) es ampliamente utilizado en la industria automotriz. La empresa Volkswagen AG ha desarrollado un estándar, el cual es generalmente aceptado y usado en la industria del plástico, conocido como “estándar VW PV 3341” (o “PV3341”). PV 3341 es una prueba en la cual una muestra de 2 gramos se ubica en un frasco superior, acondicionado por 5 horas a 120°C, y luego inyectado en un instrumento de cromatografía de gas. La cuantificación fue lograda usando una técnica estándar externa basada en la respuesta de área pico de los estándares de acetona.

[0051] Determinación de XS: Una cantidad pesada de muestra fue disuelta en xileno bajo condiciones de reflujo. Luego, la solución fue enfriada bajo condiciones controladas y se mantuvo a una temperatura de equilibrio de 25°C de modo que la cristalización de la fracción insoluble pudiera llevarse a cabo. Cuando la solución fue enfriada, la porción insoluble fue precipitada y fue aislada por filtración. El xileno fue evaporado del filtrado, dejando la fracción soluble en el residuo. El porcentaje de esta fracción en el polímero fue determinado gravimétricamente. Los rangos del valor XS obtenidos en los Ejemplos se indican en la Tabla 1.

[0052] Residuos de Ti por Fluorescencia de Rayos X: Muestras de polipropileno moldeado se irradiaron por medio de un tubo de rayos x objetivo de cromo. Las excitaciones en los electrones de capa interna de Ti producen una emisión secundaria con una longitud de onda característica de Ti y una intensidad proporcional a su concentración. La intensidad de emisión se midió a un ángulo específico de difracción desde un cristal de dispersión ubicado en el rayo secundario. Las mediciones se realizaron usando un espectrómetro de rayos X PANalytical (Philips).

[0053] Prueba de deterioro térmico: Se realizaron pruebas de deterioro térmico para determinar la medida en la cual el sistema de donante externo previene los puntos calientes en el reactor. Para realizar la prueba, el reactor se ejecutó a condiciones de línea de base a una temperatura de operación típica, tal como 72°C, por ejemplo.

Una vez el reactor se estabilizó a estas condiciones de línea de base, la tasa de producción, PR_0 . A 72°C fue determinada a partir de la cantidad de producto producido por varias horas. En un tiempo predeterminado, la temperatura del reactor se aumentó por un periodo de 0.5 horas a 90°C y se mantuvo a esa temperatura por 2.5 horas. Durante el periodo de 2.5 horas a 90°C , una cantidad de producto producido se pesó para determinar la tasa de producción promedio a 90°C , PR_{90} . Después de periodo de 2.5 horas a 90°C , la temperatura del reactor se aumentó nuevamente por un periodo de 0.5 horas a 100°C , y el procedimiento de pesado se repitió a 100°C . Este proceso se repitió para 110°C y 120°C , también. Una vez la tasa de producción instantánea de 120°C fue determinada, la prueba se completó y el reactor se devolvió a las condiciones de operación normales.

[0054] Durante la prueba, los flujos del catalizador, TEAL, SCA, y ALA se mantuvieron constantes. Todas las otras condiciones del reactor controlables, excepto aquellas que controlan la temperatura del reactor pero incluyendo las presiones parciales de monómero, también se mantuvieron constantes durante la prueba. Debido a que la tasa de alimentación del catalizador se mantuvo constante durante la prueba, la relación $a(T)$, de la actividad del catalizador a_8T , a una temperatura T , a la actividad de línea de base A_0 , a la temperatura de línea de base T_0 (72°C) puede ser dada por la ecuación (1).

$$(1) \quad a(T) = \frac{A(T)}{A_0} = \frac{PR_T}{PR_0}$$

[0055] Debido a que la presión parcial se mantuvo constante por la duración de la prueba, no se necesitaron correcciones cuando se compara la actividad catalizadora a diferentes temperaturas. Luego se generó el gráfico de deterioro térmico.

[0056] La gráfica de deterioro térmico se generó al graficar la relación de actividad $a(T)$ a las diferentes temperaturas de prueba contra la temperatura de prueba. Se tomó cuidado para asegurar que las temperaturas elevadas y los intervalos de tiempo entre los pasos de temperatura fueran los mismos para cada conjunto de pruebas.

[0057] Índice de operabilidad: El Índice de Operabilidad es un número sin dimensión que relaciona la proporción del área bajo los pasos de alta temperatura ($T_2 = 100^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 110^{\circ}\text{C}$, y $T_F = 120^{\circ}\text{C}$) de la gráfica de deterioro térmico a la diferencia de temperatura entre las temperaturas T_F y T_2 . Esta relación está dada por la ecuación

5 (2).

$$(2) \quad \frac{\int_{T_2}^{T_F} a(T) dT}{T_F - T_2}$$

[0058] El cálculo de la anterior proporción realizada numéricamente usando una regla trapezoidal de Newton-Cotes se define como el Índice de Operabilidad. Así, el Índice de Operabilidad está dado por la ecuación (3).

10

$$(3) \quad OI \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\left| \frac{a(T_2)}{2} + a(T_3) + \frac{a(T_F)}{2} \right| \Delta T}{T_F - T_2}$$

donde los valores de $a(T_i)$ y T_i se obtienen a partir de la prueba de deterioro térmico y es el paso de temperatura de 10°C .

[0059] Un índice de operabilidad menor indica comportamiento cinético más ventajoso de la composición catalizadora en el sentido que la composición catalizadora tiende a extinguirse a medida que la temperatura aumenta y, por lo tanto, tiende a suprimir la formación de puntos calientes. Se ha encontrado que para mantener operador de reactor aceptable en un reactor de lecho fluidizado de fase gas, el índice de operabilidad, OI , debe ser menor o igual a 0.5. Para un sistema catalizador de autoextinción, el índice de operabilidad debe ser menor o igual a 0.25.

15

[0060] Procedimiento General para la Síntesis de Polipropileno: Propileno, una composición catalizadora Ziegler-Natta de un compuesto de titanio y un co-catalizador de organoaluminio, un donante de electrón externo mezclado (MEED) que comprende una mezcla de un SCA de silano, y un ALA de éster de alquilo se introdujeron en un reactor ajustado en tamaño de planta piloto de acuerdo con la

20

25

Tabla 1 y se dejó reaccionar. El catalizador usado en la polimerización para los ejemplos fue un catalizador sólido Ziegler-Natta soportado que comprende Mg, Ti. Un catalizador, cat0, se preparó con dibenzoato de 3-metil-5-tert butil-1,2-fenileno

como el donante de electrón interno para los ejemplos comparativos CE1-CE8 y los ejemplos inventivos EI1-IE10. Un catalizador, cat1, se preparó con dibenzoato de 3-ciclohexil-3,6-dimetil-1,2-fenileno como el donante de electrón interno para el ejemplo comparativo CE9 y el ejemplo inventivo IE11. Los catalizadores y sus métodos de preparación se describen en la Patente No. US 8,536,372, la cual se incorpora acá por referencia. El catalizador sólido se alimentó como una suspensión en aceite mineral blanco, el cual es vendido bajo el nombre comercial HYDROBRITE 380, y se inyectó por medio de una bomba de jeringa y un flujo portador de propileno de 4 libras por hora en el lado de un reactor de lecho fluidizado de 14" de diámetro. Un flujo portador de 4 libras por hora de propileno fue usado para alimentar y dispersar la suspensión de catalizador en el reactor. Como co-catalizador, se alimentó TEAL al reactor como una solución de 2.5% en peso en isopentano en todos los ejemplos. El MEED se alimentó como una solución de 1% en peso en isopentano. Para el componente SCA de silano en el MEED, se utilizó n-propiltrimetoxisilano (NPTMS). Para el componente ALA de éster alquilo, se usó miristato de isopropilo (IPM) o no se usó ALA en los ejemplos comparativos. Se utilizó valerato de pentilo (PV), acetato de octilo (OA), o hexanoato de propilo (PH) en los ejemplos inventivos. Las composiciones del MEED usadas en cada ejemplo se indican en las tablas a continuación. La productividad del catalizador se determinó a partir de la medición de los residuos de Ti en el producto por medio de XRF, la carga de Ti del catalizador, y la tasa de alimentación del catalizador. La tasa de producción se definió como el peso de descarga del producto por el reactor durante un periodo de 3 horas dividido por 3.

[0061] Para los ejemplos inventivos IE1, IE2, IE3, y IE4, un producto de polipropileno que tiene una tasa de fundición nominal objetivo (MF) de 100 g/10 min y solubles de xileno (XS) de 1 a 2% en peso se produjeron, aislaron, y se tomaron en muestras usando las condiciones de reactor indicadas en la Tabla 1 a continuación. Se realizaron pruebas de deterioro térmico para determinar la operabilidad del reactor,

y se recolectaron las muestras de espacio superior para la medición de VOC de acuerdo con el estándar de VW PV 3341.

Tabla 1

		CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	IE1	IE2	IE3	IE4
Preparación de los ejemplos de homopolímero de polipropileno										
Tasa de alimentación catalizador	[cc/hr]	1.4	1.9	1.5	0.8	1.7	1.2	1.4	1.4	1.9
Sólidos de suspensión de catalizador	[% peso]	30.8	27.0	27.6	29.8	27.6	28.1	28.1	28.1	27.0
Carga de Catalizador Ti	[% peso]	4.3	4.2	4.1	4.6	4.1	4.1	4.1	4.1	4.2
Temperatura de Reactor	[°C]	72	72	72	72	72	72	72	72	72
Presión Total	[psi]	423	424	422	421	423	423	423	423	423
Presión Parcial C3	[psi]	312	320	320	320	320	320	320	320	320
Peso de Lecho	[kg]	33.0	31.7	31.7	21.2	31.2	33.5	32.7	32.8	30.9
Tiempo de Residencia	[hr]	2.2	2.1	2.4	1.2	2.4	2.1	2.2	2.1	2.1
Velocidad de Gas Superficial	[m/s]	0.40	0.38	0.37	0.34	0.34	0.41	0.40	0.40	0.37
H2/C3	[mol/mol]	0.079	0.080	0.057	0.010	0.061	0.080	0.083	0.080	0.083
Tipo de Alquilero		TEAI	TEAI	TEAI	TEAI	TEAI	TEAI	TEAI	TEAI	TEAI
Tipo de MEED	[ALA/SCA]	IPM/ NPTM	IPM/ NPTM	-/ NPTM	IPM/ NPTM	IPM/ NPTM	PV/ NPTM	OA/ NPTM	PH/ NPTM	OA/ NPTM
		S	S	S	S	S	S	S	S	S
Relación Molar ALA/SCA	[mol/mol]	60/40	60/40	0/100	98/2	98/2	90/10	90/10	90/10	90/10
Concentración de TEAI	[% peso]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

Tasa de Alimentación TEAI	[cc/hr]	113	173	133	87	148	108	126	126	168
Relación de Alimentación TEAI/Ti	[mol/mol]	36	50	49	50	49	50	50	50	50
Tasa de Alimentación TEAI/MEED	[mol/mol]	3.8	3.8	7.3	2.5	2.0	3.8	3.8	3.8	3.2
Concentración de MEED	[% peso]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Tasa de Alimentación MEED	[cc/hr]	155	225	60	101	439	107	125	115	197
Tasa de Producción	[kg/hr]	15	15	13	17	14	16	15	16	15
Productividad de Catalizador	[kg/kg]	51,427	38,532	58,041	53,953	38,412	61,342	45,666	55,540	33,600
Propiedades de los ejemplos de homopolímero de polipropileno										
Flujo de fundición	[g/10 min]	86.2	94.8	45.8	2.2	44.9	103.1	97.7	95.0	97.0
Solubles de Xileno	[% peso]	1.7	1.5	1.7	2.6	1.7	1.9	1.5	1.8	1.9
Contenido de Etileno	[% peso]									
Residuos de Ti	[ppm]	0.8	1.1	0.7	0.9	1.1	0.7	0.9	0.7	1.3
VOC por PV 3341 de los ejemplos de homopolímero de polipropileno										
VOC	[ppm]		85	68		158	58	50	45	47
Reducción de VOC	[%]						32%	41%	47%	45%

Tabla 2

	CE1	CE4	IE1	IE2	IE3
a(72°C)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
a(90°C)	0.82	0.29	0.84	1.00	0.64
a(100°C)	0.66	0.37	0.49	0.70	0.64
a(110°C)	0.43	0.40	0.13	0.37	0.55
a(120°C)	0.25	0.28	0.00	0.07	0.19
OI	0.44	0.36	0.19	0.38	0.48

[0062] Los donantes externos que contienen miristato de isopropilo como ALA son comercialmente disponibles y se examinaron como ejemplos comparativos. En los sistemas inventivos, valerato de pentilo, acetato de octilo, y propilhexanoato exhibieron excelente operabilidad. Sin embargo, los sistemas inventivos suministraron niveles de VOC mucho menores que todos los ejemplos comparativos, como se puede ver a partir de los resultados de VOC medidos de acuerdo con el método de Volkswagen PV 3341 reportado en la Tabla 1. Nótese que, generalmente, el nivel de VOC depende del flujo de fundición y es conocido por aumentar con flujo de fundición en aumento. Por lo tanto, para comparación adecuada, únicamente se deben comparar los ejemplos comparativos y los ejemplos inventivos con flujo de fundición similar. Así, IE1, IE2, IE3, y IE4 deben compararse con CE2. Sin embargo, también se debe notar que incluso los ejemplos comparativos con tasas de fundición menores, tales como CE3 y CE5, tienen niveles de VOC mayores que los ejemplos inventivos.

[0063] La Tabla 2 suministra un resumen de las pruebas de deterioro térmico y suministraron resultados en la forma de un OI. Como se puede ver, todos los sistemas inventivos (IE1, IE2, y IE3) se desempeñaron similar, o mejor que, los sistemas comparativos en CE1 y CE4 en términos del OI. CE4 es un sistema

comercial comúnmente utilizado en la fabricación de un amplio rango de homopolímeros.

[0064] Para los ejemplos inventivos IE6 y IE7, un producto de polipropileno que tiene un MF nominal objetivo de 200 g/10 min y XS de 1 a 2% en peso fue producido, aislado, y tomado en muestras usando las condiciones de reactor indicadas en la Tabla 3. Las muestras de espacio superior fueron recolectadas para mediciones de VOC de acuerdo con el estándar de VW PV 3341. Como se muestra en la Tabla 3, un amplio rango de flujos de fundición de al menos hasta 200 g/10 min se obtuvo usando acetato de octilo o hexanoato de propilo como el ALA y con un nivel de VOC bajo de sólo 49 ppm contra 159 ppm para el ejemplo comparativo CE6, una reducción de 69%. Además, un nivel de VOC muy bajo de 22 ppm se obtuvo con el sistema OA/NPTMS reportado en IE5.

Tabla 3

		CE6	CE7	IE5	IE6	IE7
Preparación de los ejemplos de homopolímero de polipropileno						
Condiciones de Reactor 1						
Tasa de alimentación de catalizador	[cc/hr]	1.1	2.3	1.2	1.4	1.4
Sólidos de suspensión de catalizador	[% peso]	27.6	27.6	28.1	28.1	28.1
Carga de Catalizador Ti	[% peso]	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
Temperatura de reactor	[°C]	72	72	72	72	72
Presión total	[psi]	422	422	423	423	423
Presión parcial C3	[psi]	321	320	320	321	319
Peso de Lecho	[kg]	32.2	32.8	32.1	33.1	33.7
Tiempo de Residencia	[hr]	1.9	2.3	2.1	2.4	2.0
Velocidad de Gas Superficial	[m/s]	0.38	0.37	0.40	0.40	0.40
H2/C3	[mol/mol]	0.101	0.115	0.027	0.116	0.116

Tipo de Alquilo		TEAI	TEAI	TEAI	TEAI	TEAL
Tipo de MEED	[ALA/SCA]	IPM/	-/	OA/	OA/	PH/
		NPTMS	NPTMS	NPTMS	NPTMS	NPTMS
Composición ALA/SCA	[mol/mol]	60/40	0/100	90/10	90/10	90/10
Concentración de TEAI	[% peso]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Tasa de alimentación	[cc/hr]	98	205	108	131	126
TEAI						
Relación de alimentación	[mol/mol]	50	49	50	49	50
TEAI/Ti						
Relación de alimentación	[mol/mol]	7.0	5.9	3.8	3.8	3.8
TEAI/MEED						
Concentración de MEED	[% peso]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Tasa de alimentación	[cc/hr]	70	125	107	129	114
MEED						
Tasa de producción	[kg/hr]	17	15	15	14	17
Productividad de catalizador	[kg/kg]	49,993	34,080	48,928	47,790	50,740

Propiedades de los ejemplos de homopolímero de polipropileno

Flujo de fundición	[g/10 min]	194.1	211.4	7.9	214.0	209.8
Solubles de Xileno	[% peso]	2.3	1.7	1.2	2.0	1.9
Contenido de etileno	[% peso]					
Residuos de Ti	[ppm]	0.8	1.2	0.8	0.9	0.8

VOC por PV 3341 de los ejemplos de homopolímero de polipropileno

VOC	[ppm]	159	108	22	49	79
Reducción de VOC	[%]				69%	50%

[0065] Adicionalmente, en el ejemplo inventivo IE8, se produjo un homopolímero de propileno en un primer reactor de lecho fluidizado de fase gas a escala piloto usando como MEED usando 90%mol PV/10% mol NPTMS. El producto del primer reactor se pasó a un segundo reactor de lecho fluidizado de fase gas vinculado en serie y

5

puesto en contacto con propileno, etileno, e hidrógeno. El producto final fue un copolímero de impacto (ICP) que comprende una fase de caucho propileno/etileno disperso en un material de matriz de homopolímero. Las condiciones detalladas del reactor, propiedades de copolímero de impacto, y nivel de VOC se indican en la

Tabla 4.

Tabla 4			
IE8			
Condiciones de Reactor 1		Condiciones de Reactor 2	
Tasa de alimentación de catalizador [cc/hr]	1.1	T de reactor [°C]	70
Sólidos de suspensión de catalizador [% peso]	27.0	P Total [psi]	295
Carga de Catalizador Ti [% peso]	4.2	P Parcial C3 [psi]	85
T de Reactor [°C]	72	P Parcial C2 [psi]	37
P Total [psi]	424	T de residencia [hr]	3.0
P Parcial C3 [psi]	320	H2/C3 [mol/mol]	0.015
T de residencia [hr]	2.2	C2/C3 [mol/mol]	0.432
H2/C3 [mol/mol]	0.098	Cocatalizador	TEAl
Cocatalizador	TEAl	ALA	IPM
ALA	PV	SCA	NPTMS
SCA	NPTMS	Relación ALA:SCA	60/40
Relación ALA:SCA	90/10	Tasa de alimentación TEAl [cc/hr]	288.375
Tasa de alimentación TEAl [cc/hr]	97	Tasa de alimentación MEED [cc/hr]	51
Tasa de alimentación TEAl/Ti [mol/mol]	49	Tasa de Producción [kg/hr]	13
Tasa de alimentación TEAl/MEED [mol/mol]	3.0	Productividad de Catalizador Total [kg/kg]	42,857

Tasa de alimentación MEED	119		
[cc/hr]			
Productividad de Catalizador	33,600		
[kg/kg]			
Propiedades del ejemplo de copolímero de impacto		VOC por PV 3341 del ejemplo de copolímero de impacto	
Flujo de fundición R1 [g/10 min]	174.5	VOC [ppm]	22
Solubles de xileno R1 [% peso]	1.6		
Residuos Ti R1 [ppm]	1.3		
Flujo de fundición R2 [g/10 min]	67.0		
Contenido de caucho R2 (Fc)	19.1		
[% peso]			
Etileno en Caucho R2 (Ec) [% peso]	40.6		
Contenido de Etileno R1 [% peso]	7.8		
Residuos Ti R2 [ppm]	1.0		

[0066] Como se puede ver a partir de los ejemplos anterior, los homopolímeros y copolímeros de poliolefina se pueden fabricar de acuerdo con la presente invención con niveles de VOC reducidos y buena operabilidad del reactor, incluso a flujos de fundición altos.

[0067] Un aspecto adicional de la invención está dirigido a un agente mejorador de la vida del catalizador. En este sentido, los compuestos descritos anteriormente que son agentes limitadores de actividad también pueden ser usados como agentes mejoradores de la vida del catalizador (LEA). Un LEA aumenta la vida del catalizador usado durante la producción de poliolefinas. Por ejemplo, los LEA permiten que los catalizadores con una vida corta sean usados en procesos de polimerización con varios reactores en serie y así, tiempo de residencia largos. Los LEA mejoran la producción de los copolímeros de impacto al aumentar la vida útil

del catalizador en un segundo reactor, permitiendo así la producción de copolímeros de impacto con mayor contenido de caucho (Fc) sin el uso de TEAL, lo cual puede causar problemas de pegajosidad de resina. Además, los LEA permiten la producción de poliolefinas a productividad de catalizador muy alta mediante el uso de tiempos de residencia largos.

[0068] De acuerdo con modalidades ejemplares de la presente invención, se suministra una composición para uso con un catalizador para la polimerización de mezclas que comprende un SCA que comprende por lo menos un compuesto que contiene silicio que contiene por lo menos un grupo alcoxi C1-C10 unido a un átomo de silicio y uno o más compuestos LEA de ésteres mono o policarboxílicos C2-C13 de ácidos carboxílicos C2-C7 alifáticos y derivados inertemente sustituidos de los mismos. En la misma o diferentes modalidades, se suministra una composición catalizadora para polimerización de mezclas que comprenden una olefina. La composición catalizadora incluye un catalizador de polimerización, un SCA, y un LEA. La descripción para mezclas SCA/ALA anterior aplica para mezclas SCA/LEA.

[0069] *Ejemplos*

[0070] Pruebas de acumulación de lecho: Se usaron pruebas de acumulación de lecho en los ejemplos comparativos e inventivos para determinar la constante de deterioro exponencial (k_d) para la función de deterioro exponencial ($e^{-k_d \cdot t}$) que se puede ajustar al deterioro de actividad catalizadora con el tiempo. A partir de la constante de deterioro, se determina la vida útil del catalizador mediante la relación dada por la ecuación (4).

$$(4) \quad \text{Vida útil} = \frac{1}{k_d}$$

Por lo tanto, la vida útil es el tiempo dentro del cual la actividad catalizadora se deteriora por un factor de aproximadamente 63%.

[0071] Para realizar la prueba de acumulación de lecho, propileno, una composición catalizadora Ziegler-Natta de un compuesto de titanio y un co-catalizador de organoaluminio, un donante de electrón externo mezclado (MEED) que comprende

una mezcla de un SCA de silano y un ALA de éster de alquilo (ejemplos comparativos) o LEA (ejemplos inventivos), fueron introducidos en un reactor de fase gas de lecho fluidizado ajustado en tamaño de planta piloto de acuerdo con la Tabla 5 y se dejó reaccionar para producir muestras de polipropileno. Para el

5 componente SCA de silano en el MEED, se utilizó n-propiltrimetoxisilano (NPTMS). Para el componente ALA de éster de alquilo, se utilizó miristato de isopropilo (IPM) en los ejemplos comparativos. Se utilizó valerato de pentilo (PV) como el LEA en los ejemplos inventivos. Para realizar la prueba, primero el reactor se dejó alcanzar las condiciones de producción de estado estable con peso de lecho fluidizado de

10 polímero W0. Luego, en un tiempo predeterminado, las alimentaciones del catalizador, co-catalizador y MEED se detienen. Al mismo tiempo, la remoción de producto del reactor se detiene de modo que la producción posterior se mantiene en el reactor y se acumula de modo que el peso del material de polímero en el reactor aumenta. El reactor se mantiene en este estado por un tiempo, tBAT, mayor

15 a 2 horas y el peso del material producido durante cada hora después del inicio de la prueba se midió al determinar el aumento en peso de lecho fluidizado durante ese tiempo usando la diferencia de la presión entre grifos de presión debajo y encima del lecho fluidizado. El peso producido durante cada hora después del inicio de la prueba se graficó contra el tiempo y esta gráfica se ajustó a un decaimiento

20 exponencial con constante de decaimiento kd. La vida útil del catalizador luego se obtiene de la constante de decaimiento usando la Ecuación (4) anterior.

Tabla 5

		CE8	IE9	IE10	CE9	IE11
Preparación de los ejemplos de homopolímero de polipropileno						
Condiciones del reactor						
Tipo de catalizador		Cat0	Cat0	Cat0	Cat1	Cat1
Tasa de alimentación de	[cc/hr]	1.9	1.6	2.0	2.7	0.9
catalizador						

Sólidos de suspensión de catalizador	[% peso]	27.0	27.0	27.0	15.0	15.0
Carga de Catalizador Ti	[% peso]	4.2	4.2	4.2	3.1	3.1
Temperatura de reactor	[°C]	72	72	72	72	72
Presión total	[psi]	424	423	423	419	424
Presión parcial C3	[psi]	320	320	320	320	320
Peso de lecho	[kg]	31.7	31.9	33.2	32.0	23.3
Tiempo de residencia	[hr]	2.1	1.9	2.8	2.3	1.9
Velocidad de gas superficial	[m/s]	1.23	1.12	1.30	1.20	1.01
H2/C3	[mol/mol]	0.080	0.080	0.085	0.063	0.046
C2/C3	[mol/mol]	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Tipo de alquilo		TEAI	TEAI	TEAI	TEAI	TEAI
Tipo de MEED	[ALA/SCA]	IPM/ NPTMS	PV/ NPTMS	PV/ NPTMS	IPM/ NPTMS	PV/ NPTMS
Composición ALA/SCA	[mol/mol]	60/40	90/10	60/40	60/40	90/10
Concentración TEAI	[% peso]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Tasa de alimentación TEAI	[cc/hr]	173	141	177	97	33
Relación de alimentación TEAI/Ti	[mol/mol]	50	50	50	50	50
Relación de alimentación TEAI/MEED	[mol/mol]	3.8	3.5	3.8	3.8	3.8
Concentración MEED	[% peso]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Tasa de alimentación MEED	[cc/hr]	225	152	172	128	32
Tasa de producción	[kg/hr]	15	17	13	14	12
Productividad de catalizador	[kg/kg]	38,532	43,299	35,000	29,340	29,065

Propiedades de los ejemplos de polipropileno

Flujo de fundición	[g/10 min]	94.8	100.3	103.6	180.2	206.0
Solubles de xileno	[% peso]	1.5	1.8	1.5	1.6	1.6
Contenido de etileno	[% peso]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Residuos Ti	[ppm]	1.1	1.0	1.2	1.1	1.1
Vida útil de los ejemplos de polipropileno						
Vida útil	[hr]	1.5	2.3	2.9	1.5	2.3
Aumento en vida útil	[%]	-	56%	97%	-	56%

[0072] Como se muestra en la Tabla 5, el LEA aumenta la vida útil del catalizador de los ejemplos inventivos por más de 50% de la vida útil de los correspondientes ejemplos comparativos. Como se puede ver a partir de los ejemplos anteriores, los homopolímeros y copolímeros de poliolefina se pueden fabricar de acuerdo con la presente invención con vida útil del catalizador aumentada.

[0073] Esta ha sido una descripción de la presente invención junto con los varios métodos para practicar la presente invención. Sin embargo, la invención por sí sola sólo debe ser definida por las reivindicaciones adjuntas.