

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 078**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05715867 .7**
96 Fecha de presentación: **08.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1730204**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.12.2006**

54 Título: **COMPONENTES Y CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS.**

30 Prioridad:
02.04.2004 EP 04101385
07.04.2004 US 560107 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.12.2011

73 Titular/es:
Basell Poliolefine Italia S.r.l.
Via Soperga 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:
GULEVICH, Yuri;
BALBONTIN, Giulio;
MORINI, Giampiero y
NIFANT'EV, Ilya

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 371 078 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

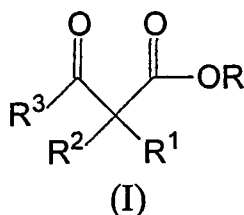
Componentes y catalizadores para la polimerización de olefinas.

El presente invento se refiere a componentes catalíticos para la polimerización de olefinas, a los catalizadores obtenidos y al uso de dichos catalizadores en la polimerización de olefinas. En particular el presente invento se refiere a componentes catalíticos, apropiados para la polimerización estereoespecífica de olefinas, que comprenden Ti, Mg, halógeno y un compuesto donador de electrones elegido entre derivados β -ceto-éster específicos. Dichos componentes catalíticos cuando se utilizan en la polimerización de olefinas, y en particular de propileno, son aptos para proporcionar polímeros con altos rendimientos y con alto índice isotáctico expresado en términos alta insolubilidad en xileno.

Se conoce en el arte el uso de algunos derivados de ceto-éster como compuestos donadores de electrones para la preparación de catalizadores para la polimerización de olefinas. La patente US 5.049.533 por ejemplo, describe componentes catalíticos a base de titanio y magnesio que contienen un compuesto donador de electrones elegido entre ceto-ésteres de la fórmula $R^1\text{-CO-Z-COOR}^2$, en donde R^1 , R^2 y Z se definen ampliamente. En particular los ceto-ésteres preferidos son aquellos en donde Z es un hidrocarburo aromático o policíclico divalente que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. En todos los ejemplos operativos se utilizan γ -ceto-ésteres. La estereorregularidad del polipropileno obtenido, medida mediante insolubilidad en heptano hirviendo, no es particularmente alta y las actividades de la polimerización no son plenamente satisfactorias.

Por consiguiente ha sido muy sorprendente el descubrir que el uso de ciertos derivados de β -ceto-ésteres, específicamente sustituidos, proporciona componentes catalíticos que tienen una actividad y estereoespecificidad aumentadas con respecto a los componentes catalíticos que contienen los derivados de β -ceto-ésteres del arte anterior.

Constituye por consiguiente un objeto del presente invento el proporcionar un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$ en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1-12 átomos de carbono, que comprenden Mg, Ti, halógeno y un donador de electrones elegido entre ciertos derivados de β -ceto-éster de la fórmula (I)



en donde los grupos R y R^3 son, iguales o diferentes, un grupo hidrocarburo de C1-C20 conteniendo opcionalmente heteroátomos; eligiéndose los grupos R^1 entre grupos de alquilo lineales o ramificados que pueden ser primarios, secundarios o terciarios, y los grupos R^2 son H o un grupo hidrocarburo de C1-C20 conteniendo opcionalmente heteroátomos, con la condición de que estos no son contemporáneamente hidrógeno, y dos o mas de los grupos R- R^3 pueden enlazarse para formar un ciclo.

Pueden obtenerse buenos resultados en términos de actividad y estereoespecificidad y/o su equilibrio utilizando compuestos que caigan dentro del alcance total de la fórmula (I) anterior. En particular pueden obtenerse resultados interesantes en el caso de que uno de R^1 y R^2 sea hidrógeno o en el caso de que ambos sean grupos hidrocarburo.

De preferencia R es un alquilo primario que tiene de 1 a 15 átomos de carbono y especialmente de 1 a 10 átomos de carbono. Los grupos particularmente preferidos son metilo, etilo, isobutilo, isopentilo, neopentilo, 2-metil-butilo, 2-detil-butilo y 2-etil-hexilo.

Los grupos R^3 se eligen, de preferencia, entre arilo o grupos de alquilo lineales o ramificados que pueden ser primarios, secundarios o terciarios. Los grupos R^2 se eligen, de preferencia, entre hidrógeno o grupos de alquilo lineales o ramificados que pueden ser primarios, secundarios o terciarios.

Ejemplos específicos de derivados β -ceto-éster útiles son 2-propil-3-butil-3-oxo-propionato de etilo, 2-metil-2-etil-3-metil-3-oxo-propionato de etilo, 2,2-di-etil-3-metil-3-oxo-propionato de etilo, 2,2-di-etil-3-etil-3-oxo-propionato de etilo, 2-propil-2-isobutil-3-butil-3-oxo-propionato de etilo, 2-propil-2-ciclopentil-3-butil-3-oxo-propionato de etilo, 2-butil-2-ciclopentil-3-metilo-3-oxo-propionato de etilo, 2,2-diisobutil-3-metilo-3-oxo-propionato de etilo, 2-isopropil-3-isobutil-3-oxo-propionato de etilo, 2,2-dietil-3-isobutil-3-oxo-propionato de etilo, 2-butil-2-isopropil-3-isobutil-3-oxo-propionato de etilo, 2,2-di-isobutil-3-isopentil-3-oxo-propionato de etilo, 2-isobutil-2-isopropil-3-isobutil-3-

oxo-propionato de etilo, 2,2-dietil-3-ciclohexil-3-oxo-propionato de etilo, 2-metilo-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo, 2-butil-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo, 2-(ciclohexil-metil)-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo, 2-isopropil-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo, 2,2-di-etilo-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo, 2,2-di-propil-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo, 2-butil-2-isobutil-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo, 2,2-di-isobutil-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo, 2,2-penta-metilen-3-metilo-3-oxo-propionato de etilo, 2,2-pentameten-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo, 1,3,3-tri-metilo-2-oxo-ciclohexanoato de etilo y los ésteres de metilo, isobutilo y neopentilo correspondientes.

Entre éstos se prefiere 2,2-di-etilo-3-etilo-3-oxo-propionato de etilo, 2-butil-2-ciclopentil-3-metilo-3-oxo-propionato de etilo, 2,2-di-isobutil-3-metil-3-oxo-propionato de etilo, 2,2-di-etil-3-isobutil-3-oxo-propionato de etilo, 2-butil-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo, 2-isopropil-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo y los ésteres metilo, isobutilo y neo-pentilo correspondientes.

Como se ha explicado antes los componentes catalíticos del invento comprenden, además de los donadores de electrones anteriores, Ti, Mg y halógeno. En particular los componentes catalíticos comprenden un compuesto de titanio, que tiene por lo menos un enlace Ti-halógeno y el compuesto donador de electrones antes citado soportado sobre un haluro de Mg. El haluro de magnesio es de preferencia $MgCl_2$ en forma activa, que es ampliamente conocido por la literatura de patentes como un soporte para catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes US 4.298.718 y US 4.495.338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en catálisis Ziegler-Natta. Se conoce por estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o co-soporte en los componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracteriza por espectro de rayos X en donde la línea de difracción mas intensa que aparece en el espectro del haluro no activo disminuye en intensidad y se sustituye por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia ángulos inferiores respecto al de la línea mas intensa.

Los compuestos de titanio preferidos utilizados en los componentes catalíticos del presente invento son $TiCl_4$ y $TiCl_3$; además, también pueden usarse los Ti-haloalcoholatos de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, en donde n es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y n.

La preparación del componente catalítico sólido puede llevarse a cabo de conformidad con varios métodos.

De conformidad con uno de estos métodos el dicloruro de magnesio en un estado anhidro y el derivado β -ceto-éster se molturan conjuntamente bajo condiciones en donde se produce la activación del dicloruro de magnesio. El producto así obtenido puede tratarse una o mas veces con un exceso de $TiCl_4$ a una temperatura entre 80 y 135°C. Este tratamiento es seguido de lavados con disolventes hidrocarburos hasta que desaparecen los iones de cloro. De conformidad con otro método el producto obtenido mediante co-molturación del cloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y el derivado de β -ceto-éster se trata con hidrocarburos halogenados tal como 1,2-dicloroetano, clorobenceno o diclorometano. El tratamiento se lleva a cabo durante un tiempo entre 1 y 4 horas y a temperatura entre 40°C y el punto de ebullición del hidrocarburo halogenado. El producto obtenido se lava generalmente luego con disolventes hidrocarburos inertes tal como hexano.

De conformidad con otro método se preactiva dicloruro de magnesio de conformidad con métodos bien conocidos y luego se trata a una temperatura de alrededor de 80 a 135°C con un exceso de $TiCl_4$ que contiene, en solución, un derivado de β -ceto-éster. El tratamiento con $TiCl_4$ se repite y se lava el sólido con hexano con el fin de eliminar cualquier $TiCl_4$ sin reaccionar.

Otro método comprende la reacción entre alcoholatos o cloroalcoholatos de magnesio (en particular cloroalcoholatos preparados de conformidad con U.S. 4.220.554) y un exceso de $TiCl_4$ que comprende el derivado de β -ceto-éster en solución a una temperatura de alrededor de 80 a 120°C.

De conformidad con un método preferido, el componente catalítico sólido puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de titanio de la fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, en donde n es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y n, de preferencia $TiCl_4$, con un cloruro de magnesio derivado de un aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, en donde p es un número entre 0,1 y 6, de preferencia entre 2 y 3,5, y R es un radical hidrocarburo con 1-18 átomos de carbono. El aducto puede prepararse apropiadamente en forma esférica mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inmiscible con el aducto, operando bajo condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Luego se enfría rápidamente la emulsión, con lo que se produce la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de conformidad con este procedimiento se describen en USP 4.399.054 y USP 4.469.648. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con el compuesto de Ti o puede someterse previamente a desalcoholación controlada térmicamente (80-130°C) de modo a obtener un aducto en donde el número de moles de alcohol es generalmente inferior a 3, de preferencia entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo suspendiendo el aducto (desalcoholado o como tal) en $TiCl_4$ frío (generalmente 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ puede llevarse a cabo una o mas veces. El derivado de β -ceto-éster puede adicionarse durante el tratamiento con $TiCl_4$. El tratamiento con el compuesto donador de electrones puede repetirse una o mas veces.

La preparación de los componentes catalíticos en forma esférica se describe por ejemplo en las Patentes Europeas EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA-601525 y WO98/44001.

5 Los componentes catalíticos sólidos obtenidos de conformidad con el método anterior muestran un área superficial (según el método B.E.T.) generalmente entre 20 y 500 m²/g y de referencia entre 50 y 400 m²/g, y una porosidad total (según el método B.E.T.) superior a 0,2 cm³/g de preferencia entre 0,2 y 0,6 cm³/g. La porosidad (método Hg) debido a poros con radio de hasta 10.000 Å generalmente oscila entre 0,3 y 1,5 cm³/g, de preferencia entre 0,45 y 1 cm³/g.

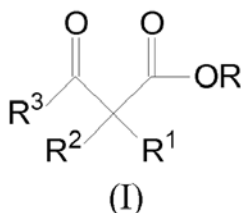
10 Otro método para la preparación del componente catalítico sólido del invento comprende halogenar compuestos de dihidrocarbiloóxido de magnesio, tal como dialcóxido o diarilóxido de magnesio, con solución de TiCl₄ en hidrocarburo aromático (tal como tolueno o xileno) a temperaturas entre 80 y 130°C. El tratamiento con TiCl₄ en solución de hidrocarburo aromático puede repetirse una o mas veces, y el derivado de β-ceto-éster se adiciona durante uno o mas de estos tratamientos.

15 En cualquiera de estos métodos de preparación el derivado de β-ceto-éster puede adicionarse tal cual o, en una forma alternativa, puede obtenerse *in situ* utilizando un precursor apropiado capaz de transformarse en el compuesto donador de electrones deseado por medio, por ejemplo, de reacciones químicas conocidas tales como esterificación o trans-esterificación. En general el derivado de β-ceto-éster se utiliza para la preparación del componente catalítico en relación molar con respecto al MgCl₂ de 0,01 a 1 de preferencia de 0,05 a 0,5.

20 Los componentes catalíticos sólidos de conformidad con el presente invento se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante su reacción con compuestos de organoaluminio de conformidad con métodos conocidos.

En particular constituye un objeto del presente invento un catalizador para la polimerización de olefinas CH₂=CHR, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbonilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende el producto de la reacción entre:

(a) un componente catalítico sólido que comprende un Mg, Ti y halógeno y un donador de electrones elegido



25 entre derivados de β-ceto-éster de la fórmula (I)

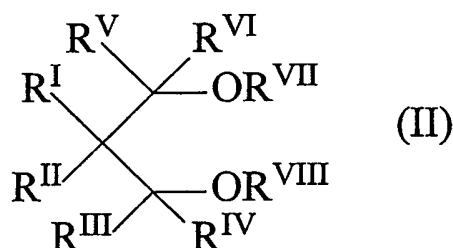
30 en donde los grupos R y R³ son, iguales o diferentes, un grupo hidrocarburo de C1-C20 conteniendo opcionalmente heteroátomos, eligiéndose R¹ entre grupos de alquilo lineales o ramificados de C1-C20 que pueden ser primarios, secundarios o terciarios, y R² son H o un grupo hidrocarburo de C1-C20 conteniendo opcionalmente heteroátomos, con la condición de que estos no son contemporáneamente hidrógeno, y dos o mas de los grupos R-R³ pueden enlazarse para formar un ciclo;

(b) un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente,

(c) uno o mas compuestos donadores de electrones (donador externo).

35 El compuesto de alquilo-Al (b) se elige de referencia entre compuestos de trialquilaluminio tal como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio y tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar mezclas de trialquilaluminio con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tal como AlEt₂Cl y Al₂Et₃Cl₃.

40 El donador externo (c) puede ser del mismo tipo o puede ser diferente del derivado de β-ceto-éster. Los compuestos donadores de electrones externos apropiados incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres tales como 4-etoxibenzoato de etilo, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametil piperidina, cetonas y 1,3-diéteres de la fórmula general (II):



en donde $\text{R}^{\text{I}}, \text{R}^{\text{II}}, \text{R}^{\text{III}}, \text{R}^{\text{IV}}, \text{R}^{\text{V}}$ y R^{VI} iguales o diferentes entre sí son hidrógeno o radicales hidrocarburo con 1 a 18 átomos de carbono, y R^{VII} y R^{VIII} , iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado de $\text{R}^{\text{I}}-\text{R}^{\text{VI}}$ a excepción de que no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos $\text{R}^{\text{I}}-\text{R}^{\text{VIII}}$ pueden enlazarse para formar un ciclo. Se prefieren particularmente los 1,3-diéteres en donde R^{VII} y R^{VIII} se eligen entre radicales de alquilo C1-C4.

Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es la de compuestos de silicio de fórmula $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$, en donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma (a+b+c) es 4; R^5 , R^6 y R^7 , son radicales de alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono conteniendo opcionalmente heteroátomos. Se prefiere particularmente los compuestos de silicio en donde a es 1, b es 1, c es 2, por lo menos uno de R^5 y R^6 se eligen entre grupos de alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono conteniendo opcionalmente heteroátomos y R^7 es un grupo alquilo C₁-C₁₀, en particular metilo. Ejemplos de estos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-ter-butildimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano, 2-etilpiperidinil-2-ter-butildimetoxisilano y 1,1,1-trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxisilano. Además se prefieren también los compuestos de silicio en donde a es 0, c es 3, R^6 es un grupo de alquilo o cicloalquilo ramificado conteniendo opcionalmente heteroátomos, y R^7 es metilo. Ejemplos de estos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, ter-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

El compuesto donador de electrones (c) se utiliza en una cantidad apropiada para dar una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones (c) de 0,1 a 500, de preferencia de 1 a 300 y más preferentemente de 3 a 100. Como se ha indicado previamente, cuando se utiliza en la (co)polimerización de olefinas, y en particular de propileno, los catalizadores del invento permiten obtener, con altos rendimientos, polímeros que tienen un alto índice isotáctico (expresado mediante alta insolubilidad en xileno (I.X.), mostrando así un equilibrio excelente de propiedades. Esto es particularmente sorprendente en vista del hecho de que, como puede verse a partir de los ejemplos comparativos expuestos a continuación, el uso como donadores internos de los compuestos β-ceto-éster del arte anterior proporciona peores resultados en términos de rendimientos y/o insolubilidad en xileno. Además, los componentes catalíticos del invento son aptos para proporcionar polímeros con una amplia gama de distribución de peso molecular (MWD) que oscila entre media-estrecha (expresado con valores de IP inferiores a 4) y media-ancha (expresado con valor de IP con aproximación 5).

Por consiguiente, constituye otro objeto del presente invento un procedimiento para la (co)polimerización de olefinas, llevado a cabo en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

- (a) un componente catalítico sólido como se ha definido antes;
- (b) un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente,
- (c) uno o más compuestos donadores de electrones (donador externo).

Las olefinas preferidas que han de (co)polimerizarse son las alfa olefinas que tienen de 2 a 12 átomos de carbono. En particular etileno, propileno, buteno-1, hexeno-1 y octeno-1. Entre estos se prefiere especialmente etileno, propileno, buteno-1 y sus mezclas. El proceso de polimerización puede llevarse a cabo de conformidad con técnicas conocidas tales como, por ejemplo, polimerización de suspensión utilizando como diluyente un disolvente hidrocarbúrico inerte o polimerización de masa utilizando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como medio de reacción. Además es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa operando en uno o más reactores de lecho fluidificado o mecánicamente agitado.

La polimerización se lleva a cabo, generalmente, a temperatura entre 20 y 120°C, de preferencia entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa la presión operativa se encuentra generalmente entre 0,5 y 10 MPa, de preferencia entre 1 y 5 MPa. En la polimerización en masa la presión operativa se encuentra generalmente entre 1 y 6 MPa de preferencia entre 1,5 y 4 MPa. Para controlar el peso molecular del polímero puede utilizarse hidrógeno u otros compuestos capaces de actuar como agentes de transferencia de cadena.

Los ejemplos que siguen se ofrecen con el fin de ilustrar mejor el invento sin limitarlo.

CARACTERIZACIONES**Preparación de derivados de β -ceto-éster**

Los derivados de β -ceto-éster pueden prepararse de conformidad con los procedimientos ilustrativos siguientes.

2-propil-3-butil-3-oxo-propionato de etilo

- 5 Se trató a gotas una suspensión agitada mecánicamente de hidruro sódico (16,2 g de dispersión al 60% en aceite mineral) en 400 ml de tolueno anhidro con pentanoato de etilo (50,0 g) a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de completada la adición se sometió a reflujo la mezcla reaccional durante 5 horas y luego se enfrió a temperatura ambiente, apagándose mediante vertido en una mezcla de hielo y ácido clorhídrico acuoso al 10%, y se extrajo con cloroformo. Se lavaron las fases orgánicas combinadas con solución acuosa de bicarbonato potásico, luego con agua, se secó sobre sulfato de magnesio, filtró, concentró sobre un evaporador giratorio y se destiló en vacío para dar 32,0 g (79%) del compuesto del epígrafe.

2-butil-2-ciclopentil-3-metil-3-oxo-propionato de etilo

- 15 Se trató a gotas una suspensión mecánicamente agitada de hidruro sódico (4,00 g de dispersión al 60% en aceite mineral) en N,N-dimetilformamida anhidra (DMF, 100 ml) con una solución de 2-ciclopentil-3-metil-3-oxo-propionato de etilo (17,7 g) en DMF (50,0 ml) a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. La agitación de la mezcla reaccional se prosiguió a esta temperatura hasta que cesó la formación de hidrógeno y la mezcla reaccional se volvió transparente. Luego la mezcla se trató a gotas con una solución de 1-yodobutano (19,9 g) en DMF (50 ml) y se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Luego se enfrió la mezcla reaccional mediante vertido sobre una mezcla de hielo y ácido clorhídrico acuoso al 10%. Se separó la fase orgánica formada y se extrajo la fase acuosa con hexano. Se lavaron las fases orgánicas combinadas con salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio, filtró, concentró sobre un evaporador giratorio y se destiló en vacío para dar 16,1 g (70%) del compuesto del epígrafe.

2-butil-3-ter-butil-3-oxo-propionato de etilo

- 25 Se trató a gotas una solución de diisopropilamina (22,5 ml) en tetrahidrofurano anhidro (THF, 100 ml) con solución 1,6 M de butil litio en hexano (100 ml) a 20°C. bajo atmósfera de nitrógeno, se agitó a esta temperatura durante 30 minutos mas, luego se enfrió hasta -70°C y se trató a gotas durante 30 minutos con una solución de 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU), 18,6 g) y hexanoato de etilo (21,1 g) en THF (100 ml). Después de completada la adición se agitó la mezcla reaccional durante 45 minutos a -70°C y luego se trató a gotas a la misma temperatura con una solución de cloruro de 2,2-dimetil-propionilo (19,3 g) en THF (50 ml). Se dejó calentar la mezcla lentamente hasta temperatura ambiente y se agitó a esta temperatura durante la noche. Por último se enfrió la mezcla reaccional mediante vertido sobre una mezcla de hielo y ácido clorhídrico acuoso al 10%. Se separó la fase orgánica formada y se extrajo la fase acuosa con cloroformo. Las fases orgánicas combinadas se lavaron a fondo con salmuera para separar DMPU, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró, concentró sobre un evaporador giratorio y se destiló en vacío para dar 21,0 g (63%) del compuesto del epígrafe.

35 Polimerización de propileno: procedimiento general

- 40 Se purgó una autoclave de 4 litros con un flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora y luego se cargó a 30°C bajo flujo de propileno con 75 ml de hexano anhidro conteniendo 800 mg de $AlEt_3$, 79,8 mg de dicitopentildimetoxisilano y 10,0 mg de un componente catalítico sólido. Se cerró la autoclave. Después se adicionó 1,5 NL de hidrógeno a la autoclave y luego, bajo agitación, se alimentó 1,2 kg de propileno líquido. Se elevó la temperatura hasta 70°C en cinco minutos y se llevó a cabo la polimerización a esta temperatura durante dos horas. Se extrajo el propileno sin reaccionar. Se recuperó el polímero obtenido, se secó a 70°C bajo vacío durante tres horas, se pesó y luego fraccionó con o-xileno a 25°C para determinar la cantidad de la fracción insoluble en xileno (I.X.).

Determinación de I.X.

- 45 Se disolvieron 2,50 g de polímero en 250 ml de o-xileno bajo agitación a 135°C, durante 30 minutos. Se enfrió la solución hasta 25°C y después de 30 minutos se separó por filtración la fracción de polímero insoluble. Se evaporó la solución resultante en un flujo de nitrógeno y se secó el residuo y peso para determinar el porcentaje de polímero soluble y luego, por diferencia, la fracción insoluble en xileno (%).

Determinación del índice de poldispersidad (I.P.)

- 50 Esta propiedad está conectada estrictamente con la distribución de peso molecular del polímero bajo examen. En particular es inversamente proporcional a la resistencia a la fluencia del polímero en el estado fundido. Esta resistencia, llamado separación de módulo a bajo valor de módulo (500 Pa), se determinó a una temperatura de 200°C utilizando un reómetro de placas paralelas modelo RMS-800 comercializado por RHEOMETRICS (USA),

ES 2 371 078 T3

que opera a una frecuencia de oscilación que aumenta de 0,1 rad/seg. a 100 rad/seg. A partir del valor de separación de módulo puede derivarse el I.P. mediante la ecuación:

$$I.P. = 54,6 * (\text{separación de módulo})^{-1,76}$$

en donde la separación de módulo se define como:

$$5 \quad \text{separación de módulo} = \frac{\text{frecuencia a } G' = 500 \text{ Pa}}{\text{frecuencia a } G'' = 500 \text{ Pa}}$$

en donde G' es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo perdido.

EJEMPLOS

Ejemplos 1-10 y ejemplo 11 comparativo

Preparación de componentes catalíticos sólidos.

- 10 En un matraz redondo de cuatro cuellos y 500 ml, purgado con nitrógeno, se introdujeron a 0°C 250 ml de TiCl₄. Mientras se agitaba se adicionaron 10,0 g de MgCl₂·2,8C₂H₅OH (preparado de conformidad con el método descrito en el ejemplo 2 de la patente US 4.399.054 pero operando a 3.000 rpm en lugar de 10.000) y 7,4 mMoles de derivado de β-ceto-éster. Se elevó la temperatura 100°C y se mantuvo durante 120 minutos. Luego se interrumpió la agitación, se dejó sedimentar el producto sólido y se separó por sifonación el líquido sobrenadante.
- 15

Se adicionaron 250 ml de TiCl₄ recién preparado. Se hizo reaccionar la mezcla a 120°C durante 60 minutos y luego se separó por sifonación el sobrenadante. Se lavó el sólido seis veces con hexano anhidro (6 x 100 ml) a 60°C. Por último se secó el sólido bajo vacío y se analizó. En la Tabla 1 se expone el tipo cantidad del derivado de β-ceto-éster (% en peso) y la cantidad de Ti (% en peso) contenido en el componente catalítico sólido. Los resultados de polimerización se exponen en la tabla 2.

20

Tabla 1

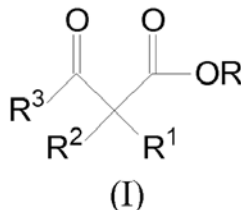
Ej.	Derivado de β-ceto-éster		Ti
	Tipo	%en p	%en p
1	2,2-di-etilo-3-etilo-3-oxo-propionato de etilo	13,7	3,0
2	2-butil-2-ciclopentil-3-metil-3-oxo-propionato de etilo	15,0	2,5
3	2,2-di-isobutil-3-metil-3-oxo-propionato de etilo	14,3	3,3
4	2,2-di-etil-3-isobutil-3-oxo-propionato de etilo	10,7	3,0
5	2,2-di-etil-3-ciclohexil-3-oxo-propionato de etilo	10,8	3,0
6	2-butil-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo	6,1	3,2
7	2-(ciclohexil-metil)-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo	7,1	3,2
8	2-isopropil-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo	8,7	3,0
9	2,2-penta-metilen-3-tert-butil-3-oxo-propionato de etilo	7,3	2,9
10	1,3,3-tri-metil-2-oxo-ciclohexanoato de etilo	6,7	4,8
Comp.11	2-metil-4-metil-4-oxo-butanoato de etilo	2,9	3,1

Tabla 2

Ejemplo	Rendimiento	I.X.	IP
	KgPP/gCat	% en p	
1	42,7	97,6	4,6
2	38,7	96,7	4,3
3	52,1	96,3	4,5
4	42,3	96,8	4,8
5	40,0	96,8	4,8
6	61,7	96,9	4,3
7	44,2	96,2	nd
8	43,8	97,4	3,7
9	48,7	96,3	4,4
10	54,0	96,5	4,4

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti, halógeno y un



donador de electrones elegido entre los derivados de β -ceto-éster de la fórmula (I)

- 5 en donde los grupos R y R³ son, iguales o diferentes, un grupo hidrocarburo de C1-C20 conteniendo opcionalmente heteroátomos, eligiéndose los grupos R¹ entre grupos de alquilo lineales o ramificados de C1-C20 que pueden ser primarios, secundarios o terciarios, y los grupos R² son H o un grupo hidrocarburo de C1-C20 conteniendo opcionalmente heteroátomos y dos o mas de los grupos R-R³ pueden enlazarse para formar un ciclo.
- 10 2. El componente catalítico de conformidad con la reivindicación 1 en donde en los derivados β -ceto-éster de fórmula (I) R es un alquilo primario con 1 a 15 átomos de carbono.
3. El componente catalítico de conformidad con la reivindicación 2 en donde R² es hidrógeno.
4. El componente catalítico de conformidad con la reivindicación 2 en donde R¹ y R² son ambos grupos hidrocarburos.
- 15 5. El componente catalítico de conformidad con la reivindicación 2 en donde los grupos R² se eligen entre hidrógeno o grupos de alquilo lineales o ramificados que pueden ser primarios, secundarios o terciarios.
6. El componente catalítico de conformidad con la reivindicación 2 en donde los grupos R³ se eligen entre arilo o grupos de alquilo lineales o ramificados que pueden ser primarios, secundarios o terciarios.
- 20 7. El componente catalítico de la reivindicación 1 que comprende un compuesto de titanio que tiene por lo menos un enlace Ti-halógeno y los derivados de β -ceto-éster de fórmula (I) soportados por un haluro de Mg en forma activa.
8. Un componente catalítico sólido, de conformidad con la reivindicación 8, en donde el compuesto de titanio es TiCl₄ o TiCl₃.
9. Un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto de la reacción entre:
- 25 - un componente catalítico sólido de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-9;
- un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente,
- uno o mas compuestos donadores de electrones (donador externo).
10. El catalizador de conformidad con la reivindicación 9 en donde el compuesto de alquilaluminio (b) es un compuesto de trialquilaluminio.
- 30 11. Catalizador de conformidad con la reivindicación 9 en donde el donador externo (c) es un compuesto de silicio de fórmula R_a⁵R_b⁶Si(OR⁷)_c, en donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma (a+b+c) es 4; R⁵, R⁶ y R⁷, son radicales de alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono conteniendo opcionalmente heteroátomos.
12. Procedimiento para la (co)polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia de cualquiera de los catalizadores de las reivindicaciones 9-11.