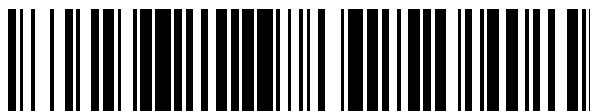


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 634**

51 Int. Cl.:

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04709240 .8**

96 Fecha de presentación: **09.03.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1611164**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.01.2006**

54 Título: **Aductos de dicloruro de magnesio-alcohol y componentes catalizadores obtenidos a partir de éstos**

30 Prioridad:
27.03.2003 EP 03075872
04.04.2003 US 460643 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.08.2012

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

72 Inventor/es:
MORINI, Giampiero;
BALBONTIN, Giulio;
PIEMONTESI, Fabrizio;
FUSTO, Maria;
VITALE, Gianni y
PRINI, Giansiro

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 386 634 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

Aductos de dicloruro de magnesio-alcohol y componentes catalizadores obtenidos a partir de éstos.

5 La presente invención, se refiere a aductos (productos de adición) entre dicloruro magnésico, etanol y cantidades específicas de otros alcoholes. Los aductos o productos de adición de la presente invención, son particularmente de utilidad como precursores de componentes catalizadores, para la polimerización de olefinas.

10 Los aductos de $MgCl_2$ -alcohol y su uso en la preparación de componentes catalizadores para la preparación de olefinas, se conocen bien, en el arte especializado de la técnica. Los componentes catalizadores para la preparación de olefinas, obtenidos procediendo a hacer reaccionar aductos de $MgCl_2 \cdot nEtOH$ con compuestos de transición halogenados, se encuentran descritos en el documento de patente estadounidense USP 4.399.054. Los aductos, se preparan procediendo a emulsionar el aducto molido, en un medio dispersante inmiscible y extinguiendo la emulsión en un fluido de enfriamiento, para recolectar el aducto en forma de partículas esféricas. No se reporta, no obstante, 15 ninguna caracterización física referente al grado de cristalinidad de los aductos.

En el documento de patente internacional WO 98 / 44 009, se dan a conocer aductos de $MgCl_2$ -alcohol, los cuales tienen unas características mejoradas, y que se caracterizan por un espectro particular de difracción de rayos X, en el cual, en el rango de los ángulos de difracción 2θ comprendidos dentro de unos márgenes situados entre 5° y 15° , 20 las tres líneas principales de difracción, se encuentran presentes en unos ángulos de difracción 2θ de $8,8 \pm 0,2^\circ$, $9,4 \pm 0,2^\circ$ y $9,8 \pm 0,2^\circ$, siendo, las líneas de difracción que son las más intensas, la correspondiente a la línea $2\theta = 8,8 \pm 0,2^\circ$, y siendo, la intensidad de las otras dos líneas de difracción, de por lo menos 0,2 veces la intensidad de la línea de difracción más intensa. Tales tipos de aductos, pueden ser de la fórmula $MgCl_2 \cdot mEtOH \cdot nH_2O$ en donde, m, es entre 2,3 y 3,8 y, n, es entre 0,01 y 0,6. Adicionalmente, además del espectro de rayos X descrito 25 anteriormente, arriba, los aductos, se caracterizan por un perfil de calorimetría de exploración diferencial (DSC –[del inglés, Differential Scanning Calorimetry]-), en el cual no se encuentran presentes picos, a unas temperaturas que se encuentren por debajo de los $90^\circ C$, o incluso, en el caso en que se encuentren presentes picos, por debajo de tales niveles de temperatura, la entalpía de fusión asociada con tales tipos de picos, es la correspondiente a un porcentaje de un 30% menos, de la entalpía de fusión total. Los componentes catalizadores obtenidos a partir de estos aductos, 30 tienen una actividad incrementada con respecto a aquéllos obtenidos a partir de los aductos correspondientes al arte anterior de la técnica especializada. No obstante, la disponibilidad de componentes catalizadores, con una actividad todavía mejorada, es siempre necesaria, en vistas a las ventajas económicas susceptibles de poderse obtener, en el funcionamiento operativo de las plantas industriales.

35 El documento de patente europea EP 123 767, da a conocer un componente catalizador, susceptible de poderse obtener procediendo a hacer reaccionar un compuesto de titanio y un compuesto de vanadio, con un soporte sólido obtenido mediante secado por proyección pulverizada (spray) de $MgCl_2$, en una solución de una mezcla de metanol y etanol. El soporte secado mediante proyección pulverizada (spray), contiene una reducida cantidad de contenido total de alcohol (aproximadamente 1 mol ó menos de alcohol total, por mol de $MgCl_2$), en combinación con un 40 generalmente alto contenido molar de metanol, con respecto a etanol. La actividad mostrada por estos catalizadores, es generalmente baja y, de una forma particular, ésta no se mejora, mediante un reemplazo parcial del etanol con metanol. De hecho, el ejemplo 2, en el cual, únicamente se utiliza etanol, es el que tiene la productividad más alta.

45 El solicitante, ha encontrado, ahora, el hecho de que es posible mejorar las actividades de polimerización del catalizador correspondiente al arte de la técnica especializada anterior, cuando el componente catalizador se prepara procediendo a iniciarlo con soportes que contienen $MgCl_2$, etanol, y otro alcohol, en proporciones específicas.

50 La presente invención, se refiere así, por lo tanto, a aductos de $MgCl_2 \cdot (EtOH)_m (ROH)_n (H_2O)_p$, en los cuales, R es un grupo hidrocarburo C_1-C_{15} , diferente de etilo, opcionalmente sustituido con grupos que contienen heteroátomos, n y m, son índices, mayores de 0, los cuales satisfacen las ecuaciones $n + m \geq 0,7$ y $0,1 \leq n/(n+m) \leq 0,4$; y p, es un número correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van de 0 a 0,7, con la condición de que, cuando R es metilo, y (n+m), es de un rango correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 0,7 a 1, el valor de $n/(n+m)$ es de un rango correspondiente a un valor comprendido dentro de unos 55 márgenes que van de 0,05 a 0,45.

De una forma preferible, (n+m), es mayor de 1 y, de una forma particular, esta suma, es de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 2 a 5. En un aspecto particular, el valor de $n/(n+m)$, es de un rango que se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,15 hasta 0,35. El índice p, de una forma típica, 60 es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,01 hasta 0,6, siendo éste, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,01 hasta 0,4. Los grupos R que se prefieren, son metilo y grupos hidrocarburo saturados C_3-C_{10} , de una forma particular, metilo y grupos alquilo C_3-C_8 . Los ejemplos específicos de alcoholes ROH en concordancia con la presente invención, son metanol, propanol, isopropanol, n-butanol, i-propanol, sec.-butanol, tert.-butanol, pentanol, 2-metil-1-pentanol, 2-etil-

1-hexanol, fenol, 4-metil-1-fenol, 2,6-dimetil-1-fenol, ciclohexanol, ciclopentanol. El metanol, el n-butanol, el sec.-butanol, el i-propanol, y el 2-metil-1-pentanol, son los que se prefieren. El metanol, se prefiere especialmente.

5 Los aductos de la presente invención, pueden prepararse en concordancia con varios procedimientos. En concordancia con uno de estos procedimientos, los aductos, se preparan procediendo a poner en contacto las cantidades deseadas de $MgCl_2$, etanol y alcohol ROH, opcionalmente, en presencia de un diluyente líquido inerte, calentando el sistema a la temperatura de fusión de aducto de $MgCl_2EtOH$ -alcohol, o a una temperatura por encima de ésta, y manteniendo dichas condiciones, de tal forma que se obtenga un aducto completamente fundido. Dicho aducto fundido, se emulsiona, a continuación, en un medio líquido, el cual es inmiscible con éste, y químicamente inerte con respecto a éste, y, finalmente, se extingue, procediendo a poner el aducto en contacto con un líquido de enfriamiento inerte, obteniéndose, con ello, la solidificación del aducto. En una forma específica de presentación de este procedimiento, el aducto, se mantiene a una temperatura igual o mayor a su temperatura de fusión, bajo condiciones de agitación, durante un transcurso de tiempo igual o mayor de 10 horas, de una forma preferible, durante un transcurso de tiempo comprendido dentro de unos márgenes que van desde las 10 horas hasta las 15 horas, siendo dicho transcurso de tiempo, de una forma preferible, el correspondiente a tiempo que va desde las 20 horas hasta la 100 horas. El líquido en el cual se emulsiona el aducto molido, puede ser cualquier líquido inmiscible con dicho aducto molido, y que sea químicamente inerte con respecto al aducto molido en cuestión. Así, por ejemplo, pueden utilizarse hidrocarburos aromáticos ó cicloalifáticos, así como también aceites de silicona. Los hidrocarburos alifáticos, tales como el aceite de vaselina, son los que se prefieren de una forma particular.

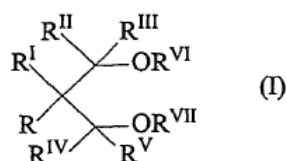
10 Una forma alternativa de la obtención del aducto de la invención, en forma sólida, comprende la formación del aducto molido, tal y como se revelado anteriormente, arriba, y la utilización de un procedimiento enfriamiento por proyección pulverizada (spray), con objeto de solidificar el aducto. Cuando se sigue esta opción, se prefiere que, en la primera etapa, se proceda a poner en contacto el cloruro de magnesio, el etanol, y el alcohol ROH, conjuntamente, los unos con los otros, en ausencia de un diluyente líquido inerte. Después de haber procedido a fundir el aducto, éste se proyecta mediante pulverización (spray), mediante la utilización de dispositivos apropiados, los cuales se encuentran comercialmente disponibles en el mercado, en un entorno medioambiental que tenga una temperatura lo suficientemente baja, como para poder provocar una rápida solidificación de las partículas. El entorno medioambiental frío, puede comprender un líquido o gas, frío. En un aspecto preferido de la invención, el aducto, se proyecta en forma pulverizada (spray), en un entorno medioambiental frío y, de una forma más preferible, en un hidrocarburo líquido, frío.

15 Otro procedimiento susceptible de poderse utilizar, comprende el proceder a poner en contacto un alcohol ROH, con un aducto de $MgCl_2$ -etanol, sólido, previamente formado. El contacto entre las cantidades deseadas de aducto de $MgCl_2$ -etanol y el alcohol ROH, puede llevarse a cabo en un medio hidrocarburo líquido, bajo condiciones de agitación. Es también posible, el proceder a añadir el alcohol ROH, en una fase de vapor y, de una forma particular, en un reactor de bucle, tal y como se encuentra descrito en el documento de patente internacional WO 98 / 44 009. Sería particularmente preferible, el proceder a utilizar un aducto de $MgCl_2$ -etanol, en el cual, parte del etanol, se haya retirado mediante una desalcoholización física (como por ejemplo, por la acción de vapor de nitrógeno caliente), o mediante desalcoholización química. Estos aductos desalcoholizados, y su preparación, se encuentran descritos en el documento de patente europea EP 395 083, cuya parte relevante, se incluye aquí, en este documento, a título de referencia.

20 Todos estos procedimientos, proporcionan aductos sólidos, que tienen una morfología substancialmente esférica, la cual es particularmente apropiada en la preparación de componentes catalizadores esféricos, para la polimerización de olefinas y, de una forma particular, para los procedimientos de polimerización en fase de gas. Mediante el término morfología substancialmente esférica, se pretende dar a entender aquellas partículas que tienen un valor de relación, entre el eje mayor o más grande, y el eje menor o menos grande, correspondiente a un valor igual o inferior a 1,5 y, de una forma preferible, correspondiente a un valor inferior a 1,3.

25 Tal y como se ha explicado anteriormente, arriba, mientras que, el agua, puede ser uno de los constituyentes del aducto, de una forma preferible, deben evitarse unos niveles demasiado altos de ésta. El seguir esta medida, puede ser de utilidad para controlar el contenido de agua de los reactivos. De hecho, el $MgCl_2$, el EtOH, y también ciertos ROH, son altamente higroscópicos, y tienden a incorporar agua en su estructura. Como resultado de ello, si el contenido de agua de los reactivos es relativamente alto, los aductos finales, pueden contener una cantidad indeseada de agua, incluso a pesar del hecho de que, ésta, no se haya añadido como un componente por separado. Los medios para controlar o para reducir el contenido de agua en los sólidos o fluidos, se conocen bien, en el arte especializado de la técnica. El contenido de agua, en el $MgCl_2$, puede reducirse, por ejemplo, mediante el secado, en un horno, a altas temperaturas, o procediendo a hacerlo reaccionar con un compuesto, el cual sea reactivo con respecto al agua. Así, como un ejemplo de ello, puede procederse a utilizar una corriente de HCl, con objeto de eliminar el agua del $MgCl_2$. El agua de los fluidos, puede eliminarse mediante varias técnicas, tales como la consistente en la destilación, o permitiendo que, los fluidos, entren en contacto con sustancias capaces de abstraer agua, tales como los tamices moleculares.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, arriba, estos aductos, puede utilizarse, de una forma ventajosa, en la preparación de componentes catalizadores, para la polimerización de olefinas. Los componentes catalizadores sólidos, pueden obtenerse procediendo a poner en contacto los aductos de la invención, con compuestos de metales de transición, que pertenezcan a uno de los compuestos de los grupos 4 a 6 de la Tabla Periódica de Los Elementos (nueva anotación). Entre los compuestos de metales de transición, son particularmente preferidos, los compuestos de titanio de la fórmula $Ti(OR)_nX_{y-n}$, en la cual, n, es de un valor comprendido entre 0 e y; y, es la valencia del titanio; X, es halógeno y, R, es un radical alquilo, que tiene 1 – 10 átomos de carbono, o un grupo COR. De entre éstos, se prefieren, de una forma particular, los compuesto de titanio que tienen por lo menos un eslabón o enlace de Ti-halógeno, tal como los tetrahaluros de titanio, o los halógenoalcoholatos. Los compuestos de titanio específicos, preferidos, son los $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$. De una forma preferible, el contacto, se lleva a cabo procediendo a suspender el aducto en $TiCl_4$ frío (generalmente, a una temperatura de 0°C); a continuación, la mezcla de esta forma obtenida, se calienta hasta una temperatura correspondiente a un nivel comprendido dentro de unos márgenes situados entre 80 – 130°C, y se mantiene a esta temperatura, durante un transcurso de tiempo de 0,5 – 2 horas. Después de esto, se procede a retirar el exceso de $TiCl_4$, y se recupera el componente sólido. El tratamiento con $TiCl_4$, puede llevarse a cabo en una o en más veces. La reacción entre el compuesto de metal de transición y el aducto, puede también llevarse a cabo en presencia de un compuesto donante de electrones (donante interno), de una forma particular, cuando debe procederse a la preparación de un catalizador estereoespecífico para la polimerización de olefinas. El citado compuesto donante de electrones, puede seleccionarse de entre ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas. Como resultado de este contacto, el compuesto donante de electrones, permanece depositado sobre componente catalizador. De una forma particular, los ésteres alquílicos o ésteres arílicos de ácidos monocarboxílicos y de ácidos policarboxílicos, tales como, por ejemplo, los ésteres del ácido benzóico, los ésteres del ácido ftálico, los ésteres del ácido malónico, los ésteres del ácido glutárico, y los ésteres del ácido succínico, son los que se prefieren. Los ejemplos específicos de tales ésteres, son el ftalato de n-butilo, el ftalato de di-isobutilo, el ftalato de di-n-octilo, el 2,2-diisopropilsuccinato de dietilo, el 2,2-diciclohexil-succinato de dietilo, el benzoato de etilo, y el benzoato de p-etoxi-etilo. Adicionalmente, además, pueden también utilizarse, de una forma ventajosa, los 1,3-diéteres de la fórmula:



en donde, R, R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} y R^V , iguales o diferentes, la una con respecto a la otra, son hidrógeno ó radicales hidrocarburos, que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, y R^{VI} y R^{VII} , iguales o diferentes las unas con respecto a las otras, tienen el mismo significado que R^{IV} , excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, éstas, no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos $R-R^{VII}$, pueden encontrarse unidos, para formar un ciclo. Los 1,3-diéteres, en los cuales, R^{VI} y R^{VII} , se seleccionan de entre radicales alquilo C_1-C_4 , son los que se prefieren, de una forma particular.

El compuesto donante de electrones, se encuentra generalmente presente en unos factores de relación molar, con respecto al magnesio, correspondientes a unos valores comprendidos dentro de unos márgenes situados entre 1 : 4 y 1 : 20.

De una forma preferible, las partículas de los componentes catalizadores sólidos, tienen una morfología substancialmente esférica, y un diámetro medio, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 5 y 150/m. Mediante el término morfología substancialmente esférica, se pretende dar a entender aquéllas partículas que tienen un factor de relación, entre el eje mayor y el eje menor, igual o inferior a 1,5 y, de una forma preferible, inferior a 1,3.

Antes de que la reacción con el compuesto de metal de transición, los aductos de la presente invención, pueden también someterse a un de desalcoholización, previsto para reducir el contenido de alcohol e incrementar la porosidad del aducto en sí mismo. La desalcoholización, puede llevarse a cabo en concordancia con metodologías conocidas, tales como aquéllas que se encuentran descritas en la solicitud de patente europea EP – A – 395 083. Dependiendo de la extensión del tratamiento de desalcoholización, los aductos parcialmente desalcoholizados, pueden obtenerse de tal forma que éstos tengan un contenido de alcohol, el cual se encuentre comprendido, de una forma general, dentro de unos márgenes que van desde 0,1 a 2,6 moles de alcohol por mol de $MgCl_2$. Después del tratamiento de desalcoholización, se procede a hacer reaccionar los aductos, con el compuesto de metal de transición, en concordancia con las técnicas que se han descrito anteriormente, arriba, con objeto de obtener los componentes catalizadores sólidos. Los componentes catalizadores sólidos en concordancia con la presente invención, muestran un área de superficie (mediante el procedimiento de B.E.T.), el cual se encuentra comprendida, generalmente, dentro de unos márgenes situados entre 10 y 500m²/g y, de una forma preferible, dentro de unos márgenes situados entre 20 y 350 m², y una porosidad total (mediante el procedimiento de B.E.T.), correspondiente a un valor mayor de 0,15 cm³/g, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 0,2 y 0,6 cm³/g. De una forma sorprendente, los componentes catalizadores que comprenden el producto de un metal de transición, con un aducto de $MgCl_2$ -alcohol, el cual se obtiene, a su vez, procediendo a

desalcoholizar, parcialmente, los aductos de la invención, muestran unas propiedades mejoradas, de una forma particular, en términos de actividad, con respecto a los componentes catalizadores, preparados a partir de aductos desalcoholizados correspondientes al arte anterior de la técnica. Los componentes catalizadores de la invención, forman catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde, R, es hidrógeno ó un radical hidrocarburo, que tiene 1 – 12 átomos de carbono, mediante la reacción o contacto con compuestos de alquil-aluminio. El compuesto de alquil-aluminio, se elige, de una forma preferible, de entre los compuestos de trialquil-aluminio, tales como, por ejemplo, el trietilaluminio, el triisobutilaluminio, el tri-n-butilaluminio, el tri-n-hexilaluminio, el tri-n-octilaluminio. Es también posible el uso de haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio, ó sesquicloruros de alquilaluminio, tales como los consistentes en el AlEt_2Cl y el $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, opcionalmente, en mezcla con los citados compuestos de trialquilaluminio.

El factor de relación de Al/Ti, es el correspondiente a un valor mayor de 1, y éste es, de una forma general, el correspondiente un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 20 y 800.

En el caso de la polimerización estereorregular de α -olefinas, tales como, por ejemplo, el propileno y el 1-buteno, puede utilizarse, en la preparación de los catalizadores dados a conocer anteriormente, arriba, un compuesto donante de electrones (donante externo), el cual puede ser el mismo que el compuesto utilizado como donante interno, o diferente del compuesto utilizado como donante interno. En el caso de que, el donante interno, sea un éster del ácido policarboxílico, de una forma particular, un ftalato, el donante externo, se selecciona, de una forma preferible de entre los compuestos de silano que contienen por lo menos un enlace o eslabón Si-OR, que tiene la fórmula $\text{R}_a^1\text{R}_b^2\text{Si}(\text{OR}^3)_c$, en donde, a y b, son números enteros que van de 0 a 2, c, es un número entero que va de 1 a 3 y, la suma de (a+b+c) es 4: R^1 , R^2 y R^3 , son radicales alquilo, cicloalquilo ó arilo, con 1 a 18 átomos de carbono. Se prefieren, de una forma particular, los compuestos de silicio, en los cuales, a es 1, b es 2, y por lo menos una de la R^1 y R^2 , se seleccionan de entre grupos ramificados alquilo, cicloalquilo ó arilo, con 3 – 10 átomos de carbono, y R^3 , es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, de una forma particular, metilo. Los ejemplos de tales compuestos preferidos de silicio, son el metilciclohexildimetoxisilano, el difenildimetoxisilano, el metil-tert.-butildimetoxisilano, el dicitlopentildimetoxisilano.

Asimismo, los 1,3-diéteres que tiene la fórmula previamente descrita, arriba, pueden utilizarse como donantes externos. No obstante, en el caso en el que, como donantes internos, se utilicen los 1,3-diéteres, puede evitarse el uso de un donante externo, puesto que, la estereoespecificidad del catalizador, es ya lo suficientemente alta.

Tal y como se indicado previamente, arriba, los componentes de la invención, y los catalizadores obtenidos a partir de éstos, encuentran aplicaciones en los procedimientos para la (co)polimerización de olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, en la cual, R es hidrógeno o un radical hidrocarburo, que tiene 1 – 12 átomos de carbono.

Los catalizadores de la invención, pueden utilizarse en cualesquiera procedimientos de polimerización de olefinas, que se conocen, en el arte especializado de la técnica. Éstos pueden utilizarse, por ejemplo, en una polimerización en fase de dispersión, utilizando, como diluyente, un disolvente de hidrocarburo, inerte, o un en polimerización en masa, utilizando el monómero líquido (como, por ejemplo, propileno), como un medio de reacción. Adicionalmente, además, éstos pueden también utilizarse en los procedimientos de polimerización que se llevan a cabo en fase de gas, operando en uno o más reactores de lecho fluidificado o de lecho mecánicamente agitado.

El proceso de polimerización, se lleva a cabo, generalmente, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 20°C hasta los 120°C, de una forma preferible, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 40°C hasta los 80°C. Cuando el proceso de polimerización se lleva a cabo en fase de gas, la presión de funcionamiento operativo es, de una forma general, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que situados entre 0,1 MPa y 10 MPa, siendo dicha presión, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 1 MPa y 5 MPa. En la polimerización en masa, la presión de funcionamiento operativo es, de una forma general, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que situados entre 1 MPa y 6 MPa, siendo dicha presión, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 1,5 MPa y 4 MPa.

Los catalizadores de la invención, son de una gran utilidad, para la preparación de un amplio rango de productos de poliolefina. Los ejemplos específicos de los polímeros de olefina, los cuales pueden prepararse, son: los polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad mayor de 0,940 g/cm^3), los cuales comprenden a los homopolímeros de etileno y a los copolímeros de etileno con alfa-olefinas, que tienen 3 – 12 átomos de carbono, los polietilenos lineales de alta densidad (LLDPE), que tiene una densidad menor de 0,940 g/cm^3 , y los que son de muy baja densidad y de densidad ultra-baja (VLDPE y ULDPE), que tienen una densidad comprendida dentro de unos márgenes que van desde un valor inferior a 0,920 g/cm^3 , bajando hasta densidad inferior a 0,880 g/cm^3 , los cuales consisten en copolímeros de etileno, con una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, que tienen un contenido molar de unidades derivadas del etileno, correspondiente a un valor mayor de un 80%; polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y / u otras alfa-olefinas, que tienen un contenido de unidades, derivadas del propileno, mayor de un 85%, en peso; copolímeros de propileno y 1-buteno, que tienen un contenido de unidades, derivadas del 1-buteno, correspondiente a un porcentaje comprendido dentro

de unos márgenes que van desde un 1% hasta un 40%, en peso; copolímeros heterofásicos, que comprenden una matriz de polipropileno cristalino, y una fase amorfa, que comprende copolímeros de propileno con etileno, y otras alfa-olefinas.

- 5 Los ejemplos que se facilitan a continuación, se proporcionan con la intención ilustrar la invención, pero no para limitar a ésta en sí misma.

CARACTERIZACIÓN

10 Determinación del contenido de alcohol

El contenido de etanol y ROH, se determinan por mediación de un análisis de CG.

Determinación de X.I.

- 15 Se procedió a disolver 2,5 g de polímero en 250 ml de o-xileno, bajo condiciones de agitación, a una temperatura de 135°C, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos y, a continuación, la solución, se enfrió hasta una temperatura de 25°C y, después de un transcurso de tiempo de 30 minutos, se procedió a filtrar el polímero. La solución resultante, se evaporó en flujo de nitrógeno y, el residuo, se secó, y se pesó, para determinar el porcentaje de polímero soluble y, a continuación, mediante diferencia, se determinó la fracción insoluble en xileno (X.I.) (%).
- 20

EJEMPLOS

Polimerización de propileno: procedimiento general

- 25 En una autoclave de 4 litros de capacidad útil, purgada mediante flujo de nitrógeno, a una temperatura de 70°C, durante un transcurso de tiempo de una hora, se introdujeron, en flujo propileno, a una temperatura de 30°C, 75 ml de hexano anhidro, que contenía 800 mg de AlEt₃, 79,8 mg de dicitlopentildimetoxisilano y 10 mg de componente catalizador sólido. Se procedió, a continuación, a cerrar la autoclave. Después, se añadieron, bajo régimen de agitación, 1,5 l N de hidrógeno y, a continuación, se introdujeron 1,2 kg de propileno líquido. A continuación, se procedió a elevar la temperatura, a un valor de 70°C, en un transcurso de tiempo de cinco minutos y se realizó la polimerización, a esta temperatura, durante un transcurso de tiempo de dos horas. Se procedió, después, a retirar el propileno no reaccionado, se recuperó el polímero, y éste se secó, a una temperatura de 70°C, bajo la acción del vacío, durante un transcurso de tiempo de tres horas y, a continuación, éste se pesó y se fraccionó con o-xileno, para determinar la cantidad de la fracción insoluble en xileno (X.I.), a una temperatura de 25°C.
- 30
- 35

Polimerización de etileno: procedimiento general

- 40 En una autoclave de 4 litros de capacidad útil, purgada mediante flujo de nitrógeno, a una temperatura de 70°C, durante un transcurso de tiempo de una hora, se introdujeron, en flujo de nitrógeno, 1500 ml de hexano anhidro, que contenía 2 mMols de trietilaluminio, a una temperatura de 30°C. Subsiguientemente, se procedió añadir, a la misma temperatura, una suspensión de 20 mg de componente catalizador sólido, en 100 ml de hexano, que contenía 1,3 mMols de trietilaluminio. Se procedió, a continuación, a cerrar la autoclave, se añadió hidrógeno a 4 bar y, la temperatura, se elevó a un valor de 75°C, en un transcurso de tiempo de cinco minutos. A continuación, se procedió a añadir etileno a 7 bar. La polimerización, se realizó a esta temperatura, durante un transcurso de tiempo de dos horas. El etileno no reaccionado y el hexano, se eliminaron y, el polímero, se retiró, y se secó, a una temperatura de 70°C, bajo la acción del vacío, durante un transcurso de tiempo de tres horas y, a continuación, éste se pesó y se analizó.
- 45

50 Preparación de MgCl₂·(EtOH)_m(ROH)_n: procedimiento general

- En un reactor de vidrio, de 2,5 l de capacidad útil, equipado con un termómetro, un agitador mecánico, un condensador de reflujo, y purgado con nitrógeno, se introdujeron, a la temperatura ambiente y bajo flujo de nitrógeno, 250 ml de aceite de parafina (OB55), una cantidad pesada de MgCl₂ (véase la tabla 1), alcohol etílico véase la cantidad en la tabla 1) y, opcionalmente, el alcohol adicional (véase el tipo y la cantidad, en la tabla 1). Se procedió a iniciar el régimen de agitación y, la temperatura, se elevó, hasta que desapareciera la fase sólida. La temperatura, se mantuvo a un valor constante, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, bajo régimen de agitación. Se procedió, a continuación, a añadir una segunda porción del mismo aceite de parafina (450 ml), mantenido a la misma temperatura, a la mezcla de MgCl₂/alcohol/parafina. Se procedió, a continuación, a aumentar la intensidad del régimen de agitación, subiéndolo a una velocidad rotativa de 1100 revoluciones por minuto, con objeto de obtener una emulsión de las dos fases. Después de un transcurso de tiempo de 0,5 minutos del régimen de agitación, la emulsión, se transfirió, bajo flujo de nitrógeno, a un segundo reactor, de 5 l de capacidad útil, que contenía 1500 ml de hexano, mediante régimen de agitación (350 – 400 revoluciones por minuto), a una temperatura de -15°C ± -20°C. La suspensión, se agitó, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura de -10°C
- 55
- 60
- 65 y, a continuación, la temperatura, se elevó a un valor de 0°C, en un transcurso de tiempo de 20 minutos y, después

de un transcurso de tiempo de 1 horas, ésta se elevó, otra vez, a un valor de 25°C. Se continuó con el régimen de agitación, durante un transcurso de tiempo de 2 horas, a una temperatura de 25°C y, a continuación, se dejó sedimentar la mezcla, y ésta se dejó que permaneciera, a una temperatura de 25°C, durante el transcurso de toda la noche.

5 El soporte esférico de $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m (\text{ROH})_n$, sólido, se recuperó mediante filtrado, se lavó dos veces con 400 ml de hexano, y una vez con 400 ml de pentano y, finalmente, se secó, bajo la acción del vacío.

10 Preparación del componente catalizador sólido: procedimiento A.

Se procedió a introducir, en matraz de fondo redondeado, de cuatro bocas, de 500 ml de capacidad, a una temperatura de 0°C, 250 ml de TiCl_4 . A continuación, se procedió a añadir, bajo régimen de agitación, 10,0 g del aducto preparado en concordancia con el procedimiento general descrito anteriormente, arriba, y una cantidad de 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, como donante interno, de tal forma que se obtuviera, con respecto al Mg, un factor de relación molar 6. La temperatura, se incrementó hasta un valor de 120°C, y se mantuvo a esta temperatura, durante un transcurso de tiempo de 60 minutos. A continuación, se interrumpió el régimen de agitación y, el sólido, se dejó sedimentar y, el sobrenadante líquido, se extrajo mediante proceso de aspiración.

20 Se procedió, a continuación, a añadir 250 ml de TiCl_4 fresco. Subsiguientemente, se procedió a hacer reaccionar la mezcla, a una temperatura de 120°C, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos y, a continuación, se procedió a extraer el sobrenadante líquido, mediante proceso de aspiración.

25 Se procedió, otra vez, a añadir 25 ml de TiCl_4 fresco. Subsiguientemente, se procedió a hacer reaccionar la mezcla, a una temperatura de 120°C, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos y, a continuación, se procedió a extraer el sobrenadante líquido, mediante proceso de aspiración. A continuación, el sólido, se lavó seis veces con hexano anhidro (6 x 100 ml), a una temperatura de 60°C. Finalmente, el sólido, se secó bajo la acción del vacío, y éste se analizó. La cantidad de diéter (% en peso de ID), y la cantidad de Ti (% en peso), contenidas en el componente catalizador sólido, se reportan en la tabla 2.

30 Preparación del componente catalizador sólido: procedimiento B.

Se siguió el mismo procedimiento de preparación del catalizador sólido que se ha descrito en el procedimiento A, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, no se utilizó ningún donante interno. La cantidad de Mg (% en peso) y la cantidad de Ti (% en peso), contenidas en el componente catalizador sólido, se reportan en la tabla 2.

35 Ejemplos 1 – 12 y ejemplos comparativos 13 – 16

Se procedió a preparar los soportes, en concordancia con el procedimiento general reportado anteriormente, arriba. Las condiciones específicas bajo las cuales se prepararon los soportes, y los resultados del análisis, se muestran en la tabla 1.

45 Los componentes catalizadores, se prepararon en concordancia con el procedimiento A, que se ha descrito anteriormente, arriba, y la caracterización del catalizador, se muestra en la tabla 2. Los resultados obtenidos en la polimerización de propileno, realizada en concordancia con el procedimiento general reportado anteriormente, arriba, se encuentran recopilados en la tabla 3.

Ejemplos 17 y 18

50 Los soportes, se prepararon en concordancia con el procedimiento general que se ha descrito anteriormente, arriba. Las condiciones específicas bajo las cuales se prepararon los soportes y los resultados del análisis, se muestran en la tabla 1.

55 Los componentes catalizadores, se prepararon en concordancia con el procedimiento B, descrito anteriormente, arriba, y la caracterización del catalizador, se muestra en la tabla 2. Los resultados obtenidos en la polimerización de etileno, realizada en concordancia con el procedimiento general reportado anteriormente, arriba, se encuentran recopilados en la tabla 3.

Ejemplo 19 y ejemplo comparativo 20

60 Se utilizaron los soportes que se prepararon en concordancia con el procedimiento y las condiciones del ejemplo 3, y en el ejemplo comparativo 14, respectivamente, para la preparación de los componentes catalizadores en concordancia con el procedimiento B. La caracterización de los catalizadores, se muestra en la tabla 2. Los resultados obtenidos en la polimerización de etileno, realizada en concordancia con el procedimiento general reportado anteriormente, arriba, se encuentran recopilados en la tabla 3.

65

Tabla 1 Síntesis y caracterización de soportes de MgCl_2

	Síntesis						Caracterización										
	MgCl ₂		EtOH		ROH		T		Mg		EtOH		ROH		H ₂ O		
	g		g		R	g	(°C)	% peso	n	m	% peso	n	m+n	n/(n+m)	% peso	p	
Ej.																	
1	38.9		56.0		Me	5.6	116	10.7	4.3	2.27	46.1	0.30	2.58	0.12	0.50	0.06	
2	42.2		65.9		Me	5.0	115	10.6	4.0	2.59	52.1	0.29	2.88	0.10	0.64	0.08	
3	37.7		52.3		Me	8.0		10.3	7.0	2.42	47.2	0.52	2.93	0.18	0.64	0.08	
4	37.0		58.7		Me	10.2	107	9.5	8.4	2.82	50.85	0.67	3.49	0.19			
5	38.0		57.3		Me	13.3	108	9.6	12.2	2.63	47.85	0.96	3.59	0.27			
6	40.9		76.2		Me	3.7	114	9.5	5.95	3.04	54.7	0.48	3.51	0.14	0.90	0.13	
7	40.6		71.0		Me	12.6	113	8.8	9.9	3.20	53.3	0.85	4.05	0.21	0.50	0.08	
8	36.7		70.0		Me	7.0	106	8.8	6.0	3.44	57.4	0.52	3.96	0.13	0.34	0.05	
9	41.6		65.4	n-Bu	10.5	115	115	10	10.4	2.64	50	0.34	2.98	0.11	0.5	0.07	
10	41.2		64.8	sec-Bu	10.4	114	114	9.8	7	2.92	54.2	0.23	3.15	0.07	0.4	0.06	
11	42.2		66.4	i-Pr	8.7	118	118	10.6	5.85	2.41	48.4	0.18	2.59	0.07	0.6	0.08	
12	40.4		63.5	2-MeI-Pe	14.1	119	119	10	13.3	2.85	54	0.32	3.17	0.10	0.4	0.05	
13 comp	36.7		58.6	-	-	-	116	10.8	-	2.61	53.5	-	2.61	0.00	0.45	0.06	
14 comp	41.8		70.8	-	-	-	119	10.4	-	3.02	59.5	-	3.02	0.00	0.50	0.06	
15 comp	22.1		64.1	-	-	-	98	9.5	-	3.43	61.8	-	3.43	0.00	0.50	0.07	
16 comp	41.1		84.7	-	-	-	114	9.2	-	3.60	62.8	-	3.60	0.00	0.53	0.08	
17	25.3		42.2	Me	8.3	117	117	10	9.3	2.53	47.95	0.71	3.24	0.22	0.65	0.09	
18	33.5		39.9	Me	11.1	115	115	8.8	11.1	2.53	42.2	0.96	3.49	0.27	0.76	0.12	

Tabla 2. Composición del catalizador sólido

Ejemplo	ROH	Procedimiento	Ti (%)	Mg (%)	ID ((%)
1	MeOH	A	3.8	16.7	14.6
2	MeOH	A	4.2	17.3	14.0
3	MeOH	A	3.9	16.7	18.6
4	MeOH	A	4.8	21.6	15.1
5	MeOH	A	4.2	16.2	13.6
6	MeOH	A	3.9	16.8	13.9
7	MeOH	A	3.9	15.7	12.7
8	MeOH	A	4.4	16.8	13.9
9	n-BuOH	A	3.8	15.6	11.6
10	i-PrOH	A	3.4	14.1	12.1
11	sec-BuOH	A	3.7	15.4	11.6
12	2-Me-1-Pentanol	A	3.9	17.1	8.7
13 comp	no	A	3.7	17.1	15.3
14 comp	no	A	4.0	17.2	13.2
15 comp	no	A	3.4	16.6	17.6
16 comp	no	A	3.8	15.7	12.2
17	MeOH	B	7.5	14.0	---
18	MeOH	B	8.7	15.5	---
19	MeOH	B	9.4	15.3	---
20 comp	no	B	8.9	14.5	---

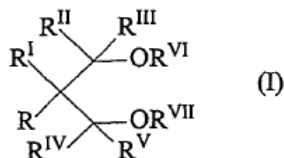
Tabla 3. Tests de Poliomerización

5

Ejemplo	Monómero	Rendimiento (kg/g)	XI (%)	MIL (g/10')	MIE (g/10')	F/E
1	Propileno	75	96,6	1,4	---	---
2	Propileno	94	96,8	5,5	---	---
3	Propileno	88	97	1,6	---	---
4	Propileno	93	97,8	5,7	---	---
5	Propileno	86	96,6	6,8	---	---
6	Propileno	72	97,1	1,9	---	---
7	Propileno	101	96,3	6,1	---	---
8	Propileno	93	96,6	5,6	---	---
9	Propileno	80	96,8	5,7	---	---
10	Propileno	76	96,7	5,7	---	---
11	Propileno	77	97,1	6,4	---	---
12	Propileno	93	96,2	5,4	---	---
13 comp	Propileno	67	97	2,1	---	---
14 comp	Propileno	75	97,1	8,9	---	---
15 comp	Propileno	64	96,8	2,7	---	---
16 comp	Propileno	79	96,3	3,3	---	---
17	Etileno	16	-	-	0,63	50,8
18	Etileno	13	-	-	0,35	50,3
19	Etileno	17	-	-	1,3	40
20 comp	Etileno	9	-	-	0,5	45

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Aducto de $MgCl_2 \cdot (EtOH)_m \cdot (ROH)_n \cdot (H_2O)_p$, en el cual, R es un grupo hidrocarburo C_1-C_{15} , diferente de etilo, opcionalmente sustituido con grupos que contienen heteroátomos, n y m, son índices, mayores de 0, los cuales satisfacen las ecuaciones $n + m \geq 0,7$ y $0,1 \leq n/(n+m) \leq 0,4$; y p, es un número correspondiente a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van de 0 a 0,7, con la condición de que, cuando R es metilo, y (n+m), es de un rango correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 0,7 a 1, el valor de $n/(n+m)$ es de un rango correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 0,05 a 0,45.
- 10 2.- El aducto, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, (n+m), es mayor de 1.
- 3.- El aducto, según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que, (n+m), es de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 2 a 5.
- 15 4.- El aducto, según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que, el valor de $n/(n+m)$, es de un rango comprendido dentro de unos márgenes que van de 0,15 a 0,35.
- 5.- El aducto, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, el índice p, es de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 0,01 a 0,6.
- 20 6.- El aducto, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, los grupos R, son metilo ó grupos hidrocarburos saturados C_3-C_{10} .
- 7.- El aducto, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, los alcoholes ROH, se seleccionan de entre el grupo consistente en metanol, propanol, isopropanol, butanol, sec.-butanol, tert.-butanol, pentanol, 2-metil-1-pentanol, 2-etil-1-hexanol-fenol, 4-metil-1-fenol, 2,6-dimetil-1-fenol, ciclohexanol, ciclopentanol.
- 25 8.- El aducto, según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que, el alcohol ROH, es metanol.
- 30 9.- Un componente catalizador, para la polimerización de olefinas, que comprende el compuesto obtenido procediendo a poner en contacto un compuesto de metal de transición de los grupos 4 a 6 de la Tabla Periódica de Los Elementos (nueva anotación), con un aducto según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 35 10.- El componente catalizador, según la reivindicación 9, en el cual, el metal de transición, se selecciona de entre los compuestos de titanio de la fórmula $Ti(OR)_n X_{y-n}$, en la cual, n, es de un valor comprendido entre 0 e y; y, es la valencia del titanio; X, es halógeno y, R, es un radical alquilo, que tiene 1 – 8 átomos de carbono, o un grupo COR.
- 11.- El componente catalizador, según la reivindicación 10, el cual contiene, adicionalmente, un compuesto donante de electrones.
- 40 12.- El componente catalizador, según la reivindicación 11, en el cual, el donante de electrones, se selecciona de entre ésteres de alquilo o de arilo de ácidos monocarboxílicos ó policarboxílicos.
- 45 13.- El componente catalizador, según la reivindicación 12, en el cual, el donante de electrones, se selecciona de entre los 1,3-diéteres de la fórmula:



50 en donde, R, R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} y R^V , iguales o diferentes, la una con respecto a la otra, son hidrógeno ó radicales hidrocarburos, que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, y R^{VI} y R^{VII} , iguales o diferentes las unas con respecto a las otras, tienen el mismo significado que $R-R^V$, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, éstas, no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos $R-R^{VII}$, pueden encontrarse unidos, para formar un ciclo.

60 14.- El componente catalizador para la polimerización de olefinas, según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que, antes de ponerse en contacto con el compuesto de metal de transición, el aducto, se somete a un tratamiento de desalcoholización.

65 15.- Catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende el producto obtenido procediendo a poner en contacto un componente catalizador según una cualquiera de la reivindicaciones 9 a 14, y compuesto de alquil-aluminio.

16.- El catalizador para la polimerización de olefinas, según la reivindicación 15, en el cual, el compuesto de aluminio, es un compuesto de trialquil-Al.

5 17.- El catalizador para la polimerización de olefinas, según la reivindicación 16, el cual comprende adicionalmente un donante externo.

10 18.- El catalizador para la polimerización de olefinas, según la reivindicación 17, en el cual, el donante externo, se selecciona de entre los compuestos de silano que contienen por lo menos un eslabón Si-OR, que tiene la fórmula $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$, en donde, a y b, son números enteros que van de 0 a 2, c, es un número entero que va de 1 a 3 y, la suma de (a+b+c) es 4: R^1 , R^2 y R^3 , son radicales alquilo, cicloalquilo ó arilo, con 1 a 18 átomos de carbono.

15 19.- Procedimiento para la polimerización de olefinas de la fórmula $CH_2=CHR$, en la cual, R, es hidrógeno ó un radical hidrocarburo, que tiene 1 – 12 átomos de carbono, llevada a cabo en presencia de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 15 – 18.