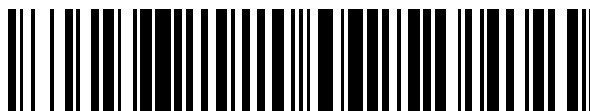


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 418 804**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2002 E 02747414 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1395617**

54 Título: **Componentes y catalizadores para la (co)polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

13.06.2001 EP 01202290

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

16.08.2013

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.P.A. (100.0%)
Via Pergolesi, 25
20124 Milano , IT**

72 Inventor/es:

**MORINI, GIAMPIERO;
BALBONTIN, GIULIO;
ANDREA, RONALD, R. y
VAN LOON, JAN, DIRK**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 418 804 T3

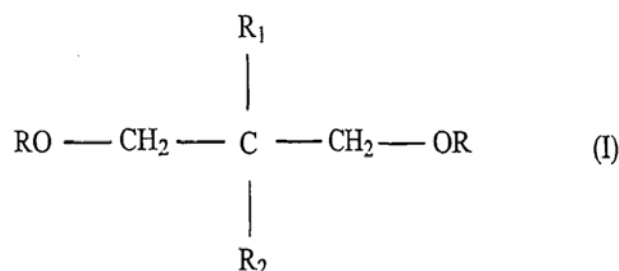
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 (co)polimerización de olefinas

5 El presente invento se refiere a componentes sólidos de catalizadores para la (co)polimerización de olefinas y los catalizadores obtenidos de estos. En particular el presente invento se refiere al componente catalítico Ziegler-Natta apropiado para la (co)polimerización de propileno y que comprende Ti, Mg, halógeno y un compuesto donador de electrones específico. Los catalizadores que incluyen compuestos de titanio soportados sobre haluros de magnesio son bien conocidos en el arte. Los catalizadores de este tipo se describen en la patente U.S. nº 4.298.718. Estos catalizadores comprenden tetrahaluros de titanio soportados sobre haluros de magnesio. Si bien los catalizadores tienen alta actividad en la polimerización de alfa olefinas como propileno, estos no son muy estereoespecíficos. Se han realizado mejoras en la estereoespecificidad adicionando compuestos donadores de electrones al componente catalítico sólido. Se realizaron mejoras sustanciales utilizando, además del presente donador de electrones en el componente sólido, un donador de electrones adicionado al componente cocatalítico de alquil aluminio (patente U.S. nº 4.107.414). Los catalizadores modificados de este modo aunque siendo altamente estereoespecíficos (Índice de isotáctico alrededor de 94-95%) todavía no muestran niveles suficientemente altos de actividad. Se obtuvieron mejoras significantes en la actividad y estereoespecificidad preparando el componente catalítico sólido de conformidad con la técnica descrita en la patente U.S. nº 4.226.741. Con los catalizadores descritos en la patente Europea nº 045977 se han obtenido altos niveles de prestación en la actividad catalítica así como en la estereoespecificidad. Dichos catalizadores tienen como componentes catalíticos sólidos, un haluro de magnesio sobre el que se soporta un haluro de titanio, de preferencia $TiCl_4$, y un compuesto donador de electrones, elegido de las clases específicas de ésteres de ácido carboxílico y, como componente co-catalizador, un sistema formado de un compuesto de Al-trialquilo y un compuesto de silicio conteniendo por lo menos un enlace Si-OR (radical hidrocarbilo R). No obstante los resultados antes descritos, se han continuado actividades de investigación con el fin de modificar y/o mejorar la prestación de los catalizadores citados. La patente Europea nº 0361494 describe componentes catalíticos sólidos para la polimerización de olefinas que comprenden, como compuesto donador de electrones interno, un éter que contiene dos o mas grupos de éter y que tiene características de reacción específicas frente al cloruro de magnesio anhidro $YTiCl_4$. Los catalizadores obtenidos a partir de la reacción de dichos componentes catalíticos con un compuesto de Al-alquilo exhiben una actividad y estereoespecificidad tan altas en la polimerización de olefinas, que puede evitarse el uso de un donador de electrones externo.

Debido a que el campo de la polimerización de olefinas es altamente competitivo es evidente que se siente siempre la necesidad de mejorar las prestaciones con respecto a lo que ya se conoce en el arte. Ahora el solicitante ha encontrado, sorprendentemente, nuevos componentes catalíticos que tienen estas características mejoradas. En efecto, se ha encontrado que los catalizadores obtenidos utilizando como compuestos donadores de electrones internos los 1,3-diéteres de fórmula (I) en donde R es un grupo alquilo C_1-C_{10} , R_1 es un grupo alquilo primario lineal o ramificado conteniendo por lo menos tres átomos de carbono, y opcionalmente conteniendo un heteroátomo y R_2 es un grupo alquilo o cicloalquilo secundario diferente del i-propilo y que contiene opcionalmente un heteroátomo, exhibe, en la (co)polimerización de olefinas, un excelente equilibrio de actividad y estereoespecificidad que no puede alcanzarse con los éteres conocidos en el arte,



El presente invento proporciona un componente catalítico sólido para la (co)polimerización de olefinas $CH_2=CHR''$, en donde R'' es hidrógeno o radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono que comprende Mg, Ti, halogeno y los 1,3-diéteres de fórmula (I). Se prefieren particularmente los componentes catalíticos sólidos que comprenden un compuesto de titanio, que contiene por lo menos un enlace de Ti-halógeno, y un compuesto donador de electrones interno elegidos entre los 1,3-diéteres antes citados, soportados sobre haluro de magnesio. En otra modalidad preferida de dichos componentes catalíticos sólidos Mg-haluro está en una forma activa. La forma activa de los presentes haluros de magnesio en los componentes catalíticos del invento es reconocible por el hecho de que en el espectro de rayos X del componente catalítico la reflexión de intensidad mayor que aparece en el espectro de los haluros de magnesio no activados (que tienen área superficial menor de $3 \text{ m}^2/\text{g}$) deja de estar presente, pero en su lugar existe un halo con la posición de la intensidad máxima desplazada con respecto a la posición de la reflexión de mayor intensidad, o por el hecho de que la reflexión de mayor intensidad presente un ancho de semi-pico de por lo menos es el 30% mayor que el de una reflexión correspondiente del haluro de Mg no activado. Las formas mas

activas son aquellas en donde el halo aparece en el espectro de rayos X del componente catalítico sólido. Entre los haluros de magnesio el cloruro es el compuesto preferido. En el caso que las formas mas activas del cloruro de magnesio, el halo aparece en lugar de la reflexión que en el espectro del cloruro de magnesio no activado se sitúa en la distancia interplanar de 0,256 mm (2,56 Å). En los 1,3-diéteres de fórmula (I) R es de preferencia un grupo metilo, R₁ es de preferencia un radical alquilo primario lineal o ramificado de C₄-C₇, conteniendo opcionalmente un heteroátomo y R₂ es de preferencia un cicloalquilo o un radical (R₃)₂-CH-, en donde los grupos R₃, iguales o diferentes, son radicales alquilo lineales de C₁-C₁₀, siempre que no sean contemporáneamente CH₃; estos grupos R₃ contienen opcionalmente un heteroátomo elegido entre halógenos, en particular F. Se prefieren particularmente los grupos R₂ elegidos entre radiales alquilo secundarios de C₃-C₅ o cicloalquilo C₅-C₇. R₁ se elige de preferencia entre el grupo constituido por n-butilo, n-fenilo, n-hexilo, n-heptilo, i-butilo e i-pentilo, R₂ se elige, de preferencia, del grupo constituido por sec-butilo, 3-pentilo, (1-trifluorometil)etilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Ejemplos de 1,3 diéteres representativos que se incluyen en la fórmula anterior (I) son:

15 2-n-propil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-sec-butil-1,3-dimetoxi-propano, 2-n-butil-2-(3-pentil)-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-cicloheptil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-hexil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-heptil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-butil-2-(3-pentil)-1,3-dimetoxipropano, 2-i-butil-2-cicloheptil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-pentil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-butil-2-(1-trifluorometil)etil-1,3-dimetoxipropano. Los 1,3-diéteres particularmente preferidos son: 2-n-butil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-(3-pentil)-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-hexil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-butil-2-cicloheptil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-pentil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-butil-2-(1-trifluorometil)etil-1,3-dimetoxipropano.

Los 1,3-diéteres pueden prepararse de conformidad con métodos descritos en la patente Europea N° 0361493. Estos diéteres, utilizando en la preparación de catalizadores Ziegler-Natta se sintetizan generalmente mediante la reacción de agentes alquilantes con los dioles correspondientes a los anteriores diéteres. Una forma de síntesis de dichos dioles consiste en la reducción de los malonatos correspondientes.

La preparación de los componentes catalíticos sólidos puede llevarse a cabo utilizando varios métodos.

35 Por ejemplo, el haluro de magnesio (utilizado de preferencia en forma que contiene menos del 1% de agua), el compuesto de titanio y el compuesto donador de electrones se molturan conjuntamente bajo condiciones que causan la activación del haluro de magnesio; el producto molido se hace reaccionar luego una o mas veces con TiCl₄ en exceso, opcionalmente en presencia de un donador de electrones, a una temperatura comprendida entre 80 y 135°C, y luego se lava repetidamente con un hidrocarburo (tal como hexano) hasta que no pueden detectarse iones de cloro en el líquido de lavado. De conformidad con otro método el haluro de magnesio anhidro se preactiva de conformidad con métodos conocidos, luego se hace reaccionar un exceso de TiCl₄ conteniendo el compuesto donador de electrones y opcionalmente un disolvente hidrocarburo alifático, cicloalifático, aromático o clorado (por ejemplo hexano, heptano, ciclohexano, tolueno, etilbenceno, clorobenceno, dicloroetano). En este caso la operación tiene lugar también a una temperatura entre 80° y 135°C. La reacción con TiCl₄, en presencia o ausencia de un donador de electrones, se repite opcionalmente y se lava luego el sólido con hexano para eliminar el TiCl₄ sin reaccionar. De conformidad con un método preferido se hace reaccionar un aducto MgCl₂nROH (particularmente en forma de partículas esferoidales) en donde n es generalmente de 1 a 6, y ROH es un alcohol, de preferencia etanol, con un exceso de TiCl₄ conteniendo el compuesto donador de electrones y opcionalmente uno de los disolventes hidrocarburos antes citados. La temperatura de reacción es inicialmente de 0° a 25°C, y luego se incrementa hasta 80-135°C. Luego se hace reaccionar el sólido una vez mas con TiCl₄, en presencia o ausencia del donador de electrones, se separa y lava con un hidrocarburo hasta que no pueden detectarse iones de cloro en el líquido de lavado. De conformidad con todavía otro método, se hace reaccionar alcoholatos y cloroalcoholatos de magnesio (los cloroalcoholatos pueden prepararse particularmente como se describe en la USP n° 4.220.554) con TiCl₄ en exceso conteniendo el compuesto donador de electrones, operando bajo las condiciones de reacción ya descritas. De conformidad con otro método se hace reaccionar complejos de haluros de magnesio con alcoholatos de titanio (el complejo MgCl₂·2Ti(OC₄H₉)₄ es un ejemplo típico), en una solución hidrocarbúrica, con TiCl₄ en exceso conteniendo el compuesto donador de electrones; el producto sólido separado se hace reaccionar de nuevo con un exceso de TiCl₄ en presencia o ausencia de donador de electrones, y luego se separa y lava con hexano. La reacción con TiCl₄ se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 80° y 130°C. De conformidad con una variante del último método se hace reaccionar el MgCl₂ y alcoholato de titanio en una solución hidrocarbúrica con polihidrosiloxano; se hace reaccionar el producto sólido separado a 50°C con tetracloruro de silicio conteniendo el compuesto donador de electrones; luego se hace reaccionar el sólido con TiCl₄ en exceso, en presencia o ausencia de donador de electrones, operando a 80°-130°C.

65 Independientemente del método de preparación específico, después de la última reacción con TiCl₄ en presencia del donador de electrones, es preferible separar el sólido obtenido (por ejemplo mediante filtración), y hacer que

reaccione con un exceso de TiCl_4 a temperaturas comprendidas entre 80° y 135°C , antes de lavarlo con el disolvente hidrocarburo.

Por último es posible hacer que reaccione TiCl_4 en exceso y conteniendo el donador de electrones con resinas porosas tal como estireno-divinilbenceno parcialmente reticulado en forma de partículas esféricas, u óxidos inorgánicos porosos tal como sílice y albúmina, impregnado con soluciones de compuestos o complejos de magnesio solubles en disolventes orgánicos. Las resinas porosas que pueden utilizarse se describen en la patente Europea nº 0344755. La reacción con TiCl_4 se lleva a cabo a 80 - 100°C . Después de separar el exceso de TiCl_4 se repite la reacción y luego se lava el sólido con un hidrocarburo. La relación molar MgCl_2 /donador de electrones utilizada en las reacciones indicadas antes oscila, generalmente, entre 2:1 y 30:1, de preferencia entre 4:1 y 12:1. El compuesto donador de electrones se fija sobre el haluro de magnesio en una cantidad que oscila, generalmente, entre 1 y 25% molar con respecto a MgCl_2 . En particular, los 1,3-diéteres de fórmula (I) están presentes en el componente catalítico en una cantidad que oscila, generalmente, entre 5 y 30% en peso, de preferencia entre 8 y 25% en peso. En los componentes catalíticos sólidos la relación molar Mg/Ti se encuentra generalmente entre 30:1 y 3:1; en los componentes soportados sobre resina o sobre óxidos inorgánicos la relación puede ser diferente y usualmente oscila entre 20:1 y 2:1. Los compuestos de titanio que pueden utilizarse para la preparación de los componentes catalíticos son los haluros o los compuestos de fórmula $\text{TiX}_n(\text{OR}^4)_{4-n}$, en donde $0 < n \leq 3$, X es halógeno, de preferencia cloro, y R es grupo hidrocarburo de C_1 - C_{10} . El tetracloruro de titanio es el compuesto preferido. Pueden obtenerse también resultados satisfactorios con los trihaluros, particularmente TiCl_3 , HR, TiCl_3 ARA, y con los alcoholatos de halógeno tales como TiCl_3OR en donde R es un radical hidrocarburo de C_1 - C_{10} . Los componentes catalíticos sólidos del invento forman, mediante reacción con los compuestos de Al-alquilo, catalizadores que pueden utilizarse en la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}''$, en donde R'' tiene el significado antes indicado. Por consiguiente el presente invento proporciona un catalizador para la (co)polimerización de olefinas que comprende el producto de reacción de:

- a) un componente catalítico como se ha definido antes;
- b) un compuesto de Al-alquilo y opcionalmente
- c) un compuesto donador de electrones.

Los compuestos de Al-alquilo comprenden Al-trialquilos tales como Al-trietilo, A-triisobutilo, Al-tri-n-butilo, Altrioctilo y haluros de alquil aluminio, tales como AlEt_2Cl y $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$. Pueden utilizarse también compuestos de Al-alquilo lineales o cíclicos conteniendo uno o mas átomos de Al enlazados entre sí con átomos de O, N o S.

El compuesto de Al-Alquilo se utiliza en relación Al/Ti que oscila en general entre 1 y 1000.

Los compuestos de trialquilo pueden utilizarse también en mezclas con haluros de Al-alquilo tales como AlEt_2Cl y $\text{AlEt}_{3/2}\text{Cl}_{3/2}$. La polimerización de las olefinas se lleva a cabo de conformidad con métodos conocidos operando en fase líquida constituida por uno o mas monómeros, o mediante una solución de uno o mas monómeros en un disolvente hidrocarburo alifático o aromático, o en fase gaseosa, o también combinando etapas de polimerización en fase líquida y en fase gaseosa. La temperatura de (co)polimerización está comprendida, usualmente, entre 0° y 150°C particularmente entre 60° y 100°C . La operación tiene lugar a presión atmosférica o superior. Los catalizadores pueden precontactarse con pequeñas cantidades de olefinas (prepolimerización). La prepolimerización mejora la prestación de los catalizadores así como la morfología de los polímeros. La prepolimerización se lleva a cabo manteniendo los catalizadores en suspensión en un disolvente hidrocarburo (hexano o heptano, por ejemplo), adicionando una olefina y operando temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 60°C produciendo una cantidad de polímero generalmente de 0,5 a 50 veces el peso del catalizador. Puede llevarse a cabo también en monómero líquido, bajo la condición de temperatura antes indicada, y produciendo cantidades de polímero que pueden alcanzar 1000 g por g de componente catalítico. Como se ha explicado antes dichos catalizadores muestran un balance excelente de actividad y estereoespecificidad en la polimerización estereorregular de olefinas aún sin el empleo de un donador externo. Sin embargo, si se desea, estas últimas pueden adicionarse al compuesto de Al-alquilo y, en este caso el donador de electrones externo puede seleccionarse de preferencia a partir del grupo constituido por compuestos de sílice conteniendo por lo menos un enlace Si-OR' (R' es un radical hidrocarburo); 2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 2,6-diisopropilpiperidina; ésteres de ácido carboxílico, tales como etilparatoluoato y etilbenzoato, y di- y poliéteres. De preferencia los compuestos de sílice tienen la fórmula R^5qSiOR^6 en donde q tiene un valor de 1 a 3, el radical o radicales, iguales o diferentes, son alquilo C_1 - C_{12} , cicloalquilo C_3 - C_{12} , arilo C_6 - C_{12} , alcarilo o aralquilo C_7 - C_{12} , radicales R^7 -N- R^8 , en donde R^7 y R^8 son iguales o diferentes y tienen el mismo significado definido antes para R^5 , o están enlazados entre sí para formar una estructura cíclica; los radicales R^6 son iguales o diferentes y son radicales de alquilo de C_1 - C_6 .

Opcionalmente los radicales R^5 a R^8 pueden contener uno o mas halógenos, en particular Cl y F, como sustituyentes para átomos de hidrógeno.

Ejemplos de dichos compuestos son

Ejemplos de dichos compuestos son: (tert-butil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$; (ciclohexil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$; (isopropil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$; (secbutil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$; (ciclohexil)(metil) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$; (ciclo-pentil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$; (isopropil)(metil) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$; (n-

butil)₂Si(OCH₃)₂; (isobutil)₂Si(OCH₃)₂; (sec-butil)₂Si(OCH₃)₂; (tert-butil)(metil)Si(OCH₃)₂; (tert-amil)(metil)Si(OCH₃)₂; (tert-hexil)(metil)Si(OCH₃)₂; 2-norbornil)(metil)Si(OCH₃)₂; (tert-butil)(ciclopentil)Si(OCH₃)₂; (2-norbornil)(ciclopentil)Si(OCH₃)₂; (tert-butil)Si(OCH₃)₃; (tert-butil)Si(OC₂H₅)₃; (2-norbornil)Si(OCR₃)₃; (2-norbornil)Si(OC₂H₅)₃; (tert-hexil)Si(OCH₃)₃; (tert-hexil)-Si(OC₂H₅)₃; (tert-butil)(2-metilpiperidil)Si(OCH₃)₂; (tert-butil)(3-metilpiperidil)-Si(OCH₃)₂; (tert-butil)(4-memetilpiperidil)Si(OCH₃)₂; (tert-hexil)(pipe-ridil)Si(OCH₃)₂; (tert-hexil)-(pirrolidinil)Si(OCH₃)₂; (metil)(3,3,3-trifluoropropil)Si(OCH₃)₂; (isopropil)(3,3,3-trifluoropropil)Si(OCH₃)₂; (n-butil)(3,3,3-trifluoropropil)Si(OCH₃)₂; (isobutil)(3,3,3-trifluoropropil)Si(OCH₃)₂; (sec-butil)(3,3,3-trifluoropropil)Si(OCH₃)₂; (tert-butil)(3,3,3-trifluoropropil) Si(OCH₃)₂; (3,3,3-trifluoropropil)(piperidil)Si(OCH₃)₂; (3,3,3-trifluoropropil)(2-metilpiperidil)Si(OCH₃)₂; (3,3,3-trifluoropropil)(2-metilpiperidil)-Si(OCH₃)₂; (3,3,3-trifluoropropil)(3-metilpiperidil)Si(OCH₃)₂; (3,3,3-trifluoropropil)(4-memetilpiperidil)-Si(OCH₃)₂; (3,3,3-trifluoropropil)₂Si(OCH₃)₂.

La relación molar del compuesto de Al-alquilo frente al donador de electrones externo es generalmente de 2:1 a 100:1 y y de preferencia de 10:1 a 30:1; esta reacción puede ser mas amplia, por ejemplo entre 0,5:1 a 100:1, durante la fase de prepolimerización. Los catalizadores encuentran aplicación particular en la (co)polimerización de olefinas CH₂=CHR en donde R es hidrógeno o un radical alquilo o arilo de 1-6 carbonos. En particular dichos catalizadores se utilizan apropiadamente para la polimerización estereoespecifica de propileno su copolimerización con etileno u otras α -olefinas tales como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Los ejemplos que siguen se ofrecen con el fin de ilustrar el invento. A menos que se indique de otro modo los porcentajes en los ejemplos se expresan en peso.

El ratio de flujo en fusión (MFR) para el polipropileno se determina según ASTM D1238, condición L. La viscosidad intrínseca [η] se determina en tetrahidronaftaleno a 135°C (ASTM 2857-70). Con el fin de determinar la fracción insoluble en xileno a 25° C (X.I.%), se disuelven 2,5 g de polímero bajo agitación en 250 ml de xileno a 135°C, y después de 20 minutos se deja enfriar hasta 25°C. Después de 30 minutos se filtra el polímero precipitado y se seca a presión reducida a 80°C hasta que se alcanza un peso constante.

Síntesis de 1,3-diéteres (i)

Los 1,3-diéteres de fórmula (I) utilizados en el presente invento se han preparado mediante alquilación de dietil malonatos (véase J. March en "advanced Organic Chemistry" IV Ed.; 1992, págs. 464-468) seguido de reducción de los dioles correspondientes (véase "ibid" pag. 1214) y metilación (véase R.C. Larock en "Comprehensive organic transformations" Ed VCH 1989 pags. 445-472).

Ejemplo 1

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 U.S. n° 4.399.054 pero operando a 3.000 rpm en lugar de 10.000) y 7,5 mmoles de 2-n-butil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano. La temperatura se elevó hasta 100°C y se mantuvo durante 120 minutos. Luego se interrumpió la agitación, se dejó reposar el producto sólido y se separó por sifonación el líquido sobrenadante. 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 líquido 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. El componente catalítico obtenido de este modo contiene: Ti = 4,6%; Mg = 15,9%; 2-n-butil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano = 22,1%. En una autoclave de 4 litros, purgada previamente con propileno gaseoso a 70°C durante 1 hora, se introdujeron a temperatura ambiente y en flujo de propileno 70 ml de n-hexano anhidro conteniendo 7 mmoles de trietil aluminio y 4 mg del componente catalítico sólido preparado como se ha descrito antes. Se cierra la autoclave, se introduce 1,7 NI de hidrógeno y 1,2 kg de propileno líquido; se pone en funcionamiento el agitador y se aumenta la temperatura hasta 780°C durante un periodo de 5 minutos. Después de 2 horas a 70°C se interrumpe la agitación, se extrae el monómero no polimerizado y se enfría el contenido hasta temperatura ambiente.

El rendimiento de polímero es de 103 kg de polipropileno/g de componente catalítico sólido. Dicho polipropileno tiene una fracción insoluble en xileno a 25°C (X.I.) = 96,9%, un índice de fusión MFR/L = 5,2 g/10 min y una viscosidad intrínseca [η] = 1,7 dl/g.

Ejemplos 2-10 y ejemplos comparativos 11-13

Se utiliza el procedimiento del ejemplo 1 a excepción de que se utiliza 1,3-diéteres de fórmula (I) expuesta en la Tabla 1 como compuestos donadores de electrones internos. Asimismo, en dicha tabla se muestra la composición de los componentes catalíticos y los resultados de polimerización.

Tabla 1

Ejemplo	1,3-diéter	Mg % en p.	T % en p.	Eter % en p.	Actividad Kg/gcat	XI % en p.
2	2-n-butil-2-(3-fenil)-1,3 dimetoxipropano	15,2	4,8	22	108	96,9

ES 2 418 804 T3

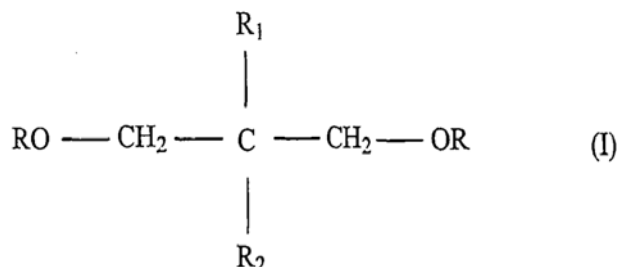
3	2-n-pentil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano	14,9	4,8	16,5	103	96,9
4	2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano	17,6	4,6	17,8	120	97,1
5	2-n-butil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano	16,7	6,6	19,9	108	96,3
6	2-n-pentil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano	14,7	4,8	19,2	95	96,8
7	2-n-hexil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano	18,1	3,9	18,5	104	97,6
8	2-i-butil-2-cicloheptil-1,3-dimetoxipropano	15,1	4,8	19,6	95	96,3
9	2-i-pentil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano	16,7	4,7	17,9	101	97,2
10	2-i-butil-2-(1-trifluorometil)etil-1,3-dimetoxipropano	16,3	4,2	15,2	105	96,7
Comp. 11	2-i-pentil-2-i-propil-1,3-dimetoxipropano	19,4	33,6	16,8	80	97,7
Comp. 12	2-i-butil-2-i-propil-1,3-dimetoxipropano	18,0	4,2	17,3	70	96,0
Comp. 13	2-i-propil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano	19,6	4,5	16,5	81	96,4

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalítico sólido para la (co)polimerización de olefinas, que comprende magnesio, titanio, halógeno y un 1,3-diéter de fórmula (I)

5

en donde R es un grupo alquilo C₁-C₁₀, R₁ es un radical alquilo primario lineal o ramificado que tiene por lo menos



tres átomos de carbono conteniendo opcionalmente un heteroátomo, y R₂ es un radical alquilo o cicloalquilo secundario diferente de i-propilo, conteniendo opcionalmente un heteroátomo.

10

2. Un componente catalítico sólido de conformidad con la reivindicación 1, en donde R₁ es un radical alquilo primario lineal o ramificado de C₄-C₇.

15

3. Un componente catalítico sólido de conformidad con la reivindicación 1, en donde R₂ es un cicloalquilo o grupo (R₃)₂-CH, en donde los grupos R₃, iguales o diferentes entre sí, son radicales alquilo lineales de C₁-C₁₀ que contienen opcionalmente un heteroátomo, con la condición de que dichos grupos R₃ no sean contemporáneamente CH₃.

20

4. Un componente catalítico sólido de conformidad con la reivindicación 3, en donde los grupos R₂ se eligen entre radicales alquilo secundarios de C₃-C₅ o radicales cicloalquilo de C₅-C₇.

5. Un componente catalítico sólido de conformidad con la reivindicación 1, en donde R es de preferencia un grupo metilo.

25

6. Un componente catalítico sólido de la reivindicación 2, en donde R₁ es n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, i-butilo o i-pentilo.

30

7. Un componente catalítico sólido de conformidad con la reivindicación 3, en donde R₂ es (1-trifluorometil)etilo, sec-butilo, 3-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.

35

8. Un componente catalítico sólido de conformidad con la reivindicación 1, en donde el 1,3-diéter (I) es 2-n-butil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-(3-pentil)-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-hexil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-butil-2-cicloheptil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-pentil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano o 2-i-butil-2-(1-trifluorometil)etil-1,3-dimetoxipropano.

9. Un componente catalítico sólido de conformidad con la reivindicación 1, que comprende un compuesto de titanio conteniendo por lo menos un enlace de Ti-halógeno soportado sobre dihaluro de Mg.

40

10. Un componente catalítico sólido de conformidad con la reivindicación 9, en donde el compuesto de titanio es un haluro de titanio o haloalcoholato.

11. Un componente catalítico sólido de conformidad con la reivindicación 10, en donde el compuesto de titanio es tetracloruro de titanio.

45

12. Un catalizador para la (co)polimerización de olefinas que comprende el producto de la reacción de:

a) un componente catalítico sólido de conformidad con la reivindicación 1 con

b) un compuesto de Al-alquilo y opcionalmente

50

c) un compuesto donador de electrones.

13. Un catalizador, de conformidad con la reivindicación 12, en donde el compuesto de Al-alquilo es un Al-trialquilo.

14. Un catalizador, de conformidad con la reivindicación 12, en donde el compuesto donador de electrones se elige del grupo constituido por compuestos de silicio, conteniendo por lo menos un enlace Si-OR', en donde R' es un radical hidrocarburo, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-diisopropilpiperidina y ésteres de ácido carboxílico.
- 5 15. Un procedimiento para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}''$, en donde R'' es hidrógeno o radicales de hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, llevándose a cabo dicho proceso en presencia de un catalizador como se ha definido en la reivindicación 12.