

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 470 146**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2011 E 11704459 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2542592**

54 Título: **Componentes de catalizador para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

09.03.2010 US 339776 P
04.03.2010 EP 10155482

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.06.2014

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Soperga, 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

GUIDOTTI, SIMONA;
PIEMONTESE, FABRIZIO;
PATER, JOCHEMM T. M. y
MORINI, GIAMPIERO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 470 146 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).

DESCRIPCION

Componentes de catalizador para la polimerización de olefinas

5 La presente invención se refiere a componentes de catalizador para la polimerización de olefinas, en particular para el propileno, los cuales comprenden un soporte base de un dihaluro de Mg, sobre el cual está depositado un compuesto de Ti que tiene por lo menos un enlace Ti - halógeno y por lo menos dos compuestos dadores de electrones seleccionados de clases específicas. La presente invención se refiere además a catalizadores obtenidos a partir de dichos componentes y su empleo en los procesos para la polimerización de olefinas. Los catalizadores de la presente invención son capaces de dar, con altos rendimientos, polímeros adecuados para emplear en las aplicaciones BOPP caracterizadas por una reducida cristalinidad.

10 Los componentes de catalizador para la polimerización estereoespecífica de olefinas son ampliamente conocidos en la técnica. Básicamente se emplean dos tipos de sistemas de catalizadores en los procesos normales para la (co) polimerización de olefinas. El primero, en su definición más amplia, comprende componentes de catalizador a base de $TiCl_3$, obtenidos por ejemplo por reducción del $TiCl_4$ con alquilo de Al, empleados en combinación con compuestos de Al como por ejemplo el cloruro de dietilaluminio (DEAC). A pesar de las buenas propiedades de los polímeros en términos de isotacticidad, dichos catalizadores se caracterizan por una actividad muy pequeña, lo cual ocasiona la presencia de grandes cantidades de residuos catalíticos en los polímeros. Como consecuencia, es necesario un paso posterior de eliminación de cenizas para obtener un polímero que tenga un contenido de residuo catalítico que lo hace aceptable para amplios usos.

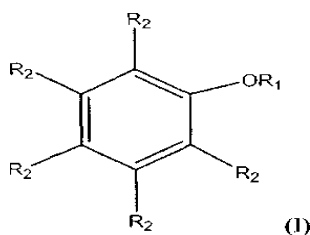
15 El segundo tipo de catalizador comprende un componente de catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio sobre el cual están soportados un compuesto de titanio y un compuesto interno dador de electrones, empleado en combinación con un compuesto de Al- alquilo. Sin embargo, convencionalmente, cuando se requiere una alta cristalinidad del polímero, también es necesario un dador externo (por ejemplo un alcoxisilano) con el fin de obtener una isotacticidad más alta. Una de las clases preferidas de dadores internos está constituida por los ésteres del ácido ftálico, siendo el más empleado el ftalato de diisobutilo. El sistema de catalizadores es capaz de dar muy buenos rendimientos en términos de actividad, isotacticidad e insolubilidad al xileno, a no ser que se emplee un compuesto dador externo de electrones. En su ausencia se obtienen bajos rendimientos, una baja insolubilidad al xileno y una pobre isotacticidad. Por otra parte, cuando se emplea el dador externo, se obtiene una muy alta insolubilidad al xileno, solo juntamente con una alta isotacticidad. Esto puede que no sea deseable en ciertas aplicaciones, como por ejemplo la producción de películas de polipropileno biorientadas (BOPP), en donde se requieren polipropilenos que tengan una cristalinidad e isotacticidad relativamente bajas. Como consecuencia, sería deseable tener un componente de catalizador con características todavía mejoradas que tuviera la capacidad de proporcionar altos rendimientos polímeros acoplando una insolubilidad al xileno y una estereoregularidad adecuadas para la aplicación en el sector de los BOPP.

20 En la patente WO 02/30998, se describe un componente de catalizador que comprende Mg, Ti, halógeno y dos compuestos dadores de electrones, uno de los cuales se selecciona entre los succinatos que tienen una ciertas características de extractabilidad y el segundo se selecciona a partir de ésteres que son más extraíbles que dichos succinatos. Se dice que el catalizador es capaz de modular la isotacticidad del polímero obtenido, pero una sustancial disminución de la cristalinidad se obtiene solamente en conexión con el empleo de dadores externos que tienen una pobre actividad de estereoregulación que no se emplea habitualmente. Cuando se emplean dadores comunes de estereoregulación, como por ejemplo, el ciclohexilmetildimetoxisilano, tanto el xileno insoluble como el índice isotáctico (% de pentadas isotácticas *mmmm*) son altos.

25 Además, los catalizadores de mayor rendimiento, de acuerdo con dicho documento, son los que se basan sobre ésteres de ftalato, los cuales recientemente, han sido asociados con posibles problemas de toxicidad .

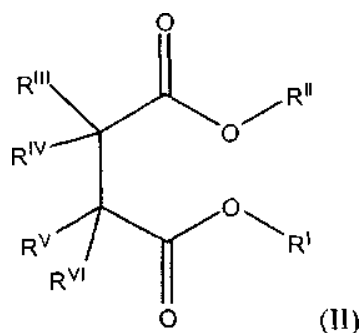
30 Por lo tanto se sintió la necesidad de disponer de un componente de catalizador versátil, que pudiera modular fácilmente su estereoespecificidad, que fuera capaz de mostrar una alta actividad, y que estuviera libre de los problemas de toxicidad del ftalato.

35 Por lo tanto es un objeto de la presente invención, un componente de catalizador para la polimerización de olefinas que comprenda Mg, Ti, halógeno, y dos compuestos dadores de electrones, uno de los cuales está seleccionado de los de la fórmula (I):



en donde :

Los grupos R_2 , iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o radicales de hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos, o grupos alcoxi de fórmula $-OR_1$, dos o más de los grupos R_2 pueden estar conectados juntamente para formar un ciclo; los grupos R_1 iguales o diferentes entre sí, son radicales de hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 - 17 de la tabla periódica de los elementos, con la condición de que por lo menos uno de los grupos R_2 sea $-OR_1$, y los otros están seleccionados de succinatos de fórmula (II):



en donde los radicales R^I y R^{II} , iguales o diferentes entre sí, son un alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, un cicloalquilo, un arilo, un arilalquilo, o un grupo alquilarilo, conteniendo opcionalmente heteroátomos; los radicales R^{III} a R^{VI} , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o un alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, un alquenilo, un cicloalquilo, un arilo, un arilalquilo, o un grupo alquilarilo, conteniendo opcionalmente heteroátomos, y los radicales R^{III} a R^{VI} los cuales están unidos al mismo átomo de carbono de la cadena de succinato pueden estar unidos juntamente para formar un ciclo.

R^I y R^{II} se seleccionan de preferencia entre alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y grupos alquilarilo. Son particularmente preferidos los compuestos en los cuales los grupos se seleccionan de alquilos primarios y en particular de alquilos primarios ramificados. Ejemplos de grupos R^I y R^{II} adecuados son el metilo, el etilo, el n-propilo, el n-butilo, el isobutilo, el neopentilo, y el 2-etilhexilo. Son particularmente preferidos el etilo, el isobutilo, y el neopentilo.

Uno de los grupos preferidos de los compuestos descritos con la fórmula (II) es aquel en el cual R^{III} a R^V son hidrógeno, y R^{VI} es un alquilo ramificado, un cicloalquilo, un arilo, un arilalquilo y radicales alquilarilo que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Ejemplos específicos de compuestos succinato adecuadamente monosustituidos, son dietil sec-butilsuccinato, dietil t-hexilsuccinato, dietil ciclopropilsuccinato, dietil norbornilsuccinato, dietil perihidrosuccinato, dietil trimetilsililsuccinato, dietil metoxisuccinato, dietil p-metoxifenilsuccinato, dietil p-clorofenilsuccinato, dietil fenilsuccinato, dietil ciclohexilsuccinato, dietil bencilsuccinato, dietil ciclohexilmetilsuccinato, dietil t-butilsuccinato, dietil isobutilsuccinato, dietil isopropilsuccinato, dietil neopentilsuccinato, dietil isopentilsuccinato, dietil (1-trifluorometiletil)succinato, dietil fluorenilsuccinato, diisobutil sec-butilsuccinato, diisobutil t-hexilsuccinato, diisobutil ciclopropilsuccinato, diisobutil norbornilsuccinato, diisobutil perihidrosuccinato, diisobutil trimetilsililsuccinato, diisobutil metoxisuccinato, diisobutil p-metoxifenilsuccinato, diisobutil p-clorofenilsuccinato, diisobutil ciclohexilsuccinato, diisobutil bencilsuccinato, diisobutil cicloheximetilsuccinato, diisobutil t-butilsuccinato, diisobutil isobutilsuccinato, diisobutil isopropilsuccinato, diisobutil neopentilsuccinato, diisobutil isopentilsuccinato, diisobutil (1-trifluorometiletil)succinato, diisobutil fluorenilsuccinato, dineopentil sec-butilsuccinato, dineopentil t-hexilsuccinato, dineopentil ciclopropilsuccinato, dineopentil norbornilsuccinato, dineopentil perihidrosuccinato, dineopentil trimetilsililsuccinato, dineopentil metoxisuccinato, dineopentil p-metoxifenilsuccinato, dineopentil p-clorofenilsuccinato, dineopentil fenilsuccinato, dineopentil ciclohexilsuccinato, dineopentil bencilsuccinato, dineopentil ciclohexil-metilsuccinato, dineopentil t-butilsuccinato, dineopentil isobutilsuccinato, dineopentil isopropilsuccinato, dineopentil neopentilsuccinato, dineopentil isopentilsuccinato, dineopentil (1-trifluorometiletil)succinato, dineopentil fluorenilsuccinato. Otro grupo preferido de compuestos dentro de los de fórmula (II) es aquel en el cual por lo menos dos radicales de R^{III} a R^{VI} son diferentes de hidrógeno y se seleccionan de alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o grupo alquilarilo, opcionalmente conteniendo heteroátomos. Son particularmente preferidos los compuestos en los cuales los dos radicales diferentes del hidrógeno están unidos al mismo átomo de carbono. Ejemplos específicos de succinatos adecuadamente disustituidos son: dietil 2,2-dimetilsuccinato, dietil 2-etil-2-metilsuccinato, dietil 2-bencil-2-isopropilsuccinato, dietil 2-ciclohexilmetil-2-isobutilsuccinato, dietil 2-ciclopentil-2-n-butil succinato, dietil 2,2-diisobutilsuccinato, dietil 2-ciclohexil-2-etilsuccinato, dietil 2-isopropil-2-metilsuccinato, dietil 2-tetradecil-2-etilsuccinato, dietil 2-isobutil-2-etilsuccinato, dietil 2-(1-trifluorometiletil)-2-metilsuccinato, dietil 2-isopentil-2-isobutilsuccinato, dietil 2-fenil 2-n-butilsuccinato, diisobutil 2,2-dimetilsuccinato, diisobutil 2-etil-2-metilsuccinato, diisobutil 2-bencil-2-isopropilsuccinato, diisobutil 2-ciclohexilmetil-2-isobutilsuccinato, diisobutil 2-ciclopentil-2-n-butilsuccinato, diisobutil 2,2-diisobutilsuccinato, diisobutil 2-ciclohexil-2-etilsuccinato, diisobutil 2-isopropil-2-metilsuccinato, diisobutil 2-tetradecil-

2-etilsuccinato, diisobutil 2-isobutil-2-etilsuccinato, diisobutil 2-(1-trifluorometiletil)-2-metilsuccinato, diisobutil 2-isopentil-2-isobutilsuccinato, diisobutil 2-fenil 2-n-butilsuccinato, dineopentil 2,2-dimetilsuccinato, dineopentil 2-etil-2-metilsuccinato, dineopentil 2-bencil-2-iso-propilsuccinato, dineopentil 2-ciclohexilmetil-2-isobutilsuccinato, dineopentil 2-ciclopentil-2-n-butilsuccinato, dineopentil 2,2-diisobutilsuccinato, dineopentil 2-ciclohexil-2-etilsuccinato, dineopentil 2-isopropil-2-metilsuccinato, dineopentil 2-tetradecil-2-etilsuccinato, dineopentil 2-isobutil-2-etilsuccinato, dineopentil 2-(1-trifluoromet-iletil)-2-metilsuccinato, dineopentil 2-isopentil-2-isobutilsuccinato, dineopentil 2-fenil 2-n-butilsuccinato.

Además, son también particularmente preferidos, los compuestos en los cuales por lo menos dos radicales diferentes del hidrógeno están unidos a diferentes átomos de carbono de la cadena succinato, es decir R^{III} y R^V ó R^{IV} y R^VI . Entre los mismos, son particularmente preferidos los succinatos que contienen solamente dos radicales diferentes de hidrógeno, cada uno de los cuales está unido a diferentes átomos de carbono de los compuestos de cadena succinato. Con mayor preferencia, los radicales se seleccionan entre alquilo lineal o ramificado de 3 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o grupos alquilarilo. Ejemplos específicos de compuestos adecuados son el dietil 2,3-bis(trimetilsilil)succinato, dietil 2,2-sec-butil-3-metilsuccinato, dietil 2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato, dietil 2,3-bis(2-etilbutil)succinato, dietil 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato, dietil 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato, dietil 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato, dietil 2,3-dibencilsuccinato, dietil 2,3-diisopropilsuccinato, dietil 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato, dietil 2,3-di-t-butilsuccinato, dietil 2,3-diisobutilsuccinato, dietil 2,3-dineopentilsuccinato, dietil 2,3-diisopentilsuccinato, dietil 2,3-(1-trifluorometiletil)succinato, dietil 2,3-tetradecilsuccinato, dietil 2,3-fluorenilsuccinato, dietil 2-isopropil-3-isobutilsuccinato, dietil 2-t-butil-3-isopropilsuccinato, dietil 2-iso-propil-3-ciclohexilsuccinato, dietil 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato, dietil 2-tetradecil-3-ciclohexilmetilsuccinato, dietil 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato. diisobutil 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato, diisobutil 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato, diisobutil 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato, diisobutil 2,3-dibencilsuccinato, diisobutil 2,3-diisopropilsuccinato, diisobutil 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato, diisobutil 2,3-di-t-butilsuccinato, diisobutil 2,3-diisobutilsuccinato, diisobutil 2,3-dineopentilsuccinato, diisobutil 2,3-diisopentilsuccinato, diisobutil 2,3-(1-trifluorometiletil)succinato, diisobutil 2,3-tetradecilsuccinato, diisobutil 2,3-fluorenilsuccinato, diisobutil 2-isopropil-3-isobutilsuccinato, diisobutil 2-t-butil-3-isopropilsuccinato, diisobutil 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato, diisobutil 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato, diisobutil 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato, dineopentil 2,3-bis(trimetilsilil)succinato, dineopentil 2,2-sec-butil-3-metilsuccinato, dineopentil 2-(3,3,3-trifluoropropil)-3-metilsuccinato, dineopentil 2,3-bis(2-etilbutil)succinato, dineopentil 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato, dineopentil 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato, dineopentil 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato, dineopentil 2,3-dibencilsuccinato, dineopentil 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato, dineopentil 2,3-di-t-butilsuccinato, dineopentil 2,3-diisobutilsuccinato, dineopentil 2,3-dineopentilsuccinato, dineopentil 2,3-diisopentilsuccinato, dineopentil 2,3-(1-trifluorometiletil)succinato, dineopentil 2,3-tetradecilsuccinato, dineopentil 2,3-fluorenilsuccinato, dineopentil 2,3-tetradecilsuccinato, dineopentil 2,3-fluorenilsuccinato, dineopentil 2,3-isopropil-3-isobutilsuccinato, dineopentil 2-t-butil-3-isopropilsuccinato, dineopentil 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato, dineopentil 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato, dineopentil 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato. En general, se prefiere que en el dador de fórmula (I) los dos grupos $-OR_1$ estén en posición orto entre sí. De acuerdo con ello, se prefieren los 1,2-dialcoxibencenos, los 1,2-dialcoxi-alquil-bencenos, los 2,3-dialcoxi-alquilbencenos ó los 3,4-dialcoxi-alquil-bencenos.

Los otros grupos R_2 se seleccionan de preferencia entre el hidrogeno, los grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono o los grupos OR_1 . Cuando el otro R_2 es también un grupo alcoxil OR_1 , se obtiene un derivado trialcoxibenceno y en este caso el tercer alcoxilo puede ser estar próximo (orto) a los otros dos alcoxilos, o puede estar en posición meta con respecto al grupo alcoxilo más cercano. De preferencia, los R_1 se seleccionan de grupos alquilo de 1 a 10 átomos de carbono y con mayor preferencia de grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 5 átomos de carbono.

Los alquilo lineales son los preferidos. Los alquilo preferidos son el metilo, el etilo, el n-propilo, el n-butilo y el n-pentilo. Cuando uno o más de los otros R_2 es un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 5 átomos de carbono, se obtienen los alquilalcoxibencenos. De preferencia, los R_2 se seleccionan entre metilo o etilo. De acuerdo con una versión preferida uno de los R_2 es metilo y los restantes son hidrógeno.

Una de las subclases preferidas de dadores de fórmula (I), es el de los dialcoxitoluenos, entre los cuales los miembros preferidos son el 2,3-dimetoxitolueno, el 3,4-dimetoxitolueno, el 3,4 dietoxitolueno, y el 3, 4, 5-trimetoxitolueno.

Cuando dos o más grupos R_2 están unidos para formar un ciclo, se obtienen estructuras policíclicas conteniendo por lo menos un anillo bencénico. Los ciclos fusionados sobre el anillo de benceno pueden estar saturados o insaturados. Entre las estructuras policíclicas preferidas están los di- o polialcoxi naftalenos opcionalmente substituidos con grupos hidrocarburo de 1 a 10 átomos de carbono.

Cuando todos los demás grupos R_2 son hidrógeno, se prefiere que los grupos R_1 se seleccionen de grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, y de preferencia, de metilo, etilo, y butilo.

Se ha descubierto sorprendentemente, que los rendimientos de los catalizadores descritos más arriba no son meramente intermedios entre los de los componentes de catalizador que contienen dadores individuales. Sin pretender estar unidos a ninguna interpretación teórica, podemos decir que una interacción sinérgica entre los elementos del componente de catalizador, y quizá en particular entre los dadores más arriba mencionados, está la

base para la explicación del inesperado comportamiento que conduce a la preparación de polímeros con una cristalinidad inferior a la que se obtiene con el catalizador que contiene solamente los dadores de fórmula (II).

Como se ha explicado más arriba, los componentes de catalizador de la invención comprenden, además de los dadores de electrones anteriores, Ti, Mg y halógeno. En particular, los componentes de catalizador comprenden un compuesto de titanio, con por lo menos un enlace Ti-halógeno y los compuestos dadores de electrones antes mencionados, soportados sobre un haluro de Mg. El haluro de magnesio es de preferencia el $MgCl_2$ en forma activa, el cual es ampliamente conocido por la literatura de patentes como un soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras en describir el empleo de estos compuestos en los catalizadores Ziegler-Natta. Es ya conocido por estas patentes, que los dihaluros de magnesio en forma activa empleados como soporte o co-soporte en los componentes de catalizador para la polimerización de olefinas, se caracterizan mediante los espectros de rayos X en los cuales la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo tiene una intensidad inferior y está reemplazada por un halo cuya máxima intensidad está desplazada hacia ángulos más bajos en relación con los de la línea de mayor intensidad.

Los compuestos de titanio preferidos empleados en el componente de catalizador de la presente invención son el $TiCl_4$ y el $TiCl_3$; además, pueden también emplearse los Ti-haloalcoholatos de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, en los cuales n es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y n-1, X es halógeno, y R es un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

La preparación del componente de catalizador sólido puede efectuarse de acuerdo con varios métodos. De acuerdo con uno de estos métodos, el dicloruro de magnesio en estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos dadores de electrones se muelen conjuntamente en condiciones en las cuales tiene lugar la activación del dicloruro de magnesio. El producto así obtenido puede ser tratado una o más veces con un exceso de $TiCl_4$ a una temperatura entre 80 y 135 °C. Este tratamiento se continúa mediante lavados con disolventes de hidrocarburo hasta que los iones cloruro han desaparecido. De acuerdo con otro método, el producto obtenido por la co-molienda, el cloruro de magnesio en estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos dadores de electrones, son tratados con hidrocarburos halogenados como por ejemplo el 1,2-dicloroetano, el clorobenceno, el diclorometano. El tratamiento se efectúa durante un tiempo entre 1 y 4 horas y a una temperatura desde 40 °C hasta el punto de ebullición del hidrocarburo halogenado. El producto obtenido se lava generalmente a continuación con disolventes de hidrocarburo inertes, como por ejemplo, el hexano.

De acuerdo con otro método, el dicloruro de magnesio se preactiva de acuerdo con métodos ya bien conocidos y a continuación se trata con un exceso de $TiCl_4$ a una temperatura entre 80 y 135 °C, en presencia de compuestos dadores de electrones. El tratamiento con $TiCl_4$ se repite y el sólido se lava con hexano con el fin de eliminar cualquier $TiCl_4$ sin reaccionar.

Otro método comprende la reacción entre los alcoholatos o cloroalcoholatos de magnesio (en particular los cloroalcoholatos preparados de acuerdo con la patente USP 4. 220. 554) y un exceso de $TiCl_4$ en presencia de los compuestos dadores de electrones a una temperatura de aproximadamente 80 a 120 °C.

De acuerdo con un método preferido, el componente de catalizador sólido puede ser preparado mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, en donde n es la valencia del 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 $MgCl_2pROH$, 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 adecuadamente en forma esférica mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, operando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130 °C). A continuación, la emulsión se enfría rápidamente, con lo cual se ocasiona la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con este procedimiento están descritos en la patente USP 4. 399. 054 y la patente USP 4. 469. 648. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con el compuesto de Ti ó puede someterse previamente a una desalcoholación controlada térmicamente (80 - 130°C) para obtener un aducto en el cual 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 efectuarse suspendiendo el aducto (desalcoholizado o como tal) en $TiCl_4$ (generalmente a 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 efectuarse de una vez o en varias veces. Los compuestos dadores de electrones pueden añadirse durante el tratamiento con $TiCl_4$. Pueden añadirse juntamente en el mismo tratamiento con $TiCl_4$, o separadamente en dos o más tratamientos.

La preparación de los componentes de catalizador en forma esférica está descrita por ejemplo en las solicitudes de patente europea EP-A- 395083, EP-A- 553805, EP-A- 553806, EP-A- 601525 y WO 98/44009.

Los componentes de catalizador sólidos obtenidos de acuerdo con el método anterior muestran un área de superficie (mediante el método B.E.T.) generalmente entre 20 y 500 m^2/g , y de preferencia entre 50 y 400 m^2/g , y una porosidad total (mediante el método B. E. T.) mayor de 0,2 cm^3/g , de preferencia entre 0,2 y 0,6 cm^3/g . La

porosidad (por el método Hg) debida a los poros con radios hasta 10.000 Å, oscila generalmente desde 0,3 hasta 1,5 cm³ / g, de preferencia desde 0,45 hasta 1 cm³ / g.

El componente de catalizador sólido tiene un tamaño medio de partículas que oscila desde 5 hasta 120 μm, y con mayor preferencia, desde 10 hasta 100 μm.

En cualquiera de estos métodos de preparación, los compuestos dadores de electrones deseados pueden añadirse como tales o, en una vía alternativa, pueden obtenerse *in situ* empleando un precursor apropiado capaz de ser transformado en el compuesto dador de electrones deseado, mediante medios por ejemplo, de reacciones químicas ya conocidas, como por ejemplo, la eterificación, la alquilación y la esterificación.

Con independencia del método de preparación empleado, la cantidad final de los dos o más compuestos dadores de electrones es tal que el ratio molar con respecto al MgCl₂ es desde 0,01 hasta 1, de preferencia desde 0,05 hasta 0,5, mientras que el ratio molar entre el dador de fórmula (I) y el de fórmula (II) oscila desde 0,1 hasta 5, de preferencia desde 0,2 hasta 2 y con mayor preferencia desde 0,2 hasta 1,5.

Los componentes de catalizador sólidos de acuerdo con la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante la reacción de los mismos con compuestos de organoaluminio, de acuerdo con métodos ya conocidos.

En particular, es objeto de la presente invención un catalizador para la polimerización de olefinas CH₂ = CHR, en el cual R es hidrógeno o un radical hidrocarbílico con 1 - 12 átomos de carbono, comprendiendo el producto obtenido contactando:

- (i) el componente de catalizador sólido como se ha descrito más arriba, y
- (ii) un compuesto de alquilaluminio.

El compuesto de alquilo-Al (ii) se escoge de preferencia entre los compuestos de trialquil aluminio como por ejemplo el trietilaluminio, el triisobutilaluminio, el tri-n-butilaluminio, el tri-n-hexilaluminio, y el tri-n-octilaluminio. También es posible emplear los haluros de alquilaluminio, los hidruros de alquilaluminio o los sesquicloruros de alquilaluminio, como por ejemplo el AlEt₂Cl y el Al₂Et₃Cl₃, posiblemente en mezcla con los trialquilaluminios citados más arriba.

Como se ha descrito más arriba, el componente de catalizador de la invención cuando se emplea en la polimerización de propileno en ausencia de dadores externos es capaz de dar polímeros con un nivel reducido de cristalinidad con respecto al catalizador de la técnica anterior, basado en los succinatos de fórmula (II).

Si se desea, los componentes de catalizadores de la invención pueden también emplearse en combinación con un dador externo (iii) con lo cual se obtienen altos valores tanto de insolubilidad como de isotacticidad del xileno. Sin embargo, dichos valores, individualmente, o como la suma de los mismos, son siempre inferiores a los valores obtenidos con el catalizador conteniendo solamente los dadores de fórmula (II).

Los compuestos dadores de electrones externos adecuados incluyen los compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente la 2, 2, 6, 6-tetrametil piperidina y las cetonas.

Otra clase de compuestos dadores externos preferidos son los compuestos de silicio de fórmula R_a⁵R_b⁶Si(OR)⁷_c, en donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4, y la suma (a + b + c) es 4; R⁵, R⁶ y R⁷ son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1 - 18 átomos de carbono, opcionalmente conteniendo heteroátomos. Son particularmente preferidos los compuestos de silicio en los cuales a es 1, b es 1, c es 2, por lo menos uno de R⁵ y R⁶ se selecciona de grupos alquilo ramificado, cicloalquilo o arilo con 3 - 10 átomos de carbono opcionalmente conteniendo heteroátomos, y R⁷ es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, en particular, metilo. Ejemplos de dichos compuestos preferidos de silicio son el metilciclohexildimetoxisilano (dador de C), el difenildimetoxisilano, el metil-t-butildimetoxi silano, el dicitlopentildimetoxisilano (dador de D), el (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, el (2-etilpiperidinil)t-hexildimetoxisilano, el (3, 3, 3-trifluoro-n-propil) (2-etilpiperidinil) dimetoxisilano, el metil (3, 3, 3-trifluoro-n-propil) dimetoxisilano. Además, se prefieren también los compuestos de silicio en los cuales a es 0, c es 3, R⁶ es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, opcionalmente conteniendo heteroátomos, y R⁷ es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son el ciclohexiltrimetoxisilano, el t-butiltrimetoxisilano y el t-hexiltrimetoxisilano. El compuesto dador de electrones (iii) se emplea en la cantidad necesaria para dar un ratio molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto dador de electrones (iii), desde 0,1 hasta 500, de preferencia desde 1 hasta 300 y con mayor preferencia desde 3 hasta 100.

Por lo tanto, constituye otro objeto de la presente invención, un procedimiento para la (co) polimerización de olefinas CH₂=CHR, en las cuales R es hidrógeno o un radical hidrocarbílico con 1-12 átomos de carbono, efectuado en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

- (i) el componente de catalizador sólido de la invención;
- (ii) un compuesto de alquilaluminio, y

- (iii) opcionalmente un compuesto dador de electrones (dador externo).

El proceso de polimerización puede efectuarse de acuerdo con técnicas ya conocidas, por ejemplo, la polimerización en suspensión, empleando como diluyente un disolvente hidrocarburo inerte, o la polimerización en masa empleando el monómero líquido (por ejemplo el propileno) como medio de reacción. Además, es posible efectuar el proceso de polimerización en fase gas operando en uno o más reactores de lecho fluido o agitados mecánicamente.

La polimerización se efectúa generalmente a temperaturas desde 20 hasta 120 °C, de preferencia desde 40 hasta 80 °C. Cuando la polimerización se efectúa en fase gas, la presión de la operación es generalmente entre 0,5 y 5 MPa, de preferencia entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa, la presión de la operación está generalmente entre 1 y 8 MPa, de preferencia entre 1,5 y 5 MPa .

Se incluyen los ejemplos siguientes con el fin de ilustrar mejor la invención.

15 CARACTERIZACIONES

Análisis de la microestructura del polímero

Se disuelven 50 mg de cada fracción insoluble de xileno en 0,5 ml de 1, 1, 2, 2-tetracloro etano-d2. Se obtuvieron los espectros ¹³C-RMN, bien en un espectrómetro Bruker AV - 600 ó en un espectrómetro DPX - 400, operando a 150,91 MHz y 100,61 MHz respectivamente en la modalidad transformada de Fourier a 120 °C. Las muestras se disolvieron en 1, 1, 2, 2-tetracloro etano-d2 a 120 °C con una concentración de un 8% p/v. Se adquirieron los espectros ¹³C con un pulso de 90°, 15 segundos de retraso entre los pulsos y CPD (bi_WALTZ_65_64pl) para eliminar el acoplamiento con ¹H-¹³C. Se almacenaron aproximadamente 1500 transientes en puntos de datos de 32K empleando una ventana espectral de 9000 Hz y 6000 Hz respectivamente. El pico P_{ββ} de carbono se empleó como referencia interna a 21,80 ppm.

Para la evaluación de la tacticidad de la fracción XI, se emplearon los picos de metilo.

Los análisis de la microestructura se efectuaron como se describe en la literatura (Polymer, 1984, 25, 1640, por Inoue Y. y Al and Polymer, 1994, 35, 339, por Chujo R. y otros) .

Determinación del X.I.

La solubilidad en xileno a 25 °C se determinó de acuerdo con el método siguiente: aproximadamente 2,5 g del polímero y 250 ml de o-xileno se colocaron en un matraz de fondo redondo provisto de un refrigerante y un condensador de reflujo, y se mantuvo en atmósfera de nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó a 135 °C, y se mantuvo agitando durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar a 25 °C agitando continuamente, y el polímero insoluble se filtró a continuación. El filtrado se evaporó a continuación en atmósfera de nitrógeno a 140 °C hasta alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble y xileno se expresó como un porcentaje de los 2,5 g originales y a continuación, se calculó por diferencia el X.I. en %.

Ejemplos

Ejemplos 1-3 y ejemplo comparativo 1

Preparación de los componentes catalizadores sólidos

En un matraz de fondo redondo de 1,0 litros, equipado con un agitador mecánico, un refrigerante y un termómetro, se introdujeron 380 ml de TiCl₄ a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar a 0 °C, sin dejar de agitar, se añadieron los dadores internos dietil 2,3-diisopropilsuccinato (DIPS), y el 3,4-dimetoxitolueno (3,4-DMT) secuencialmente en el matraz, en las cantidades específicas que figuran en la tabla 1. A continuación, se introdujeron también 15,0 g de MgCl₂·2,8 C₂H₅OH microesferoidal (preparado de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 2 de la patente USP 4. 399. 054 pero operando a 3.000 rpm en lugar de 10.000). La temperatura se elevó a continuación desde 0 °C hasta 40 °C a una velocidad de 0,4 °C/minuto y desde 40 °C hasta 120 °C a una velocidad de 1,1 °C/minuto. La temperatura sea mantuvo fija a 120 °C durante 120 minutos. A continuación, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó sedimentar y el líquido sobrenadante se separó por sifonado manteniendo la temperatura a 120 °C. Después de eliminar el líquido sobrenadante se añadieron 380 ml adicionales de TiCl₄ fresco. La mezcla se calentó a continuación a 120 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. De nuevo se interrumpió la agitación; el producto sólido se dejó sedimentar y el líquido sobrenadante se retiró por sifonación manteniendo la temperatura a 120 °C. Se añadió un tercer alícuota de TiCl₄ fresco (380 ml), se mantuvo la mezcla bajo agitación a 120 °C durante 30 minutos y a continuación se eliminó el líquido sobrenadante por sifonación. El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 ml) en un gradiente de temperatura hasta 60 °C y una vez (100 ml) a temperatura ambiente. El sólido se secó finalmente por vacío y se analizó. En la tabla 1 se hizo constar la cantidad de Ti, los dadores internos y su ratio molar en el componente de catalizador sólido. En la preparación del componente catalizador sólido señalado como ejemplo 3, se introdujo el dador interno 3,4-

dimetoxitolueno (3,4-DMT), a aproximadamente 40-45°C, durante el segundo paso de titanación. El detalle de las condiciones experimentales relacionadas con la mezcla del (de los) dador(es) interno(s) figura en la tabla 1.

Ejemplos de polimerización 4-6 y ejemplo comparativo 2

Polimerización del propileno mediante el empleo de los componentes de catalizadores sólidos de los ejemplos 1-3 y el ejemplo comparativo 1.

Un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, un manómetro, un termómetro, un sistema de alimentación del catalizador, líneas de alimentación del monómero y una camisa termoestática, se purgó con una corriente de nitrógeno a 70 °C durante una hora. A continuación se cargó a 30 °C, en atmósfera de propileno, con 75 ml de hexano anhidro, 0,76 gramos de AlEt₃, 0,076 g de dicitlopentildimetoxisilano (dador de D) y 0,006 - 0,010 g de componente de catalizador sólido. Se cerró el autoclave; a continuación se añadieron 2,0 NI de hidrógeno. A continuación, agitando, se alimentó con 1,2 kilos de propileno líquido. La temperatura se aumentó hasta 70 °C en cinco minutos y se efectuó la polimerización a esta temperatura durante dos horas. Al final de la polimerización, se eliminó el propileno que no había reaccionado; el polímero se separó y se secó a 70 °C al vacío durante tres horas. A continuación, el polímero se pesó y se fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de la fracción de xileno insoluble (X.I.). La fracción del xileno insoluble se caracterizó a continuación con ¹³C-RMN para determinar el valor de *mmmm* en %.

Además, en el ejemplo 4, el ejemplo 5 y el ejemplo comparativo 2, se efectuó otro ensayo de polimerización empleando los mismos componentes de catalizador sólidos, pero, en este caso, se añadió el metilciclohexildimetoxisilano (dador de C), y se emplearon 0,76 g de AlEt₃ y 1,5 NI de hidrógeno.

En el ejemplo 6, se efectuó también una prueba de polimerización empleando el componente de catalizador sólido del ejemplo 3 sin adición de ningún dador externo, empleando 0,60 g de AlEt₃ y 1,25 NI de hidrógeno. Todos los resultados figuran en la tabla 2.

TABLA 1

CONDICIONES DE PREPARACION						COMPOSICION				
Ejemplo	1ª titanación				2ª titanación		Ti	ID(I)	ID(II)	ID(I)/ID(II)
Nº	Tipo ID(I)	mmoles	Tipo ID(II)	mmoles	ID(I) mmoles	ID(II) mmoles	% en peso	% en peso	% en peso	m.r.
1	3,4- DTM	5,69	DIPS	5,69	---	---	3,9	2,0	11,3	0,30
2	3,4- DTM	2,68	DIPS	8,34	---	---	3,7	0,61	13,4	0,08
3	3,4- DTM	---	DIPS	6,64	2,14	---	3,5	1,37	11,2	0,21
C1	---	---	Dips	13,89	---	---	4,8	---	13,7	---
DIPS = dietil 2,3-diisopropilsuccinato										
3,4-DMT = 3,4-dimetoxitolueno										

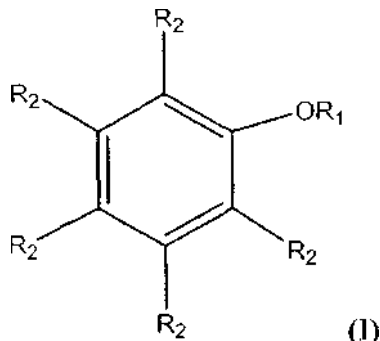
TABLA 2

Ejemplo de polimerización N°	Ejemplo de catalizador N°	Tipo ED -	Rendimiento Kg/g	X. I. %	mmmm (XI) %
4	1	Dador de D	63,1	95,0	95,0
		Dador de C	49,0	93,0	94,5
5	2	Dador de D	74,0	97,4	97,0
		Dador de C	60,3	96,8	96,0
6	3	Dador de D	64,7	97,1	n.d.
		Ausente	72,2	90,8	93,5
C2	C1	Dador de D	59,2	98,6	97,6
		Dador de C	58,6	98,3	97,0

Dador de D = dicitlopentildimetoxisilano
Dador de C = metilciclohexildimetoxisilano
n. d. = no determinado

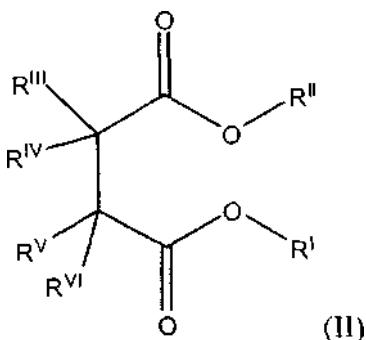
REIVINDICACIONES

1. Un componente de catalizador para la polimerización de olefinas, el cual comprende Mg, Ti, halógeno y dos compuestos dadores de electrones, uno de los cuales está seleccionado de los de fórmula (I):



en donde:

10 los R₂, iguales o diferentes entre sí, son átomos de hidrógeno o radicales de hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13-17 de la tabla periódica de los elementos, o grupos alcoxi de fórmula -OR₁, dos o más de los grupos R₂ pueden estar conectados juntamente para formar un ciclo; los grupos R₁, iguales o diferentes entre sí, son radicales de hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente heteroátomos que pertenecen a los grupos 13 - 17 de la tabla periódica de los elementos, con la condición de que por lo menos uno de los R₂ es -OR₁, y los otros están seleccionados de succinatos de fórmula (II):



20 en donde los radicales R^I y R^{II}, iguales o diferentes entre sí son un alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 20 átomos de carbono, un alquenilo, un cicloalquilo, un arilo, un arilalquilo, o un grupo alquilarilo, conteniendo opcionalmente heteroátomos; los radicales R^{III} a R^{VI}, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o un alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 20 átomos de carbono, un alquenilo, un cicloalquilo, un arilo, un arilalquilo, o un grupo alquilarilo, conteniendo opcionalmente heteroátomos, y los radicales R^{III} a R^{VI} que están unidos al mismo átomo de carbono de la cadena de succinato, pueden estar unidos juntamente para formar un ciclo.

2. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual, en el dador de fórmula (I), los dos grupos -OR₁ están en posición orto entre sí.

3. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual el dador de fórmula (I) se selecciona entre los 1,2-dialcoxi-bencenos, los 1,2-dialcoxi-alquil-bencenos, los 2,3-dialcoxi-alquil-bencenos o los 3,4-dialcoxi-alquil-bencenos.

4. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual los otros grupos R₂, independientemente entre sí, se seleccionan entre el hidrógeno y grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono.

5. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual los succinatos se seleccionan entre aquellos en los cuales por lo menos dos de los radicales R^{III} a R^{VI} se seleccionan entre los grupos alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o un grupo alquilarilo, opcionalmente conteniendo heteroátomos, y están unidos a diferentes átomos de carbono de la cadena de succinato.

6. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el ratio molar entre el dador de fórmula (I) y el de fórmula (II) es desde 0,1 hasta 5.

7. El componente de catalizador de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, el cual comprende un compuesto de titanio que tiene por lo menos un enlace Ti - halógeno y por lo menos dos diferentes compuestos dadores de electrones soportados sobre haluro de Mg.
- 5 8. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual el compuesto de titanio está seleccionado entre el $TiCl_4$ y el $TiCl_3$.
9. Un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto de la reacción entre:
- 10 (i) el componente de catalizador sólido de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, y
(ii) un compuesto alquilo aluminio.
10. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 9, el cual comprende además un compuesto externo dador de electrones.
- 15 11. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual el compuesto externo dador de electrones se selecciona entre los compuestos de silicio de fórmula: $R_3^a R_b^b Si (OR^7)^c$, en donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma (a + b + c) es 4; R^5 , R^6 y R^7 son radicales alquilo, cicloalquilo, o arilo con 1 - 18 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente heteroátomos.
- 20 12. Un procedimiento para la (co) polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en las cuales R es hidrógeno o un radical hidrocarbílico con 1-12 átomos de carbono, el cual procedimiento se efectúa en presencia de un sistema de catalizadores que comprende el producto de la reacción entre:
- 25 (i) el componente de catalizador sólido de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones;
(ii) un compuesto de alquilaluminio y,
(iii) opcionalmente un compuesto dador externo.