

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 335**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2007 E 07803547 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2066706**

54 Título: **Precusores catalíticos basados en metóxido de magnesio y componentes catalíticos obtenidos a partir de los mismos**

30 Prioridad:

25.09.2006 EP 06121195

26.09.2006 US 847247 P

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

19.02.2015

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)

Via Soperga 14/A

20127 MILANO, IT

72 Inventor/es:

LIGUORI, DARIO y

MORINI, GIAMPIERO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 529 335 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

Precusores catalíticos basados en metóxido de magnesio y componentes catalíticos obtenidos a partir de los mismos.

La presente invención se refiere a un precursor catalítico que comprende compuestos que incluyen al menos compuestos metoxi de magnesio y titanio en cantidades específicas. Los precursores de la presente invención son particularmente útiles para la preparación de componentes catalíticos Ziegler Natta para la polimerización de olefinas.

Los catalizadores ZN modernos que incluyen compuestos de titanio sobre un soporte de haluros de magnesio se conocen bien en la técnica. Los catalizadores de este tipo se describen en la patente de EE.UU. N° 4.298.718. Dichos catalizadores, que generalmente comprenden compuestos de haluro de titanio sobre haluros de magnesio, se pueden preparar por rutas sintéticas diferentes, cuya complejidad puede variar. Una de las rutas que proporciona un catalizador con elevada actividad comprende la reacción entre haluros de titanio y precursores de fórmula $MgCl_7(ROH)_n$ en la que R es un grupo alquilo C1-C10 preferentemente, etilo, y n es de 2 a 6, tal como los descritos en el documento WO98/44009. No obstante, cuando un precursor de este tipo se hace reaccionar con el compuesto de titanio, normalmente $TiCl_4$, se desprende una gran cantidad de ácido clorhídrico, que se debe neutralizar y retirar. Además, debe considerarse que el rendimiento de dicho soporte no es particularmente elevado. Por ejemplo, la cantidad de catalizador final obtenido generalmente contiene $MgCl_2$ en una cantidad que es únicamente de aproximadamente un 40 % en peso de la cantidad del soporte de partida, considerando un valor de n de aproximadamente 3. Otra desventaja de esta ruta consiste en el hecho de que es difícil obtener los precursores con una distribución de tamaño de partícula estrecha, en particular cuando se combinan con un tamaño medio de partícula pequeño. Para tal fin, se describen dispositivos específicos y complejos en el documento WO2005/039745.

Por ejemplo, los precursores que no generan ácido clorhídrico y que dan lugar a proporciones más elevadas de los catalizadores finales se divulgan en el documento USP 4.220.554, y son de fórmula general $MgX_n(OR)_{2-n}$. Además, estos precursores son capaces de generar un catalizador final caracterizado por una distribución de tamaño de partícula estrecha incluso cuando las partículas de catalizador tienen un diámetro medio pequeño tal como por debajo de 50 μm . Un problema asociado con este tipo de precursor, no obstante, se debió a la actividad de polimerización no particularmente elevada (en términos de la cantidad de polímero por g de componente catalítico por hora) en la polimerización de etileno. Además, cuando se usa en polimerización de propileno, la actividad es baja si se preparan en presencia de catalizadores basados en 1,3-diéter.

El solicitante ha descubierto ahora nuevos precursores que se pueden transformar de forma sencilla, con rendimientos elevados, en componentes catalíticos sólidos para ser usados de manera ventajosa en la polimerización tanto de etileno como de alfa olefinas.

Dichos precursores catalíticos comprenden Mg, Ti, grupos OMe y OR que están en las proporciones molares definidas por la fórmula $MgTi_n(OMe)_{(p)}(OR)_x$ en la que n es de 0,1 a 1, p es $\geq (2+4n)$, x es de 0 a 1 y R son grupos hidrocarburos C2-C15.

Preferentemente, n es de 0,2 a 0,8, más preferentemente de 0,3 a 0,7.

En una realización preferida p es $\geq 2+4n$, y más preferentemente es mayor de $2,5 + 4n$.

X es preferentemente menor de 0,5 y más preferentemente menor de 0,45, y especialmente varía de 0 a 0,3.

Preferentemente, R está seleccionado entre grupos alquilo C2-C10 lineales o ramificados y en particular entre grupos alquilo lineales C2-C8. Entre ellos, se prefieren etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y t-butilo. Se prefiere especialmente etilo.

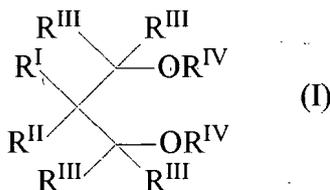
Se pueden preparar los precursores de la presente invención de acuerdo con varios métodos. Uno de los métodos preferidos comprende disolver Mg metálico en un exceso de metanol con la presencia opcional de un medio inerte apropiado. El medio inerte está seleccionado de manera apropiada entre líquidos, preferentemente orgánicos, que son inertes frente a los reaccionantes mencionados anteriormente. Preferentemente, están seleccionados entre líquidos de hidrocarburos, posiblemente halogenados, que se usan comúnmente en la práctica. Ejemplos son hexano, heptano, parafinas líquidas, benceno, tolueno, Cl-benceno. La temperatura de reacción no resulta particularmente crítica y puede variar entre temperaturas por debajo de cero hasta el punto de ebullición del metanol o incluso más elevadas. Se obtuvieron buenos resultados dentro del intervalo de 0 a 150 °C y en particular operando a temperatura ambiente. Se añade posteriormente un compuesto de $Ti(OR)_4$ a la disolución obtenida de este modo, se mantiene en agitación, de manera que tenga lugar la precipitación del precursor de la forma anteriormente mencionada.

Normalmente, las proporciones molares entre el compuesto de titanio y Mg usado como componente de partida reflejan las encontradas en el sólido final. Por tanto, preferentemente se usa el compuesto de Ti en las proporciones

molares, con respecto al compuesto de Mg, indicadas anteriormente. Como variación del citado método, se puede usar $Mg(OR)_2$, y en particular $Mg(OEt)_2$, como material de partida en lugar de Mg metálico. Si se desea, también se pueden usar componentes adicionales que faciliten la formación de una disolución. Normalmente, están seleccionados entre bases de Lewis tales como éteres o ésteres. Entre ellos, posiblemente se prefieren los éteres alifáticos cíclicos tales como tetrahidrofurano.

En los métodos anteriores, se puede obtener el control de la distribución de tamaño de partícula en gran medida por medio de la operación apropiada de la velocidad de agitación del reactor. Mientras que la geometría del reactor desempeña un papel secundario, en general una velocidad de agitación más elevada permite la precipitación del precursor catalítico con un tamaño de partícula menor y, en particular, dentro del intervalo de 1 a 40 μm , más específicamente, dentro del intervalo de 2-30 μm . Es importante apreciar que la distribución de tamaño de partícula (SPAN) asociada con este tamaño de partícula pequeño es menor de 1,3, preferentemente menor de 1,1, y más preferentemente varía dentro de 0,7 a 0,9.

Independientemente del método de preparación, los precursores de la invención se pueden usar, como tales, en combinación con un compuesto de Al orgánico, preferentemente halogenado, en la polimerización de olefinas y en particular de etileno, opcionalmente en mezclas con alfa-olefinas. Además, como se ha mencionado anteriormente, estos precursores se pueden usar de manera ventajosa en la preparación de componentes catalíticos para la polimerización de olefinas. Los citados componentes catalíticos se pueden obtener poniendo en contacto los precursores de la invención con compuestos que tengan capacidad de halogenación. Entre ellos, los preferidos son compuestos de Al orgánicos halogenados y metales de transición completa o parcialmente halogenados que pertenecen a uno de los grupos 4 a 6 de la Tabla Periódica de los Elementos (nueva notación). Entre los compuestos de metal de transición particularmente preferidos están los compuestos de titanio de fórmula $Ti(OR)_nX_y$, en la que n está comprendido entre 0 y 3; y es la valencia de titanio; X es halógeno y R es un radical alquilo que tiene 1-10 átomos de carbono o un grupo COR. Entre ellos, se prefieren particularmente tetrahaluros o trihalogenalcoholatos de titanio. Los compuestos de titanio específicos preferidos son $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$. Preferentemente, el contacto se lleva a cabo por medio de suspensión del precursor en $TiCl_4$ frío (generalmente a 0 °C); posteriormente se calienta la mezcla obtenida de este modo hasta 30-130 °C y se mantiene a esta temperatura durante 0,1-2 horas. Tras retirar ese exceso de $TiCl_4$ se recupera el componente sólido. Se puede llevar a cabo el tratamiento con $TiCl_4$ una o más veces. Para el uso en la preparación del componente catalítico estereoespecífico, también se puede añadir un compuesto donante de electrones de electro-estimulación al componente catalítico sólido. La introducción del donante de electrones se puede hacer de forma simultánea con la reacción entre el compuesto de metal de transición y el precursor. Cuando se usa un donante interno, preferentemente la temperatura máxima de titanación es mayor de 80 °C. Como resultado de este contacto, normalmente el compuesto donante de electrones permanece depositado sobre el componente catalítico. Dicho compuesto de donante de electrones puede estar seleccionado entre ésteres de ácidos mono o bicarboxílicos, éteres, aminas y cetonas. Se prefiere particularmente el uso de 1,3-diéteres de fórmula (I)



en la que R^I y R^{II} son iguales o diferentes y son hidrógeno o grupos de hidrocarburo C_1 - C_{18} lineales o ramificados que también pueden formar una o más estructuras cíclicas; los grupos R^{III} , iguales o diferentes unos de otros, son hidrógeno o grupos de hidrocarburo C_1 - C_{18} ; los grupos R^{IV} , iguales o diferentes unos de otros, tienen el mismo significado que R^{III} exceptuando que no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos R^I a R^{IV} puede contener heteroátomos seleccionados entre halógenos, N, O, S y Si. Los donantes de electrones apropiados también son ésteres de alquilo y arilo de ácidos mono- o poli-carboxílicos, preferentemente por ejemplo ésteres de ácidos benzoico, ftálico, malónico, glutárico y succínico. Ejemplos específicos de tales ésteres son ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-octilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-diciclohexilsuccinato de dietilo, benzoato de etilo y p-etoxibenzoato de etilo.

El compuesto donante de electrones usado en la preparación del catalizador generalmente varía, en proporción en moles con respecto a magnesio, de 1:2 a 1:20.

Los componentes catalíticos sólidos de acuerdo con la presente invención pueden mostrar un área superficial (por medio del método B.E.T.) generalmente entre 10 y 500 m^2/g y preferentemente entre 20 y 350 m^2/g .

Los componentes catalíticos de la invención forman catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas $CH_2=CHR$, en la que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, por medio de reacción o

contacto con compuestos de Al orgánicos en particular compuestos de Al-alquilo. Preferentemente, el compuesto de alquil-Al se escoge entre compuestos de trialquil aluminio tales como por ejemplo trietilaluminio (TEAL), triisobutilaluminio (TIBAL), tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. En particular, en la (co)polimerización de etileno, es preferible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$, más preferentemente en mezcla con dichos compuestos de trialquilaluminio. Se prefieren mezclas específicas de TEAL/DEAC en varias proporciones. La proporción total de Al/Ti es mayor de 1 y generalmente está comprendida entre 20 y 800.

En el caso de polimerización estereorregular de α -olefinas, tal como por ejemplo propileno y 1-buteno, se puede usar un compuesto donante de electrones (donante externo) que puede ser el mismo o diferente del compuesto usado como donante interno, en la preparación de los catalizadores divulgados anteriormente. En el caso de que el donante interno sea un éster de un ácido policarboxílico, en particular un ftalato, preferentemente el donante externo está seleccionado entre compuestos de silano que contienen al menos un enlace Si-OR, que tienen la fórmula $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$, en la que a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma (a+b+c) es 4; R^1 , R^2 y R^3 son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono. Se prefieren particularmente los compuestos de silicio en los cuales a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R^1 y R^2 está seleccionado entre grupos alquilo ramificados, cicloalquilo o arilo con 3-10 átomos de carbono y R^3 es un grupo alquilo C_1-C_{10} , en particular metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano y dicitlopentildimetoxisilano. Además, también se prefieren los compuestos de silicio en los cuales a es 0, c es 3, R^2 es un alquilo ramificado o un grupo cicloalquilo y R^3 es metilo. Ejemplos de tales compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y hexiltrimetoxisilano.

También se pueden usar 1,3-diéteres que tienen la fórmula previamente descrita como donante externo. No obstante, en el caso de usar 1,3-diéteres como donantes internos, se puede evitar el uso de un donante externo, ya que la estereoespecificidad del catalizador ya es suficientemente elevada para los polímeros a usar en las diversas aplicaciones.

Como se ha indicado previamente, los compuestos de la invención y los catalizadores obtenidos a partir de los mismos encuentran aplicaciones en los procesos para la (co)polimerización de olefinas de fórmula $CH_2=CHR$ en la que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono.

Los catalizadores de la invención se pueden usar en cualesquiera procesos de polimerización de olefinas conocidos en la técnica. Se pueden usar, por ejemplo, en polimerización en suspensión, usando como diluyente un disolvente inerte de hidrocarburo o en polimerización en bloque usando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como medio de reacción. Además, también se pueden usar en el proceso de polimerización llevado a cabo en operación de fase gas en uno más reactores de lecho fluidizado o mecánicamente agitado.

Generalmente, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 120 °C, preferentemente de 40 a 80 °C. Cuando se lleva a cabo la polimerización en fase gas, la presión de operación generalmente es de aproximadamente 0,1 a 10 MPa, preferentemente entre 1 y 5 MPa. En la polimerización en bloque, la presión de operación generalmente está entre 1 y 6 MPa, preferentemente entre 1,5 y 4 MPa.

Los catalizadores de la invención son muy útiles en la preparación de un intervalo amplio de productos de poliolefina. Ejemplos específicos de polímeros olefínicos que se pueden preparar son: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tiene una densidad mayor que 0,940 g/cc), que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono; polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, que tienen una densidad menor de 0,940 g/cc) y de densidad muy baja y ultra baja (VLDPE y ULDPE; que tienen una densidad menor que 0,920 g/cc, hasta 0,880 g/cc) que 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 procedentes de etileno mayor de un 80 %; polipropileno isotáctico y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas que tienen un contenido de unidades procedentes de propileno mayor de un 85 % en peso; copolímeros de propileno y 1-buteno que tienen un contenido de unidades procedentes de 1-buteno comprendido entre un 1 y un 40 % en peso; copolímeros heterofásicos que comprenden una matriz de polipropileno cristalina y una fase amorfa que comprende copolímeros de propileno con etileno y otras alfa-olefinas.

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar y no para limitar la propia invención.

CARACTERIZACIÓN

Determinación de X.I.

Se disolvieron 2,50 g de polímero en 250 ml de o-xileno bajo agitación a 135 °C durante 30 minutos, posteriormente se enfrió la disolución hasta 25 °C y trascurridos 30 minutos se filtró el polímero insoluble. Se evaporó la disolución resultante en flujo de nitrógeno y se secó el residuo y se pesó para determinar el porcentaje de polímero soluble y posteriormente, por medio de diferencia, la fracción insoluble de xileno (%).

Distribución del tamaño de partícula (Span)

De acuerdo con la presente invención, se calcula la distribución de tamaño de partícula con la fórmula (P90-P10) / P50, en la que en una curva de distribución de tamaño de partícula, P90 es el valor del diámetro tal que un 90 % de las partículas totales tengan un diámetro menor que ese valor; P10 es el valor de diámetro tal que un 10 % de las partículas totales tenga un diámetro menor que ese valor y P50 es el valor de diámetro tal que un 50 % de las partículas totales tenga un diámetro menor que ese valor.

Tamaño de Partícula del catalizador (P90; P10 P50)

Determinado por medio de un método basado en el principio de difracción óptica de luz láser monocromática con el aparato "Malvern Instr. 2600". El tamaño medio se proporciona como P50.

Índice en masa fundida: medido a 190 °C de acuerdo con ASTM D-1238 condición "L"

Viscosidad intrínseca: determinada en tetrahidronaftaleno a 135 °C.

Determinación de Ti, Mg, Cl: se ha llevado a cabo por medio de valoración potenciométrica.

Determinación de alcóxidos (tales como ROH): por medio de análisis por cromatografía de gases tras hidrólisis del catalizador.

Contenido de comonomero

Se determinaron 1-buteno o α -olefinas por medio de Espectrometría de Infrarrojos.

Densidad efectiva: ASTM-D 1505

Ejemplos

Procedimiento general para la polimerización de propileno sin Donante Externo (Procedimiento I)

En un autoclave de 4 l, purgado con flujo de nitrógeno a 70 °C durante 2 h, se introdujeron 75 ml de hexano anhidro que contenía 600 mg de $AlEt_3$ y 6,00 mg de catalizador sólido preparado como se ha descrito anteriormente, en flujo de propileno a 30 °C. Se cerró el autoclave. A la misma temperatura, se añadieron 1,2 IN de hidrógeno y posteriormente, bajo agitación, se introdujeron 1,2 kg de polipropileno líquido. Se elevó la temperatura hasta 70 °C en cinco minutos y se llevó a cabo la polimerización a esta temperatura durante 2 h. Después de esto, se retiró el propileno que no había reaccionado, se recogió el polímero formado, se secó a 70 °C a vacío durante 3 horas, posteriormente se pesó y se analizó la cantidad de residuos de Mg presentes, en base a lo cual se calculó la actividad del catalizador.

Procedimiento general para la polimerización de propileno con Donante Externo (Procedimiento II)

En un autoclave de 4 l, purgado con flujo de nitrógeno a 70 °C durante 2 h, se introdujeron 75 ml de hexano anhidro que contenía 760 mg de $AlEt_3$ y 63,0 mg de dicitlopentildimetoxisilano y 10,0 mg de catalizador sólido preparado como se ha descrito anteriormente, en un flujo de propileno a 30 °C. Se cerró el autoclave. A la misma temperatura, se añadieron 2,0 IN de hidrógeno y posteriormente, bajo agitación, se introdujeron 1,2 kg de polipropileno líquido. Se elevó la temperatura hasta 70 °C en cinco minutos y se llevó a cabo la polimerización a esta temperatura durante 2 h. Después de esto, se retiró el propileno que no había reaccionado, se recogió el polímero formado, se secó a 70 °C a vacío durante 3 horas, posteriormente se pesó y se analizó la cantidad de residuos de Mg presentes, en base a lo cual se calculó la actividad del catalizador.

Procedimiento general para la homopolimerización de etileno (Procedimiento A)

Se usó un autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros equipado con agitador magnético, indicador de temperatura y presión, tubería de alimentación para hexano, etileno e hidrógeno, y purificado por medio de flujo de nitrógeno puro a 70 °C durante 60 minutos. Posteriormente, se introdujeron 1550 cm³ de hexano que contenía 4,9 cm³ de disolución en hexano de 2:1 de TEA/DEAC de 10 % en peso/volumen, a una temperatura de 30 °C bajo flujo de nitrógeno. Se introdujeron sucesivamente 50 cm³ de hexano anhidro, 1 cm³ de disolución de hexano (peso:peso) de TEA/DEAC 2:1 de un 10 % en peso/volumen y aproximadamente 0,010 : 0,025 g del catalizador sólido de la Tabla 1. Se mezclaron juntos, se sometieron a curado durante 10 minutos a temperatura ambiente y se introdujeron en el reactor bajo flujo de nitrógeno. Se cerró el autoclave, posteriormente se elevó la temperatura hasta 85 °C, y se añadieron hidrógeno (presión parcial como viene indicado en la tabla 2) y etileno (7,0 bares de presión parcial).

Bajo agitación continua, se mantuvo la presión total en 85 °C durante 120 minutos por medio de alimentación de etileno. Al final, se despresurizó el reactor y se disminuyó la temperatura hasta 30 °C. Se secó el polímero recuperado a 70 °C bajo flujo de nitrógeno.

Procedimiento general para la homopolimerización de etileno (Procedimiento B)

El procedimiento es el mismo que el Procedimiento (A) con la diferencia de que se usa TIBAL en lugar de una mezcla de TEA/DEAC.

5 Procedimiento general para la homopolimerización de etileno (Procedimiento C)

El procedimiento es el mismo que el Procedimiento (A) con la diferencia de que se usa TIBAL en lugar de TEA.

10 Procedimiento general para la copolimerización de etileno

10 Se purificó un autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros equipado con un agitador, indicador de presión y temperatura, tubería de alimentación para etileno, propano, 1-buteno, hidrógeno y un recipiente de acero para la inyección del catalizador, haciendo fluir nitrógeno puro a 70 °C durante 60 minutos. Posteriormente, se lavó con propano, se calentó hasta 75 °C y finalmente se introdujeron 800 g de propano, 1-buteno (la cantidad presentada en la tabla 3), etileno (7,0 bar, presión parcial) e hidrógeno (como en la Tabla 3).

20 En un matraz de vidrio de tres bocas de 100 cm³ se introdujeron en este orden, 50 cm³ de hexano anhidro, la disolución de hexano de TEAl/DEAC 50:50 molar, el compuesto donante externo (proporción molar de THF/Al de tetrahidrofurano de 5) y el catalizador sólido (0,005-0,015 g). Se mezclaron juntos y se agitó a temperatura ambiente durante 5 minutos y posteriormente se introdujeron en el reactor a través del recipiente de acero por medio del uso de sobre-presión de nitrógeno.

25 Bajo agitación continua, se mantuvo la presión total constante en 75 °C durante 60 minutos por medio de alimentación de etileno. Y al final, se despresurizó el reactor y se disminuyó la temperatura hasta 30 °C. Se secó el polímero recuperado a 70 °C bajo flujo de nitrógeno y se pesó.

Ejemplo 1

30 A un matraz de cuatro bocas con agitador magnético, refrigerador de reflujo y termómetro, mantenido en una atmósfera de gas inerte y que contenía 0,42 moles de MgOEt₂, se añadieron lentamente, de forma secuencial, 0,337 mol de THF (27,3 ml) y 200 ml de MeOH (4,95 mol). Se agitó la mezcla a 25 °C durante 1 h para obtener una disolución.

35 En este momento, se añadieron lentamente 0,17 mol de Ti(OEt)₄ a la disolución anteriormente preparada en aproximadamente 20 minutos, al tiempo que se mantenía la velocidad de agitación a 800 rpm y observando la disolución de MgOEt₂ que se volvía opalescente con la formación de un precipitado. Al final de la alimentación de Ti(OEt)₄, se agitó la suspensión durante 1 hora a 25 °C. En este momento, se recuperó el sólido precipitado por medio de filtración, se lavó con 50 ml de MeOH, dos tres veces con 100 ml de hexano y finalmente se secó a vacío. Se recuperaron un sólido blanco esférico, con un tamaño medio de partícula de 4 micrómetros y una distribución estrecha de tamaño de partícula (Span 1).

El análisis elemental mostró que este producto contenía Mg, Ti, MeO y C₂H₅O (determinado como ROH) en la proporción molar de Mg/Ti/MeO/C₂H₅O de 1/0,51/4,58/0,19.

45 Se hizo reaccionar una cantidad de precursor obtenida de este modo con EASC en hexano, usando las siguientes condiciones: proporción molar de Cl/EtO = 1,5; T = 60 °C; t = 1 h. Posteriormente, se recuperó el sólido por medio de filtración, se lavó dos veces con hexano y se secó a vacío. Se usó el catalizador obtenido de este modo en la homopolimerización de etileno de acuerdo con el procedimiento general A. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

50 Ejemplo 2

55 A un matraz de cuatro bocas con agitador magnético, refrigerador de reflujo y termómetro, mantenido en una atmósfera de gas inerte y que contenía 0,30 mol de THF (24,3 ml) y 200 ml de MeOH (4,95 mol), se añadieron lentamente, 0,30 mol de Mg. La disolución de Mg en MeOH es altamente exotérmica, de manera que la alimentación de Mg metálico fue lo suficientemente lenta para mantener la temperatura por debajo de 35 °C. Al final, se obtuvo una disolución.

60 En este momento, se añadieron lentamente 0,16 mol de Ti(OEt)₄ a la disolución en aproximadamente 30 minutos, al tiempo que se mantenía la velocidad de agitación a 400 rpm y observando que la disolución de MgOEt₂ se volvía opalescente con la formación de un precipitado. Al final de la alimentación de Ti(OEt)₄, se agitó la suspensión durante 1 hora a 25 °C. En este momento, se recuperó el sólido precipitado por medio de filtración, se lavó con 50 ml de MeOH, tres veces con 100 ml de hexano y finalmente se secó a vacío. Se recuperó un sólido blanco esférico, con un tamaño medio de partícula de 17 micrómetros y una distribución estrecha de tamaño de partícula (Span 1,1).

65

El análisis elemental mostró que este producto contenía Mg, Ti, grupos MeO y C₂H₅O (determinado como ROH) en la proporción molar de Mg/Ti/MeO/C₂H₅O de 1/0,55/5,15/0,30.

5 Se usó el catalizador obtenido de este modo en la copolimerización de etileno de acuerdo con el procedimiento. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 3

10 A un matraz de cuatro bocas con un agitador magnético, un refrigerador de reflujo y un termómetro, mantenido en una atmósfera de gas inerte y que contenía 800 ml de MeOH y 400 ml de tolueno, se añadieron lentamente, 1,52 mol de Mg. La alimentación de Mg metálico se mantuvo suficientemente lenta para permitir que la temperatura estuviera por debajo de 35 °C. Al final, se obtuvo una disolución.

15 En este momento, se añadieron lentamente 0,84 mol de Ti(OEt)₄ a la disolución en aproximadamente 60 minutos, al tiempo que se mantenía la velocidad de agitación a 400 rpm y observando que la disolución de MgOEt₂ se volvía opalescente con la formación de un precipitado. Al final de la alimentación de Ti(OEt)₄, se agitó la suspensión durante 2 horas a 25 °C. En este momento, se recuperó el sólido precipitado por medio de filtración, se lavó con 50 ml de MeOH, tres veces con hexano y finalmente se secó a vacío. Se recuperó un sólido blanco esferoidal, con un tamaño medio de partícula de 16 micrómetros y una distribución estrecha de tamaño de partícula (Span 0,76).

20 El análisis elemental mostró que este producto contenía Mg, Ti, grupos MeO y C₂H₅O (determinado como ROH) en la proporción molar de Mg/Ti/MeO/C₂H₅O de 1/0,45/5,70/0,16.

25 Se usó el catalizador obtenido de este modo en la homopolimerización de etileno de acuerdo con el procedimiento (C). Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 4

30 Se introdujeron aproximadamente 10 g de componente catalítico del ejemplo 3 en un matraz de cuatro bocas equipado con agitador magnético, refrigerante de reflujo y termómetro, mantenido en una atmósfera de gas inerte y que contenía 250 ml de TiCl₄, termostatzado a -5 °C. Se elevó lentamente la temperatura hasta temperatura ambiente y posteriormente se elevó a 1,5 °C/min hasta 130 °C. A esta temperatura, se agitó magnéticamente la suspensión durante 1 hora. A continuación, se retiró el líquido y se añadió TiCl₄ nuevo (250 ml) a temperatura ambiente. Se elevó la temperatura a 130 °C y se agitó la suspensión a 130 °C durante 0,5 horas. Se filtró el sólido, se lavó dos veces con hexano y se secó a vacío. Se usó el catalizador obtenido de este modo en la homopolimerización de etileno de acuerdo con el procedimiento (B). Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 5

40 En un reactor de 0,5 litros, mantenido en condiciones inertes, se suspendieron 12,0 g de precursor catalítico del Ejemplo 3 en 300 ml de TiCl₄ enfriado a 0 °C. Bajo agitación, se elevó lentamente la temperatura hasta 40 °C y se añadieron 2,8 g de 9,9-bis-metoximetil-fluoreno. Se elevó la temperatura hasta 100 °C, y se agitó la mezcla de reacción a esta temperatura durante 2 horas. Después de eso, se detuvo la agitación magnética y se retiró el líquido por medio de filtración. Se añadieron 300 ml de TiCl₄ y se agitó la suspensión a 110 °C durante 30 minutos. Después de eso, se interrumpió la agitación magnética y se retiró el líquido por medio de filtración. Se añadieron 300 ml de TiCl₄ nuevo y se agitó la suspensión a 110 °C durante 30 minutos. Después de eso, se interrumpió la agitación y se retiró el líquido por medio de filtración. Se lavó el sólido 5 veces con hidrocarburo caliente y se secó a vacío. El sólido recuperado, mostró la siguiente composición: Mg 15 % en peso, Ti 6,7 % en peso, 9,9-bis-metoximetilfluoreno 7 % en peso. Se usó el catalizador obtenido de este modo en la homopolimerización de propileno de acuerdo con los procedimientos (I y II). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 6

55 Se obtuvo una disolución de Mg(OMe)₂ en metanol por medio de disolución cuidadosa de Mg metálico en un exceso de MeOH. Se concentró la disolución bajo agitación para precipitar polvo cristalino. El análisis elemental mostró que este producto contenía Mg y MeO (determinado como ROH) en la proporción molar de Mg/MeO de 1/2,82. Se hicieron reaccionar 12 g de sólido recuperado de este modo con TiCl₄ en presencia de un donante interno usando el mismo equipo y procedimientos que se describen en el Ejemplo 5.

60 El sólido recuperado, tras la titanación, mostró la siguiente composición: Mg 19,5 % en peso, Ti 2,4 % en peso, 9,9-bis-metoximetil-fluoreno 1,1 % en peso. Se usó el catalizador obtenido de este modo en la homopolimerización de propileno de acuerdo con los procedimientos (I). Los resultados se presentan en la Tabla 2.

ES 2 529 335 T3

Tabla 1 (Co)polimerización de etileno

Ejemplo	Procedimiento	Actividad kg/g	MIE g/10'	F/E	Densidad aparente g/cm ³	XS %	Tm °C	Densidad g/cm ³	C4 ⁻ % en peso
1	A	42,8	0,5	33,8	0,22				
2	COPO	7,7	0,17	25,6		5,9	121,6	0,9225	6,7
3	C	16	1,1	31,8	0,225				
4	B	28,3	0,7	24,7	0,26				

Tabla 2 polimerización de propileno

Ejemplo	Procedimiento	Actividad kg/g	MIL	XI %	Densidad aparente g/cm ³
5	I	120	18,8	89	0,37
	II	56,6	1,9	96	0,425
Comp. 6	I	6	-	-	-

REIVINDICACIONES

- 5 1. Precursores catalíticos sólidos que comprenden Mg, Ti, grupos OMe y OR que están en proporciones molares definidas mediante la fórmula $MgTi_n(OMe)_p(OR)_x$ en la que n es de 0,1 a 1, p es $\geq (2+4n)$, x es de 0 a 1 y R está seleccionado entre grupos hidrocarburo C2-C15.
2. Precursores catalíticos sólidos de acuerdo con la reivindicación 1 en los que n es de 0,2 a 0,8.
- 10 3. Precursores catalíticos sólidos de acuerdo con la reivindicación 1 en los que p es $> 2+4n$.
4. Precursores catalíticos sólidos de acuerdo con la reivindicación 1 en los que x es menor que 0,5.
- 15 5. Precursores catalíticos sólidos de acuerdo con la reivindicación 1, en los que R está seleccionado entre grupos alquilo C2-C10 lineales o ramificados.
- 20 6. Proceso para la preparación de precursores catalíticos sólidos de la reivindicación 1 que comprende disolver Mg metálico en un exceso de metanol, opcionalmente en presencia de un medio inerte, y posteriormente añadir un compuesto de fórmula $Ti(OR)_4$, en la que R tiene un significado que se proporciona en la reivindicación 1, de manera que tiene lugar la precipitación de dichos precursores.
- 25 7. Proceso para la preparación de los precursores catalíticos sólidos de la reivindicación 1, que comprende disolver un compuesto de Mg de fórmula $Mg(OR)_2$ en un exceso de metanol, opcionalmente en presencia de un medio inerte, y posteriormente añadir un compuesto de fórmula $Ti(OR)_4$, de manera que tenga lugar la precipitación de dichos precursores con la condición de que en ambas fórmulas R tenga el significado que se proporciona en la reivindicación 1.
8. Componentes catalíticos para la polimerización de olefinas obtenidos poniendo en contacto dichos precursores catalíticos de la reivindicación 1 con compuestos que tienen capacidad de halogenación.
- 30 9. Catalizador para la polimerización de alfa olefinas $CH_2=CHR$, en la que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, obtenido haciendo reaccionar los precursores catalíticos sólidos de la reivindicación 1 o los componentes catalíticos sólidos de la reivindicación 8 con compuestos de Al orgánicos y opcionalmente con un compuesto donante externo.
- 35 10. Proceso para la (co)polimerización de olefinas de fórmula $CH_2=CHR$ en la que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia del catalizador de la reivindicación 9.