

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 070**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2010 E 10751657 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2478018**

54 Título: **Aductos de dicloruro de magnesio-alcohol y componentes catalíticos obtenidos**

30 Prioridad:

15.09.2009 EP 09170271

18.09.2009 US 276979 P

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

07.04.2015

73 Titular/es:

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

Via Soperga, 14/A

20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

GUIDOTTI, SIMONA;

LIGUORI, DARIO;

MORINI, GIAMPIERO y

PATER, JOACHIM T.M.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 533 070 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aductos de dicloruro de magnesio-alcohol y componentes catalíticos obtenidos

5 La presente invención se refiere a aductos de dicloruro de magnesio/alcohol que contienen cantidades específicas de compuestos aromáticos dihidroxi. Los aductos de la presente invención son particularmente útiles como precursores de componentes catalíticos para la polimerización de olefinas que tienen estabilidad morfológica aumentada.

10 Los aductos de $MgCl_2 \cdot nEtOH$ y sus uso en la preparación de componentes catalíticos para la polimerización de olefinas son bien conocidos en la técnica.

15 Algunos componentes catalíticos para la polimerización de olefinas, obtenidos haciendo reaccionar aductos de $MgCl_2 \cdot nEtOH$ con compuestos de metal de transición halogenados, se describen, por ejemplo, en el documento USP 4.399.054. El aducto se prepara emulsionando el aducto fundido en un medio de dispersión inmiscible e inactivando la emulsión en un fluido de refrigeración para recoger el aducto en forma de partículas esféricas.

20 En el documento WO98/44009 se describen aductos de $MgCl_2 \cdot alcohol$ que tienen características mejoradas y se caracterizan por un espectro de difracción de rayos X particular, en el que, en el intervalo de ángulos de difracción 2θ entre 5° y 15° , las tres líneas de difracciones principales están presentes a ángulos de difracción 2θ de $8,8 \pm 0,2^\circ$, $9,4 \pm 0,2^\circ$ y $9,8 \pm 0,2^\circ$, siendo las líneas de difracción más intensas las únicas en $2\theta = 8,8 \pm 0,2^\circ$, siendo la intensidad de las otras dos líneas de difracción al menos 0,2 veces la intensidad de la línea de difracción más intensa. Dichos aductos pueden ser de fórmula $MgCl_2 \cdot mEtOH \cdot nH_2O$.

25 en la que m está entre 2,2 y 3,8, y n está entre 0,01 y 0,6. Estos aductos se obtienen mediante métodos de preparación específicos que implican la reacción entre $MgCl_2$ y alcohol en condiciones específicas, tales como tiempos de reacción largos, ausencia de disolventes inertes o uso de alcohol vaporizado. En todos los casos, para producir unos componentes catalíticos, un compuesto de metal de transición debe estar fijado en el soporte. Esto se obtiene poniendo en contacto soportes con grandes cantidades de compuestos de titanio, en particular $TiCl_4$, que provocan la retirada del alcohol y el soporte de átomos de Ti.

30 Los catalizadores así obtenidos muestran actividades muy altas pero su estabilidad morfológica no es siempre satisfactoria porque, en condiciones de polimerización, esto da lugar a una cantidad no insignificante de partículas poliméricas rotas que contribuyen a generar las partículas poliméricas finas que afectan negativamente el funcionamiento de la planta de polimerización. Como resultado, también la densidad en bruto del polímero disminuye, lo que contribuye a la disminución de la productividad de la planta. El documento WO 04/085495 describe aductos como soportes basados en alcohol de cloruro de magnesio que tienen la fórmula $MgCl_2 \cdot (EtOH)_m (ROH)_n$, en la que ROH es un alcohol distinto de etanol, n y m son índices, mayores que 0, que satisfacen la ecuación $n + m \geq 0,7$ y $0,05 \leq n / (n+m) \leq 0,95$ y con la condición de que cuando R es metilo y $(n+m)$ está en el intervalo de 0,7 a 1, el valor de $n / (n+m)$ varía de 0,05 a 0,45.

40 Entre los alcoholes especificados, únicamente se mencionan aquellos que tienen un grupo hidroxilo, se prefiere metanol. El documento describe claramente que el catalizador obtenido a partir de los soportes de alcohol mixtos muestra una actividad de polimerización aumentada pero no proporciona evidencia o sugerencia de ningún efecto sobre la estabilidad morfológica.

45 El documento WO 05/063832 describe aductos que comprenden $MgCl_2$, etanol y una base de Lewis (LB) distinta de agua, estando presentes dichos compuestos en proporciones molares definidas por la siguiente fórmula $MgCl_2 \cdot (EtOH)_n (LB)_p$, en la que n es de 2 a 6 y p tiene valores que satisfacen la siguiente ecuación $p / (n+p) \leq 0,1$.

50 Preferentemente, la base de Lewis se selecciona entre éteres, ésteres, y compuestos de fórmula RX_m , en la que R es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es un grupo $-NH_2$, un $-NHR$ u $-OH$ y m es 1 o superior. No se mencionan compuestos polihidroxilo que tienen una estructura cíclica.

55 El documento sugiere el uso de las bases de Lewis para obtener una actividad de polimerización aumentada, pero no enseña ningún efecto sobre la estabilidad morfológica.

Ahora, el solicitante ha descubierto sorprendentemente que aductos basados en cloruro de magnesio que tienen un intervalo específico de contenido de alcohol y que contienen una cantidad específica de compuestos cíclicos polihidroxilo aromáticos o alifáticos son capaces de generar componentes catalíticos con una alta actividad de polimerización y estabilidad morfológica mejorada.

60 La presente invención por tanto se refiere a aductos sólidos que comprenden un $MgCl_2$, etanol y un compuesto polihidroxilo (A), estando presentes dichos compuestos en proporciones molares definidas por la siguiente fórmula $MgCl_2 \cdot (EtOH)_n (A)_p$, en la que n es de 0,1 a 6, p varía de 0,001 a 0,5 y A es un compuesto seleccionado entre estructuras de hidrocarburo cíclicas que están sustituidas con al menos dos grupos hidroxilo.

65

Preferentemente, el compuesto (A) se selecciona entre un compuesto polihidroxi seleccionado entre estructuras cíclicas condensadas que están formadas por al menos un anillo aromático y que están sustituidas con al menos dos grupos hidroxilo. Además del anillo aromático, el compuesto A puede incluir anillos saturados condensados con los aromáticos. En este caso, preferentemente el compuesto A se selecciona aquellos en los que los grupos hidroxilo están posicionados en un anillo aromático de la estructura condensada di o policíclica. Aún más preferentemente, el compuesto A comprende únicamente estructuras aromáticas di o policíclicas. Aún más preferentemente, este es un derivado de dihidroxilo naftaleno. Constituye un aspecto preferido de la invención el uso de un compuesto A seleccionado entre dichas estructuras cíclicas condensadas, en las que los grupos hidroxilo están posicionados de tal manera que la estructura no tiene capacidad quelante. Preferentemente, dichos grupos hidroxilo no son adyacentes entre sí.

Además de los grupos hidroxilo, las estructuras cíclicas mencionadas, y en particular las estructuras cíclicas condensadas, también pueden estar sustituidas con grupos R¹, en los que R¹ es un grupo hidrocarburo C1-C20 que contiene opcionalmente un heteroátomo.

Para el propósito de la invención, un heteroátomo significa cualquier átomo distinto de carbono e hidrógeno. Además, el compuesto (A) mencionado puede tener más de dos grupos hidroxilo. En este caso, al menos dos grupos hidroxilo están posicionados en el anillo aromático.

Son estructuras preferidas, di o polihidroxinaftaleno, di o polihidroxifluoreno, di o polihidroxiindeno. Son compuestos preferidos específicos, son compuestos 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,6-dihidroxinaftaleno, 1,7-dihidroxinaftaleno, 2,6-dihidroxinaftaleno y 2,7-dihidroxinaftaleno.

Preferentemente, el número de moles del alcohol por mol de MgCl₂ varía de 0,8 a 4 y más preferentemente de 1 a 3,5. Se prefiere específicamente la proporción molar de EtOH/Mg de 1,5 a 3.

Preferentemente, el compuesto polihidroxi (A) está presente en cantidades tales, que p varía de 0,0015 a 0,5, más preferentemente de 0,005 a 0,5, y específicamente de 0,005 a 0,2.

El aducto de la presente invención puede prepararse de acuerdo con diferentes técnicas. Un método preferido comprende poner en contacto la cantidad adecuada de cloruro de magnesio, compuesto polihidroxi (A) y alcohol, calentando el sistema hasta que se forme un aducto fundido y después enfriar rápidamente el sistema para solidificar las partículas, preferentemente en forma esférica.

El contacto entre cloruro de magnesio, compuesto de metal de transición y alcohol puede suceder en presencia o en ausencia de un líquido inerte inmiscible con, y químicamente inerte a, el aducto fundido. Si el líquido inerte está presente, se prefiere que la cantidad deseada de alcohol se añada en fase de vapor. Esto aseguraría una mejor homogeneidad del aducto formado. El líquido en el que se dispersa el aducto puede ser cualquier líquido inmiscible con, y químicamente inerte a, el aducto fundido. Por ejemplo, pueden usarse hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, así como aceites de silicona. Son particularmente preferidos, hidrocarburos alifáticos, tales como aceite de vaselina. Después de las partículas de MgCl₂, el alcohol y el compuesto polihidroxi (A) estén dispersos en la fase líquida, la mezcla se calienta a la temperatura a la que el aducto alcanza su estado fundido. Esta temperatura depende de la composición del aducto y varía generalmente de 100 a 150 °C. Como se ha mencionado anteriormente, la temperatura se mantiene a valores tales, que el aducto se funda completamente. Preferentemente, pero no necesariamente, el aducto se mantiene en el estado fundido en condiciones de agitación, durante un periodo igual o superior a 10 horas, preferentemente de 10 a 150 horas, más preferentemente de 20 a 100 horas.

Para obtener partículas discretas sólidas del aducto con una morfología esférica adecuada, es posible actuar de diferentes maneras. Una de las posibilidades preferidas es la emulsificación del aducto en un medio líquido que sea inmiscible con, y químicamente inerte para el, seguido de la inactivación realizada poniendo en contacto la emulsión con un líquido de refrigeración inerte, obtenido de esta forma la solidificación de las partículas del aducto en forma esférica.

Otro método preferido para obtener la solidificación del aducto consiste en adoptar la técnica de enfriamiento por aspersión. Cuando se sigue esta opción, se prefiere que en la primera etapa el cloruro de magnesio, el compuesto inorgánico y el alcohol estén en contacto entre sí, en ausencia de un dispersante líquido inerte. Después de que se haya fundido, el aducto se pulveriza, a través del uso de los dispositivos adecuados que están disponibles en el mercado, en un entorno que tiene una temperatura suficientemente baja como para provocar la solidificación rápida de las partículas. En un aspecto preferido, el aducto se pulveriza en un entorno líquido frío y más preferentemente en un hidrocarburo líquido frío.

Otro método utilizable comprende poner en contacto un alcohol ROH con un aducto de MgCl₂-etanol sólido ya preformado. El contacto entre las cantidades deseadas de aducto de MgCl₂-etanol y el alcohol ROH puede realizarse en un medio de hidrocarburo líquido en condiciones de agitación. También es posible añadir el alcohol ROH en una fase de vapor, y en particular, en un reactor de bucle como se describe en el documento WO98/44009. Sería

particularmente preferidos usar un aducto de $MgCl_2$ -etanol en el que la parte del etanol se ha retirado por desalcoholización física (por ejemplo en una corriente de nitrógeno caliente) o química.

5 Por medio de estos métodos y en particular del método que comprende la emulsificación, es posible obtener partículas de aducto en forma esférica o esferoidea. Tales partículas esféricas tienen una proporción entre el diámetro máximo y mínimo inferior a 1,5 y preferentemente, inferior a 1,3. El aducto de la invención puede obtenerse en un amplio intervalo de tamaños de partícula medios (P50), en concreto que varías de 1 a 200 μm , preferentemente de 1 a 150 μm , más preferentemente de 5 a 100 μm y especialmente de 10 a 80 micrómetros.

10 Se ha descubierto que es particularmente adecuado tener un índice p que varíe de 0,02 a 0,2 cuando el tamaño de partícula medio sea igual o superior a 150 μm .

15 Se ha descubierto que independientemente del tamaño de partícula medio, los aductos de la invención pueden mostrar una distribución de tamaño de partícula (DTM) reducida con respecto a los aductos en los que el compuesto de polihidroxi (A) está ausente. La amplitud de la DTM puede calcularse de acuerdo con la fórmula $\frac{P_{90} - P_{10}}{P_{50}}$ en la

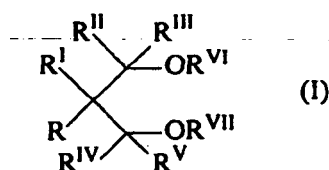
que P90 es el valor del diámetro de manera que el 90 % de las partículas totales tengan un diámetro inferior a dicho valor; P10 es el valor del diámetro de manera que el 10 % de las partículas totales tengan un diámetro a dicho valor y P50 es del diámetro de manera que el 50 % de las partículas totales tengan un diámetro inferior a dicho valor. Se ha descubierto que los aductos de la invención pueden mostrar un DTM inferior a 1, preferentemente en el intervalo 0,5 - 0,95. Preferentemente, los aductos obtenidos de acuerdo con el método general se caracterizan adicionalmente por un perfil DSC en el que el pico de temperatura de fusión más alto (T_m) es superior a 95 °C, preferentemente superior a 100 °C y más preferentemente en el intervalo de 105 - 125 y tiene una entalpía de fusión asociada (AH) inferior a 103 J/g, preferentemente en el intervalo de 70 - 100 J/g.

25 El aducto de la invención también puede contener algo de agua, preferentemente en una cantidad inferior al 3 %p. La cantidad de agua puede controlarse poniendo atención particular en el contenido de agua de los reactivos. Tanto $MgCl_2$, como alcoholes tales como EtOH son, de hecho, altamente higroscópicos y tienden a incorporar agua en sus estructuras. Como resultado, si el contenido de agua del reactivo es relativamente alto, los aductos de $MgCl_2$ -EtOH finales pueden contener un contenido de agua demasiado alto incluso si no se ha añadido agua como un componente separado. Los medios para controlar o disminuir el contenido de agua en sólidos o fluidos son bien conocidos en la técnica. El contenido de agua en $MgCl_2$ puede disminuirse, por ejemplo, secándolo en un horno a altas temperaturas o haciéndolo reaccionar con un compuesto que sea reactivo con respecto al agua. Como ejemplo, puede usarse una corriente de HCl para retirar agua del $MgCl_2$. Puede retirarse agua de los fluidos por diversas técnicas, tales como destilación o permitiendo que los fluidos se pongan en contacto con sustancias capaces de sustraer agua, tales como tamices moleculares. Una vez que se han tomado estas precauciones, la reacción entre el cloruro de magnesio, el etanol y los compuestos inorgánicos para producir los aductos de la invención puede realizarse de acuerdo con los métodos indicados anteriormente.

40 Los aductos de la invención se convierten en componentes catalíticos para la polimerización de olefinas haciéndolos reaccionar con un compuesto de metal de transición de uno de los grupos IV a VI de la Tabla Periódica de los Elementos.

45 Entre los compuestos de metal de transición son particularmente preferidos compuestos de titanio de fórmula $Ti(OR)_zX_{y-z}$, en la que z está comprendido entre 0 e y; y es la valencia del titanio; X es halógeno y R es un radical alquilo que tiene 1 - 8 átomos de carbono o un grupo COR. Entre ellos, se prefieren particularmente compuestos de titanio que tengan al menos un enlace Ti-halógeno, tales como tetrahaluros de titanio o halogenalcoholatos. Son compuestos de titanio específicos preferidos $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$. Preferentemente, la reacción se realiza suspendiendo el aducto en $TiCl_4$ frío (generalmente 0 °C); después, la mezcla así obtenida se calienta hasta 80 - 130 °C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5 - 2 horas. Después de esto, el exceso de $TiCl_4$ se retira y el componente sólido se recupera. El tratamiento con $TiCl_4$ puede realizarse una o más veces.

55 La reacción entre el compuesto de metal de transición y el aducto también puede realizarse en presencia de un compuesto donador de electrones (donador interno), en particular cuando debe realizarse la preparación de un catalizador estereoespecífico para la polimerización de olefinas. Dicho compuesto donador de electrones puede seleccionarse entre ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas. En particular, se prefieren los alquil y aril ésteres de ácidos mono o policarboxílicos, tales como, por ejemplo, ésteres de ácido benzoico, ftálico, malónico y succínico. Son ejemplos específicos de tales ésteres, n-butilftalato, di-isobutilftalato, di-n-octilftalato, 2,2-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,2-diciclohexil-succinato de dietilo, etil-benzoato y p-etoxi etil-benzoato. Además, puede ser ventajoso usar también los 1,3 diéteres de la fórmula:



en la que R, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV} y R^V, iguales o diferentes entre sí, son radicales de hidrógeno o hidrocarburo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, y R^{VI} y R^{VII}, iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado de R-R^V excepto porque no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos R-R^{VII} pueden unirse para formar un ciclo. Los 1,3-diéteres en los que R^{VI} y R^{VII} se seleccionan entre radicales de alquilo C₁-C₄ son particularmente preferidos.

El compuesto donador de electrones está presente generalmente en una proporción molar con respecto al magnesio comprendido entre 1:4 y 1:20.

Preferentemente, las partículas de los componentes catalíticos sólidos tienen sustancialmente el mismo tamaño y morfología que los aductos de la invención comprendidos generalmente entre 5 y 150 µm.

Antes de la reacción con el compuesto de metal de transición, los aductos de la presente invención también pueden someterse a tratamiento de desalcoholización dirigido a disminuir el contenido de alcohol y a aumentar la porosidad del aducto en sí mismo. La desalcoholización puede realizarse de acuerdo con metodologías conocidas, tales como las descritas en el documento EP-A-395083. Dependiendo de la extensión del tratamiento de desalcoholización, pueden obtenerse aductos parcialmente desalcoholizados que tengan un contenido de alcohol que varía generalmente de 0,1 a 2,6 moles de alcohol por mol de MgCl₂. Después del tratamiento de desalcoholización, los aductos se hacen reaccionar con el compuesto de metal de transición, de acuerdo con las técnicas descritas anteriormente, para obtener los componentes catalíticos sólidos.

Los componentes catalíticos sólidos de acuerdo con la presente invención muestran un área superficial (según el método B.E.T.) generalmente entre 10 y 500 m²/g y preferentemente entre 20 y 350 m²/g, y una porosidad total (según el método B.E.T.) mayor a 0,15 cm³/g, preferentemente entre 0,2 y 0,6 cm³/g.

La cantidad del compuesto de titanio en el componente catalítico total varía de 0,1 a 10 %p, preferentemente de 0,5 a 5%p.

Los componentes catalíticos de la invención forman catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas CH₂=CHR, en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1 - 12 átomos de carbono, mediante reacción con compuestos Al-alquilo. El compuesto alquilo-Al puede ser de la fórmula AlR_{3-q}X_q anterior, en la que R es un radical hidrocarburo alquilo C₁-C₁₅, X es halógeno, preferentemente cloro, y q es un número 0 ≤ q < 3. El compuesto Al-alquilo se selecciona preferente entre los compuestos de trialquil aluminio, tales como, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, tales como AlEt₂Cl y Al₂Et₃Cl₃, opcionalmente en una mezcla con dichos compuestos de trialquil aluminio.

La proporción Al/Ti es mayor que 1 y está comprendida generalmente entre 20 y 800.

En el sistema de polimerización, es posible usar un compuesto donador de electrones (donador externo), que puede ser igual o diferente del compuesto que puede usarse como donador interno descrito anteriormente. En caso de que el donador interno sea un éster de un ácido policarboxílico, en particular un ftalato, el donador externo se selecciona preferentemente entre los compuestos de silano que contienen al menos una unión Si-OR, que tienen la fórmula R_a¹R_b²Si(OR³)_c, en la que a y b son número enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3, y la suma de (a + b + c) es 4; R¹, R², y R³, son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono. Se prefieren particularmente los compuestos de silicio en los que a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R¹ y R² se selecciona entre alquilo ramificado, cicloalquilo o grupos arilo con 3-10 átomos de carbono y R³ es un grupo alquilo C₁-C₁₀, en particular metilo. Son ejemplos de tales compuestos de silicio preferidos metilciclohexildimetoxisilano difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano. Además, también se prefieren los compuestos de silicio en los que a es 0, c es 3, R² es un grupo cicloalquilo o alquilo ramificado y R³ es metilo. Son ejemplos de tales compuestos de silicio preferidos, ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y t-hexiltrimetoxisilano.

También pueden usarse como donadores externos los éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano, y los 1,3 diéteres que tienen la fórmula descrita anteriormente.

Como se ha indicado anteriormente, el componente catalítico y los sistemas catalíticos obtenidos a partir de los aductos de la invención están dotados de una estabilidad morfológica mejorada que permite producir polímeros, en particular, polímeros de propileno, con un porcentaje reducido de partículas rotas y posiblemente densidad aparente superior asociada. Por consiguiente, los sistemas catalíticos encuentran aplicaciones en los procesos para la

(co)polimerización de olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ en la que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene 1-12 átomos de carbono.

El catalizador de la invención puede usarse en cualquiera de los procesos de polimerización de olefina conocidos en la técnica. Estos pueden usarse, por ejemplo, en polimerización de suspensión usando como diluyente un disolvente de hidrocarburo inerte o polimerización en masa usando el monómero líquido (por ejemplo, propileno) como medio de reacción. Además, estos también pueden usarse en el proceso de polimerización realizado en fase de gas. El proceso de fase de gas puede realizarse en un reactor de lecho fijo, fluidizado o agitado, o en un reactor de fase de gas que comprende dos zonas de polimerización interconectadas, una de las cuales trabaja en condiciones de fluidización rápidas y la otra en la que el polímero fluye por acción de la gravedad.

La polimerización se realiza generalmente a una temperatura de 20 a 120 °C, preferentemente de 40 a 80 °C. Cuando la polimerización se realiza en fase de gas, la presión de funcionamiento está generalmente entre 0,1 y 10 MPa, preferentemente entre 1 y 5 MPa. En la polimerización en masa, la presión de funcionamiento está generalmente entre 1 y 6 MPa, preferentemente entre 1,5 y 4 MPa.

Los catalizadores de la invención son muy útiles para preparar una amplia variedad de productos poliolefinicos. Son ejemplos específicos de los polímeros olefinicos que pueden prepararse: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad superior a 0,940 g/cc), comprendiendo polímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen de 3-12 átomos de carbono; polietilenos de baja densidad lineal (LLDPE, que tienen una densidad inferior a 0,920 g/cc, a 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 obtenidas a partir del etileno superior al 80 %; polipropilenos isocráticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas que tienen un contenido de unidades obtenidas a partir de propileno superior al 85 % en peso; copolímeros de propileno y 1-buteno que tienen un contenido de unidades obtenidas a partir 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 u otras alfa-olefinas. En particular, se ha reconocido que los componentes catalíticos obtenidos a partir de dichos aductos generan durante la polimerización un contenido muy reducido de partículas de polímero rotas en comparación con el catalizador obtenido a partir de aductos que no contienen el compuesto sólido inorgánico. Este contenido reducido de partículas de polímero rotas facilitan mucho la producción de las plantas de polimerización evitando la formación de polvos finos.

Los siguientes ejemplos de dan a modo de ilustración adicional, sin limitar de ninguna forma la invención en sí misma.

CARACTERIZACIÓN

Las propiedades indicadas más adelante se han determinado de acuerdo con los siguiente métodos:

Fracción soluble en xileno. (XS) la solubilidad en xileno a 25 °C se determinó de acuerdo con el siguiente método: Se pusieron aproximadamente 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo provisto de un refrigerador y un condensador de reflujo y mantenido en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 135 °C y se mantuvo con agitación durante 60 minutos. La solución final se dejó enfriar a 25 °C en agitación continua, y después se filtró. Después, el filtrado se evaporó en un flujo de nitrógeno a 140 °C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales.

Tamaño de partícula medio del aducto y catalizadores

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

Tamaño de partícula promedio de los polímeros

Determinado mediante el uso de un agitador de tamices de ensayo Tyler, RX-29, Modelo B, disponible de Combustion Engineering Endecott, provisto de un conjunto de seis tamices, de acuerdo la normativa ASTM E-11-87, de número 5, 7, 10, 18, 35, y 200, respectivamente.

Determinación de roturas

La determinación del porcentaje de partículas rotas se realizó en una muestra representativa de todo el polímero, mediante separación manual de las partículas rotas, de aquellas esféricas, dando la expresión de porcentaje (peso) de la fracción de polímero rota. Por "rotas" hacemos referencia a aquellas partículas que tienen un aspecto de forma semiesférica, escamas, etc., caracterizadas por ángulos de borde afilado, cáscaras, fragmentos. La presencia de partículas no esféricas, no atribuidas a una rotura clara de las partículas esféricas si no resultantes de partículas de catalizador no esféricas, no se computó como rotura.

Una porción representativa de la muestra (4÷7 g) se vertió en una bandeja, en una sola capa. La bandeja se inclinó gradualmente para formar un plano en pendiente para promover el flujo y la separación de las partículas esféricas de las partículas rotas. El porcentaje de partículas rotas se calculó, y se indicó en las tablas posteriores.

5 Ensayo de polimerización de propileno

Un autoclave de acero de 4 litros, equipado con un agitador, un indicador de presión, un termómetro, un sistema de suministro de catalizador, líneas de suministro de monómero y una camisa de regulación de temperatura, se purgó con un flujo de nitrógeno a 70 °C durante una hora. Después, se cargó, a 30 °C en un flujo de propileno, con 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt₃, 0,076 g de dicitlopentildimetoxisilano y 0,005÷0,010 g de componente catalítico sólido. El autoclave se cerró; posteriormente se añadieron 2,0 N1 de hidrógeno. Después, en agitación, se suministraron 12 Kg de propileno. La temperatura se elevó a 70 °C en cinco minutos y la polimerización se realizó a esta temperatura durante dos horas. Al final de la polimerización, el polipropileno sin reaccionar se retiró; el polímero se recuperó y se secó a 70 °C al vacío durante tres horas.

15

Determinación del compuesto de polihidroxi A

La determinación del compuesto A en los aductos sólidos se realizó usando una técnica de RMN convencional.

20 Se obtuvieron espectros de RMN ¹H de los aductos sólidos usando un espectrómetro Bruker AV200, funcionando en el modo de transformada de Fourier a temperatura ambiente a 200,13 MHz. Como disolvente de RMN se usó acetona-d₆. El pico residual de acetona-d₆ aparece como un quinteto, está centrado a 2,05 ppm y se usó como referencia para espectros de RMN ¹H. Los desplazamientos químicos se indican en ppm en relación a tetrametilsilano.

25 Todas las operaciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno usando técnicas de línea de Schenk convencionales. Las muestras, 20÷100 mg de aductos sólidos, se prepararon pesando analíticamente en un tubo de RMN de 5 mm, añadiendo 0,5 ÷ 0,6 ml de acetona-d₆ como disolvente y una cantidad definida de un patrón interno adecuado (por ejemplo, hexametilbenceno). La cantidad de compuesto A presente en el aducto sólido se determinó por la proporción molar entre el patrón interno añadido y el compuesto A. La proporción molar se calculó a partir de el pico de intensidad 1 H normalizada de la porción aromática del compuesto A (en el intervalo 6,5 ÷ 8,5 ppm) y la intensidad del pico característico del patrón interno añadido (por ejemplo, aprox. 2,15 ppm para hexametilbenceno).

30

Como contraste, se hizo el mismo cálculo para el pico de -CH₂- del grupo etoxílico relacionado con etanol de aducto sólido frente al pico del patrón interno. La cantidad de grupo etoxílico encontrada resultó estar de acuerdo con la cantidad encontrada por el análisis de cromatografía de gases clásico.

35

Ejemplos

EJEMPLOS 1-9 y Comparativo 1

40

Preparación del Aducto Sólido

En un reactor encamisado de 0,4 litros, equipado con un agitador mecánico, un refrigerador, un termómetro y dos deflectores se suministraron 5,2 g de cloruro de magnesio, 0,13 g de 1,5-dihidroxinaftaleno y 75 ml de aceite mineral OB/22-AT a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Después, se introdujeron lentamente 29,8 ml de etanol anhidro con agitación, observando un aumento de temperatura hasta aprox. 50 °C. Cuando la adición de etanol se completó, la temperatura se elevó a 125 °C y se mantuvo a este valor durante 2 horas. Durante esta etapa, la agitación se mantuvo a aproximadamente 1200 rpm para tener las condiciones de intercambio de masas óptimas, sin pérdida de etanol. Después de la maduración de la masa fundida, se añadieron 175 ml más de aceite mineral OB/22-AT a 125 °C. Posteriormente, a esta temperatura, la emulsión se agitó a aproximadamente a 1800 rpm durante 30 minutos; después se transfirió a un inactivador/cristalizador de 2,0 litros, equipado con un termómetro y un agitador mecánico, y que contenía 1270 ml de hexano a aprox. 0 °C, que se mantuvo en agitación durante la adición. La temperatura final resultante del mezclado de emulsión de aceite/masa fundida y el hexano no excedió 20 °C. Al final de la transferencia, la mezcla se mantuvo durante 2 h a 15 °C y durante 2 h a 20 °C en agitación. Después de reposar durante una noche a temperatura ambiente, la mezcla se sometió a agitación adicional durante 6 h a 25 °C; después, las partículas sólidas del aducto recuperado se lavaron tres veces con hexano a temperatura ambiente para retirar el aceite mineral residual (hexano/aducto sólido aprox. 10/1 v./p.). Después, la suspensión de hexano se transfirió a un matraz de fondo redondo para secado al vacío (150 mmHg/243 h) evitando el sobrecalentamiento del aducto sólido próximo a las paredes del matraz. La suspensión se movió cuidadosamente hasta que el soporte esférico fluyó libremente. El aducto de sólido se analizó y los resultados se indican en la Tabla 1.

50

55

60

Preparación del componente catalítico sólido

En un matraz de fondo redondo de 0,5 litros, equipado con un agitador mecánico, un refrigerador y un termómetro, se introdujeron 305 ml de TiCl₄ a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar a 0 °C, con

65

agitación, se añadieron 9,1 g de un aducto sólido que comprendía $MgCl_2$, etanol y el compuesto de polihidroxi (A). Después, la temperatura se elevó de 0 °C hasta 40 °C a una velocidad de 0,4 °C/min. Cuando se alcanzó la temperatura de 40 °C, se introdujo diisobutilftalato (DIBP) como donador interno en la cantidad específica con el objetivo de tener una proporción molar de Mg/donador de 8. Al final de la adición, la temperatura se elevó a 100 °C a una velocidad de 0,8 °C/min y se mantuvo fija a este valor durante 120 minutos. A continuación, se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se vació mediante sifón, manteniendo la temperatura a 100 °C. Después de haber retirado el sobrenadante, se añadieron 305 ml más de $TiCl_4$. Después, la mezcla se calentó a 120 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Una vez más, la agitación se interrumpió; el líquido sobrenadante se vació mediante sifón y se separó del sólido asentado manteniendo la temperatura a 120 °C. Se añadió una tercera alícuota (305 ml) de $TiCl_4$ y la mezcla de reacción se mantuvo a 120 °C durante 30 minutos. Finalmente, se retiró $TiCl_4$; el sólido se lavó seis veces con hexano anhidro, después se secó al vacío y se analizó. La composición de catalizador final se indica en la Tabla 1. El catalizador se usó en la polimerización de propileno de acuerdo con el procedimiento general. Los resultados también se indican en la Tabla 1.

15 EJEMPLOS 10-12 y Comparativo 2

Desalcoholización del Aducto Sólido

En un matraz de fondo redondo de 500 ml se introdujeron a temperatura ambiente, en una atmósfera de nitrógeno, 15,4 g de un aducto esférico producido en los Ejemplos anteriores. El aducto de partida usado para la desalcoholización se indica en la Tabla 2. La disminución del contenido de etanol de soporte (desalcoholización) se realizó en circunstancias estáticas, en las siguientes condiciones operativas: 35 °C/0,5 h, 40 °C/2 h, 45 °C/2 h, 50 °C/3 h al vacío (entre 0,5 y 5 mmHg). El grado de desalcoholización se comprobó pesando frecuentemente la muestra. El aducto de sólido final se analizó y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Preparación del componente catalítico sólido

Los aductos sólidos descritos en los ejemplos 10-12 y en el Ejemplo comparativo 2 se convirtieron en componentes catalíticos sólidos siguiendo el mismo procedimiento indicado anteriormente, los aductos sólidos de los ejemplos 1-9 y en el ejemplo comparativo 1. Las composiciones de catalizador finales se indican en la Tabla 2. Los catalizadores se usaron en la polimerización de propileno de acuerdo con el procedimiento general. Los resultados también se indican en la Tabla 2.

Ejemplo 13

Un aducto sólido se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito para el Ejemplo 1, usando 1,6-dihidroxi-naftaleno como compuesto polihidroxi cíclico en lugar de 1,5-dihidroxi-naftaleno. Posteriormente, el aducto sólido obtenido se desalcoholizó usando el procedimiento descrito para el Ejemplo 10. La composición relativa y los datos de morfología se indican en la Tabla 2. El catalizador se usó en la polimerización de propileno de acuerdo con el procedimiento general. Los resultados también se indican en la Tabla 2.

Ejemplo 14

Un aducto sólido se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito para el Ejemplo 1, usando 2,7-dihidroxi-naftaleno como compuesto polihidroxi cíclico en lugar de 1,5-dihidroxi-naftaleno. Posteriormente, el aducto sólido obtenido se desalcoholizó usando el procedimiento descrito para el Ejemplo 10. La composición relativa y los datos de morfología se indican en la Tabla 2. El catalizador se usó en la polimerización de propileno de acuerdo con el procedimiento general. Los resultados también se indican en la Tabla 2.

TABLA 1

Aducto Sólido						
Preparación			Caracterización			
Ejemplo	A	A/Mg	A/Mg (RMN)	EtOH/Mg	P50	Extensión
n°	Tipo	%mol	(m.r.)	(m.r.)	µm	
Comp. 1	—	0	0	3,0	171	1,1
1	1,5-DHN	0,5	0,001	3,0	107	0,9
2	1,5-DHN	1,0	0,002	3,1	111	0,9
3	1,5-DHN	1,0	0,007	2,9	173	0,7
4	1,5-DHN	1,5	0,010	3,0	109	0,8
5	1,5-DHN	1,5	0,012	3,2	111	0,8
6	1,5-DHN	2,0	0,014	3,3	125	0,8
7	1,5-DHN	3,0	0,016	2,8	94	1,1
8	1,5-DHN	5,0	0,037	2,9	183	0,7
9	1,7-DHN	1,5	0,007	2,9	192	0,7

n.d. = no determinado

TABLA 1 continuación

Ejemplo n°	Componente Catalizador Sólido					Polimerización		
	Mg %p	Ti %p	DIBP %p	P50 µm	Extensión	Rendimiento Kg/g	XI %p	% roturas
Comp. 1	18,4	3,1	12,9	128	0,9	89	97,9	94
1	18,9	3,1	9,9	90	0,8	88	97,6	13
2	19,0	3,0	10,0	86	0,9	89	98,0	32
3	18,8	3,0	11,0	150	0,7	90	97,7	71
4	18,9	3,1	9,0	91	0,7	89	97,9	14
5	19,0	3,0	9,4	84	0,9	92	98,0	24
6	19,1	2,9	10,5	90	1,0	86	98,3	21
7	18,8	3,0	9,5	79	0,9	91	98,2	37
8	18,9	3,0	9,0	151	0,7	80	97,7	36
9	18,8	3,1	10,4	156	0,9	90	98,0	63

5

TABLA 2

Aducto Sólido						
Preparación			Caracterización			
Ejemplo n°	Aducto de Ejemplo n°	A Tipo	A/Mg %mol	A/Mg (RMN) (m.r.)	EtOH / Mg (m.r.)	P50 µm
Comp. 2	Comp. 1	-	0	0	2,0	188
10	2	1,5-DHN	1,0	0,003	2,4	159
11	4	1,5-DHN	1,5	0,010	2,4	102
12	5	1,5-DHN	1,5	0,012	1,9	118
13	-	1,6-DHN	1,5	0,007	2,1	173
14	-	2,7-DHN	1,5	0,007	1,6	184

n.d. = no determinado

TABLA 2 continuación

Ej. n°	Componente Catalizador Sólido					Polimerización			
	Extensión	Mg %p	Ti %p	DIBP %p	P50 µm	Extensió n	Rendimi ento Kg/g	XI %p	% roturas
Comp. 2	1,0	18,6	2,5	10,0	135	1,2	57	98,1	78
10	0,7	19,7	2,7	7,8	140	0,6	79	97,9	10
11	0,8	18,9	3,0	9,3	93	0,7	86	98,0	9
12	0,8	19,6	2,5	8,0	108	0,7	63	98,1	23
13	0,9	19,4	2,7	9,3	185	0,8	63	98,4	23
14	0,9	19,2	2,6	9,4	167	1,0	50	98,0	29

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aductos sólidos que comprenden un $MgCl_2$, etanol y un compuesto polihidroxi (A), estando presentes dichos compuestos en proporciones molares definidas por la siguiente fórmula $MgCl_2 \cdot (EtOH)_n(A)_p$, en la que n es de 0,1 a 6, p varía de 0,001 a 0,5 y A es un compuesto seleccionado entre estructuras de hidrocarburo cíclicas que están sustituidas con al menos dos grupos hidroxilo.
- 10 2. Los aductos sólidos de acuerdo con la reivindicación 1, en los que A es un polihidroxi seleccionado entre estructuras cíclicas condensadas que están formadas por al menos un anillo aromático y que están sustituidas con al menos dos grupos hidroxilo.
- 15 3. Los aductos sólidos de acuerdo con la reivindicación 2, en los que el compuesto A consiste en estructuras aromáticas di o policíclicas.
- 20 4. Los aductos sólidos de acuerdo con la reivindicación 2, en los que el A es un derivado de dihidroxi haftaleno.
5. Los aductos sólidos de acuerdo con la reivindicación 2, en los que el compuesto A se selecciona entre las estructuras cíclicas condensadas mencionadas, en las que los grupos hidroxilo están posicionados de tal manera que la estructura no tiene capacidad quelante.
- 25 6. Los aductos sólidos de acuerdo con la reivindicación 2, en los que el compuesto A se selecciona entre di o polihidroxinaftalenos, di o polihidroxifluorenos, di o polihidroxindenos.
7. Los aductos sólidos de acuerdo con la reivindicación 1, en los que el compuesto A se selecciona entre el grupo que consiste en 1,5-dihidroxinaftaleno, 1,6-dihidroxinaftaleno, 1,7-dihidroxinaftaleno, 2,6-dihidroxinaftaleno y 2,7-dihidroxinaftaleno, 2,3-dihidroxinaftaleno.
- 30 8. Los aductos sólidos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en los que la proporción molar EtOH/Mg es de 1,5 a 3.
- 35 9. Los aductos sólidos de acuerdo con la reivindicación 1, en los que el compuesto polihidroxi (A) está presente en cantidades, de manera que p varía de 0,0015 a 0,5.
10. Los aductos sólidos de acuerdo con la reivindicación 1, en los que cuando el tamaño de partícula medio es igual o superior a 150 μm , el índice p varía de 0,02 a 0,2.
- 40 11. Componentes catalíticos para la polimerización de olefinas obtenidas haciendo reaccionar los aductos sólidos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores con un compuesto de metal de transición de uno de los grupos IV a VI de la Tabla Periódica de los Elementos.
- 45 12. Los componentes catalíticos de acuerdo con la reivindicación 11, en los que el compuesto de metal de transición se selecciona entre compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_nX_{y-n}$, en la que n está comprendido entre 0 e y; y es la valencia del titanio; X es halógeno y R es un radical alquilo que tiene 1 - 8 átomos de carbono o un grupo COR.
- 50 13. Los componentes catalíticos de acuerdo con la reacción 11 en los que la reacción entre el compuesto de metal de transición y el aducto se realiza en presencia de un compuesto donador de electrones (donador interno).
14. Sistema catalítico para la polimerización de olefinas obtenidas haciendo reaccionar (a) un componente catalítico sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11-13, (b) un compuesto de Al-alquilo y opcionalmente, (c) un donador de electrones externo.
15. Proceso para la polimerización de olefinas realizado en presencia de un sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 14.