

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 080**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 4/649** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2011 E 11772942 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2630170**

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

30 Prioridad:

**21.10.2010 US 405259 P**  
**19.10.2010 EP 10188015**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.07.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MORINI, GIAMPIERO;**  
**GUIDOTTI, SIMONA;**  
**MIGNOGNA, ALESSANDRO y**  
**PATER, JOACHIM T. M.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 542 080 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

Sistema catalizador para la polimerización de olefinas.

- 5 La presente invención se refiere a un sistema catalizador capaz de producir polímeros de propileno con buena actividad, estereoespecificidad y mayor respuesta al hidrógeno.

10 Los sistemas catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas son ampliamente conocidos en la técnica. El tipo más común de sistema catalizador pertenece a la familia Ziegler-Natta y comprende un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio, sobre el cual se apoyan un compuesto de titanio y un compuesto donante de electrones interno, utilizado en combinación con un compuesto de Al-alquilo. Sin embargo, convencionalmente cuando se requiere una mayor cristalinidad del polímero, también se necesita un donante externo, normalmente un alquilalcoxilano, para obtener una alta isotacticidad. De hecho, cuando un donante externo está ausente, el índice isotáctico del polímero resultante no es lo suficientemente alto, incluso si se utiliza un 1,3-diéter como donante interno.

15 En algunas aplicaciones, en particular en el campo de la manufactura de fibras, es necesario usar polímeros con fluidez relativamente alta, es decir, con un peso molecular relativamente más bajo y con una distribución del peso molecular (MWD del inglés Molecular Weight Distribution) relativamente estrecha, para mejorar la formación de hebras. Los polímeros de propileno que combinan alta fluidez, distribución estrecha del peso molecular y alta isotacticidad se obtienen convencionalmente sometiendo las cadenas de polímeros de propileno isotácticos de baja fluidez a viscorreducción química usando peróxidos como generadores de radicales (modificadores de la reología). Desde el punto de vista operativo, sin embargo, esta no es la forma preferida porque la etapa de viscorreducción química suma complejidad a todo el proceso. Por lo tanto, sería muy recomendable tener dichos polímeros de alta fluidez disponibles como grados de reactor.

20 Ciertos catalizadores en base a metalloceno son capaces de proporcionar polímeros de propileno con alta fluidez y estrecha MWD, pero los mismos polímeros también se caracterizan por una cristalinidad insuficiente, como se desprende de su bajo punto de fusión, debido a los regio-errores inducidos por dichos catalizadores. La mayoría de los catalizadores que pertenecen al campo de los catalizadores Ziegler-Natta heterogéneos no son capaces de proporcionar polímeros de propileno de alta fluidez en concentraciones de transferencia de cadena estándares. Más aun, generalmente proporcionan polímeros de propileno con una MWD media/amplia. Un ejemplo de dichos catalizadores es el de USP 7.388.061, que divulga ésteres de diol que pertenecen a la fórmula  $R_1-CO-O-CR_3R_4-A-CR_5R_6-O-CO-R_2$  en la que grupos  $R_1$  y  $R_2$ , que pueden ser iguales o diferentes, pueden ser hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene 1 a 20 átomos de carbono, grupos  $R_3-R_6$ , que pueden ser iguales o diferentes, pueden seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno o hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene 1 a 20 átomos de carbono, grupos  $R_1-R_6$  opcionalmente contienen uno o más heteroátomos que reemplazan átomos de carbono, hidrógeno o ambos, seleccionándose dicho heteroátomo del grupo que consiste en átomo de nitrógeno, oxígeno, azufre, sílice, fósforo y halógeno, dos o más grupos  $R_3-R_6$  pueden conectarse para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o no saturado; A es un enlace simple o un grupo de enlace bivalente con una longitud de cadena entre dos radicales libres de 1-10 átomos, en donde dicho grupo de enlace bivalente se selecciona del grupo que consiste en radicales alifáticos, alicíclicos y aromáticos bivalentes, y puede tener sustituyentes C1-C20 lineales o ramificados; uno o más de los átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno en el grupo de enlace bivalente y los sustituyentes mencionados anteriormente pueden reemplazarse por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en átomo de nitrógeno, oxígeno, azufre, sílice, fósforo y halógeno, y dos o más de dichos sustituyentes en el grupo de enlace, así como los grupos  $R_3-R_6$  mencionados anteriormente, pueden conectarse para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o no saturado.

25 Los ejemplos descritos en el documento muestran, en general, capacidad para producir polímeros con una amplia distribución del peso molecular.

30 En la solicitud de patente internacional WO2009/085649 se sugiere que pueden utilizarse ésteres de ácido alifático C4-C30 en combinación con agentes de control de la selectividad para producir composiciones catalizadoras que se autoextinguen que tienen actividad reducida a una temperatura superior a los 70°C. Ésteres de ácidos grasos como el miristato de misopropilo y sebacato de di-n-butilo se mencionan de forma genérica pero nunca se evalúan.

35 Cuando se emplearon catalizadores Ziegler-Natta soportados en cloruro de magnesio, en general pudieron obtenerse polímeros de propileno de alta fluidez aumentando en gran medida la concentración del agente de transferencia de cadena (regulador del peso molecular), en particular hidrógeno, que se utiliza comúnmente a nivel industrial.

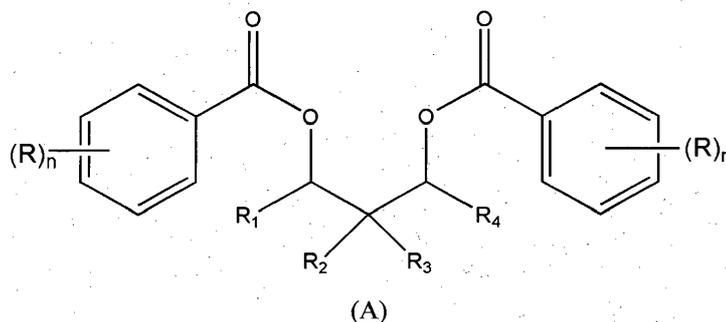
40 Esto implica aumentar la presión del sistema de reacción, lo cual, a su vez, implicaría la necesidad de usar equipos especialmente diseñados para soportar la alta presión, lo cual, evidentemente, aumentaría la complejidad del funcionamiento de la planta.

45

El problema se vuelve aun más relevante cuando también se requiere una alta cristalinidad. En esta situación, el sistema catalizador debe incorporar un donante externo que es normalmente un alquilalcoxisilano que desafortunadamente aumenta la estereoespecificidad pero también conduce a un empeoramiento de la respuesta al hidrógeno, es decir, a la capacidad de producir una cadena de polímeros cada vez más corta con respecto al aumento de la concentración de hidrógeno.

Por lo tanto, se considera que se necesita un sistema catalizador que muestre una mejor respuesta al hidrógeno y capacidad de producir polímeros con un peso molecular más bajo en presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno.

El solicitante ha encontrado que la selección de un tipo específico de sistema catalizador es capaz de resolver el problema mencionado anteriormente. Por lo tanto, es un objeto de la presente invención un sistema catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto obtenido poniendo en contacto (a) un componente catalizador sólido que contiene Mg, Ti, halógeno y al menos un compuesto donante de electrones seleccionado de diésteres de la siguiente fórmula (A)



en la que grupos  $R_1$ - $R_4$ , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$ , que opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, con la condición de que  $R_1$  y  $R_4$  no sean simultáneamente hidrógeno, grupos R, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$  que pueden unirse opcionalmente para formar un ciclo y n es un número entero de 0 a 5;

(b) un compuesto de organo-aluminio como cocatalizador; y

(c) un éster de fórmula  $R'OOC-(CR''_2)_m-COOR'$  en la que m es un número entero de 2 a 7, los grupos  $R'$ , iguales o diferentes entre sí, son grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  y los grupos  $R''$ , independientemente, son hidrógeno o grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$ .

Preferiblemente, el componente catalizador sólido comprende Mg, Ti, halógeno y un diéster de fórmula (A), en la que  $R_1$  y  $R_4$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{15}$ , grupos arilo  $C_6$ - $C_{14}$ , grupos cicloalquilo  $C_3$ - $C_{15}$  y grupos arilalquilo o alquilarilo  $C_7$ - $C_{15}$ . Más preferiblemente,  $R_1$  y  $R_4$  se seleccionan de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  y aun más preferiblemente de grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$ , en particular metilo.

Preferiblemente, en el donante de electrones de fórmula (A), los grupos  $R_2$ - $R_3$  se seleccionan independientemente de hidrógeno, grupos alquilo  $C_1$ - $C_{15}$ , grupos arilo  $C_6$ - $C_{14}$ , grupos cicloalquilo  $C_3$ - $C_{15}$  y grupos arilalquilo o alquilarilo  $C_7$ - $C_{15}$ . Más preferiblemente,  $R_2$  y  $R_3$  se seleccionan de hidrógeno o grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  y aun más preferiblemente de hidrógeno o grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$ , en particular metilo. En una realización preferida se prefieren hidrógeno y metilo. En una realización particular, tanto  $R_2$  como  $R_3$  son hidrógeno.

Preferiblemente, en el donante de electrones de fórmula (A), los grupos R se seleccionan de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{15}$ , grupos arilo  $C_6$ - $C_{14}$ , grupos cicloalquilo  $C_3$ - $C_{15}$  y grupos arilalquilo o alquilarilo  $C_7$ - $C_{15}$ . Más preferiblemente, R se seleccionan de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  y aun más preferiblemente de grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$ . Entre ellos, se prefieren particularmente metilo, etilo, n-propilo y n-butilo. El índice n puede variar de 0 a 5 inclusive, preferiblemente varía de 1 a 3 y más preferiblemente es 1. Cuando n es 1, el sustituyente R está preferiblemente en la posición 4 del anillo benzoato.

Más aun, en el donante de electrones de fórmula (A), estructuras preferidas son aquellas en las que simultáneamente  $R_1$  y  $R_4$  son metilo,  $R_2$  y  $R_3$  son hidrógeno y n es 1 y los grupos R, que están en la posición 4 del anillo benceno, son metilo, etilo, n-propilo o n-butilo.

Ejemplos no taxativos de estructuras (A) son los siguientes: dibenzoato de 2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-etilo-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-propil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-i-propil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-butil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-i-butil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-t-butil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-pentil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-i-pentil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-ciclopentil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-ciclohexil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-fenil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-(2-naftil)-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-alil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-etilo-3-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-metil-3-i-propil-2,4-

5 pentanodiol, 3,3-diisopropil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-i-pentil-2-i-propil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4,6-nonanodiol, dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 5,7-undecanodiol, dibenzoato de 2,8-dimetil-4,6-nonanodiol, dibenzoato de 2,2,6,6,tetrametil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 6,8-tridecanodiol, dibenzoato de 2,10-dimetil-5,7-undecanodiol, dibenzoato de 1,3-diciclo-pentil-1,3-propanodiol, 10 dibenzoato de 1,3-diciclohexil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 1,3-bis(2-naftil)-1,3-propanodiol, dibenzoato de 2,4-hexanodiol, dibenzoato de 2,4-heptanodiol, dibenzoato de 2-metil-3,5-hexanodiol, dibenzoato de 2,4-octanodiol, dibenzoato de 2-metil-4,6-heptanodiol, dibenzoato de 2,2-dimetil-3,5-hexanodiol, dibenzoato de 2-metil-5,7-octanodiol, dibenzoato de 2,4-nonanodiol, dibenzoato de 1-ciclo-pentil-1,3-butanodiol, dibenzoato de 1-ciclohexil-1,3-butanodiol, dibenzoato de 1-fenil-1,3-butanodiol, dibenzoato de 1-(2-naftil)-1,3-butanodiol, 2,4-pentanodiol-bis(4-metilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(3-metilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-etilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-n-butilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-i-propilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-i-butilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-t-butilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-fenilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(3,4-dimetilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(2,4,6-trimetilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(2,6-dimetilbenzoato), 2,4-pentanodiol-di-(2-naftoato), 3-metil-2,4-pentanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 15 3-i-pentil-2,4-pentanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodiol-bis(4-etilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiol-bis(4-etilbenzoato), 1,3-bis(4-clorofenil)-1,3-propanodiol-bis(4-etilbenzoato), 1-(2,3,4,5,6-pentafluorofenil)-1,3-butanodiol-bis(4-etilbenzoato), 1,1-difluoro-4-fenil-2,4-butandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetil-2,4-hexandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-(2-furil)-2,4-butandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-fenil-2,4-butandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-(2-tienil)-2,4-butandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-(4-cloro-fenil)-2,4-butandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-(2-naftil)-2,4-butandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 3-cloro-2,4-pentandiol-bis(4-n-propilbenzoato).

25 Además de los diolésteres descritos anteriormente, el componente catalizador sólido (a) también puede contener donantes de electrones adicionales pertenecientes a éteres, ésteres de ácidos mono o dicarboxílicos aromáticos o alifáticos, cetonas o alcoxiésteres.

Los donantes adicionales pueden estar presentes en una cantidad tal que la relación molar entre dioléster/otro donante varía entre 0,1 y 10, preferiblemente entre 0,2 y 8.

30 Como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores de la invención comprenden, además de los donantes de electrones anteriores, Ti, Mg y halógeno. En particular, los componentes catalizadores comprenden un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y los compuestos donantes de electrones soportados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferiblemente  $MgCl_2$  en forma activa, que se conoce ampliamente en la literatura de patentes como un soporte para catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes USP 35 4,298,718 y USP 4,495,338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en la catálisis de Ziegler-Natta. Se sabe a partir de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o cosoporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectros de rayos X en los que la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo tiene intensidad disminuida y se reemplaza por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia ángulos más bajos con relación al de la línea más intensa. Los compuestos de titanio preferidos utilizados en el componente catalizador de la presente invención son  $TiCl_4$  y  $TiCl_3$ ; más aun, también pueden utilizarse Ti-haloalcoholatos de fórmula  $Ti(OR)_{n-y}X_y$ , 40 en donde n es la valencia de titanio, y es un número entre 1 y n-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

45 La preparación del componente catalizador sólido puede llevarse a cabo 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 donantes de electrones se muelen juntos en condiciones en las que se produce la activación del dicloruro de magnesio. El producto obtenido de esta forma puede tratarse una o más veces con un exceso de  $TiCl_4$  a una temperatura entre 80 y 135°C. Este tratamiento es seguido de lavados con disolventes hidrocarbúricos hasta que los iones de cloruro han desaparecido. De acuerdo con otro método, el producto obtenido mediante molienda conjunta del cloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donantes de electrones se trata con hidrocarburos halogenados tales como 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorometano, etc. El tratamiento se lleva a cabo durante un tiempo de entre 1 y 4 horas y a una temperatura entre 40°C y el punto de ebullición del hidrocarburo halogenado. Posteriormente, el producto obtenido generalmente se lava con disolventes 55 hidrocarbúricos inertes tales como hexano.

De acuerdo con otro método se preactiva dicloruro de magnesio según métodos bien conocidos y luego se trata con un exceso de  $TiCl_4$  a una temperatura de aproximadamente 80 a 135°C en presencia de los compuestos donantes de electrones. El tratamiento con  $TiCl_4$  se repite y el sólido se lava con hexano para eliminar todo  $TiCl_4$  sin reaccionar. 60

De acuerdo con un método preferido, el componente catalizador sólido puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de titanio de fórmula  $Ti(OR)_{n-y}X_y$ , donde n es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y n, preferiblemente  $TiCl_4$ , con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula  $MgCl_2 \cdot pROH$ , donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente de 2 a 3,5, y R es un radical hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono. El aducto puede prepararse adecuadamente en forma esférica mezclando alcohol y cloruro de magnesio en 65

presencia de un hidrocarburo inerte inmisible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Posteriormente, la emulsión rápidamente se aplaca, provocando así la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con este procedimiento se describen en los documentos USP 4,399,054 y USP4,469,648. El aducto obtenido de esta forma puede hacerse reaccionar directamente con el compuesto de Ti o puede someterse previamente a desalcoholación controlada térmica (80-130°C) de modo que se obtenga un aducto en donde el número de moles de alcohol es generalmente inferior a 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo suspendiendo el aducto (desalcoholado o tal cual) y  $TiCl_4$  frío (en general 0°C); se calienta la mezcla hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con  $TiCl_4$  puede llevarse a cabo una o más veces. Los compuestos donantes de electrones pueden agregarse durante el tratamiento con  $TiCl_4$ . Pueden agregarse juntos en el mismo tratamiento con  $TiCl_4$  o separadamente en dos o más tratamientos.

La preparación de los componentes catalizadores en forma esférica se describe, por ejemplo, en las patentes europeas EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EP-A-601525 y WO98/44001.

Los componentes catalizadores sólidos obtenidos de conformidad con los métodos anteriores muestran un área superficial (según el método B.E.T.) generalmente entre 20 y 500  $m^2/g$  y preferiblemente entre 50 y 400  $m^2/g$ , y una porosidad total (según el método B.E.T.) superior a 0,2  $cm^3/g$ , preferiblemente entre 0,2 y 0,6  $cm^3/g$ . La porosidad (método Hg) debido a poros con un radio de hasta 10.000Å generalmente varía entre 0,3 y 1,5  $cm^3/g$ , preferiblemente entre 0,45 y 1  $cm^3/g$ .

El componente catalizador sólido tiene un tamaño de partícula promedio que varía entre 5 y 120  $\mu m$  y más preferiblemente entre 10 y 100  $\mu m$ .

El compuesto de organo-alquilo (b) es preferiblemente un compuesto de alquilo-Al que preferiblemente se selecciona de compuestos de trialquilaluminio tales como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. Es también posible utilizar mezclas de trialquilaluminios con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, tales como  $AlEt_2Cl$  and  $Al_2Et_3Cl_3$ .

El éster (c) se utiliza como donante de electrones externo y preferiblemente se selecciona de los compuestos en los que R' es un alquilo  $C_1-C_6$  lineal o ramificado, preferiblemente etilo o isobutilo.

En los ésteres (c), m es preferiblemente de 2 a 6 y especialmente de 2 a 5. Los grupos R'', independientemente, se seleccionan preferiblemente de hidrógeno o grupos alquilo  $C_1-C_{10}$  lineales o ramificados. Aun más preferiblemente son hidrógeno.

Ejemplos no taxativos de ésteres (c) son succinato de dietilo, glutarato de dietilo, adipato de dietilo, suberato de dietilo, pimelato de dietilo y los ésteres correspondientes que derivan de la sustitución de etilo por metilo, isobutilo, 2-etilhexilo. El pimelato de dietilo y el adipato de dietilo son los más preferidos.

El catalizador de la invención es capaz de polimerizar todo tipo de olefinas  $CH_2=CHR$  en las que R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo  $C_1-C_{10}$  o mezclas de dichas olefinas. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, es particularmente útil para la preparación de polímeros de propileno debido al hecho de que muestra una mayor respuesta al hidrógeno con respecto al alquilalcoxilano más comúnmente utilizado, manteniendo a la vez una alta estereoespecificidad expresada mediante un porcentaje de insolubilidad de xileno a 25°C generalmente de 97% o mayor. La distribución del peso molecular (expresada como índice de polidispersidad determinado como se describe más adelante) es estrecha, generalmente menor que 4 y preferiblemente menor o igual a 3,8. Otra importante ventaja es que se retienen la respuesta al hidrógeno y la alta estereoespecificidad, a la vez que se mantiene un muy buen nivel de actividad de polimerización. Puede usarse cualquier tipo de proceso de polimerización con los catalizadores de la invención, los cuales son muy versátiles. La polimerización puede llevarse a cabo, por ejemplo, en suspensión usando como diluyente un hidrocarburo líquido inerte, o en masa usando el monómero líquido (propileno) como medio de reacción, o en solución usando monómeros o hidrocarburo inertes como disolvente para el nuevo polímero. Más aun, es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa en uno o más reactores de lecho fluidizados o agitados mecánicamente. Además, puede llevarse a cabo en un reactor de fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas, una de las cuales funciona en condiciones de fluidización rápida y en la otra el polímero fluye por acción de la gravedad.

El proceso de la presente invención es particularmente ventajoso para producir dichos polímeros de propileno isotácticos con alta fluidez en fase líquida porque en dicho tipo de proceso los problemas de presión relacionados con el uso de cantidades crecientes de hidrógeno son más evidentes. Como se mencionó, el proceso en fase líquida puede ser una suspensión, solución o masa (monómero líquido). Esta última tecnología es la más preferida y puede llevarse a cabo en distintos tipos de reactores, tales como reactores de tanque con agitación continua, reactores tipo bucle o reactores de flujo de pistón. La polimerización generalmente se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 120°C, preferiblemente de 40 a 85°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión de trabajo se encuentra generalmente entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente entre 1 y 5 MPa. En la polimerización en masa, la presión de trabajo se encuentra generalmente entre 1 y 6 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 4 MPa. El

catalizador de la presente invención puede utilizarse como tal en el proceso de polimerización mediante su introducción directamente en el reactor. En una alternativa, el catalizador puede prepolimerizarse antes de introducirse en el primer reactor de polimerización. El término prepolimerizar, tal como se utiliza en la técnica, significa un catalizador que se ha sometido a un paso de polimerización con un grado de conversión bajo. De acuerdo con la presente invención, un catalizador se considera prepolimerizado cuando la cantidad de polímero producido es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1000 g por gramo de componente de catalizador sólido.

La prepolimerización puede llevarse a cabo con las  $\alpha$ -olefinas seleccionadas del mismo grupo de olefinas divulgado anteriormente. En particular, se prefiere especialmente prepolimerizar etileno o mezclas del mismo con una o más  $\alpha$ -olefinas en una cantidad de hasta 20% molar. Preferiblemente, la conversión del componente catalizador prepolimerizado es de aproximadamente 0,2 g hasta aproximadamente 500 g por gramo de componente catalizador sólido.

El paso de prepolimerización puede llevarse a cabo a temperaturas de 0 a 80°C, preferiblemente de 5 a 50°C, en fase líquida o gaseosa. El paso de prepolimerización puede realizarse en línea como parte de un proceso de polimerización continuo o separadamente en un proceso por lotes. Cuando se lleva a cabo la prepolimerización por lotes, se prefiere prepolimerizar el catalizador de la invención con etileno para producir una cantidad de polímero en el rango de 0,5 a 20 g por gramo de componente catalizador.

Como se explicó, el sistema catalizador es particularmente adecuado para la preparación de polímeros de alta fluidez, tales como polímeros que tienen una tasa de flujo de fusión mayor que 50, preferiblemente mayor que 100 y más preferiblemente mayor que 250 g/10'. Dichos polímeros de alta fluidez, también caracterizados por una distribución estrecha del peso molecular, son particularmente adecuados para la preparación de fibras.

Los siguientes ejemplos se proporcionan de forma de ilustrar de mejor manera la invención sin limitarla.

#### CARACTERIZACIÓN

Determinación de X.I.

Se colocaron 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo proporcionado con un enfriador y un condensador de reflujo y se mantuvo bajo nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó hasta 135°C y se mantuvo con agitación durante aproximadamente 60 minutos. Se dejó que la solución final se enfriara hasta 25°C con agitación continua y después se filtró el polímero insoluble. El filtrado se evaporó entonces en un flujo de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como porcentaje de los 2,5 gramos originales y luego, por diferencia, el % de X.I.

Tasa de flujo de fusión (MFR del inglés Melt Flow Rate)

Se determinó de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg) . Índice de polidispersidad (P.I. del inglés Polydispersity Index)

Se determinó a una temperatura de 200°C usando un modelo de reómetro de platos paralelos RMS-800 comercializado por RHEOMETRICS (EE.UU.), funcionando con una frecuencia de oscilación que aumenta de 0,1 rad/seg a 100 rad/seg. El valor del índice de polidispersidad se deriva del módulo de equilibrio mediante la ecuación:

$$P.I. = 10^5 / G_c$$

en la que  $G_c$  es el módulo de equilibrio definido como el valor (expresado en Pa) en el que  $G' = G''$  en donde  $G'$  es el módulo de almacenamiento y  $G''$  es el módulo de pérdida.

#### EJEMPLOS

Procedimiento general para la preparación del aducto esférico

Se preparó una cantidad inicial de  $MgCl_2 \cdot 2,8C_2H_5OH$  microsferoide de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 2 del documento WO98/44009 pero a una mayor escala. El aducto sólido obtenido de esta manera se sometió posteriormente a desalcoholación térmica a temperaturas crecientes de 30 a 130°C y en una corriente de nitrógeno hasta llegar a un contenido de alcohol de 2,1 moles por mol de  $MgCl_2$ .

Procedimiento general A para la preparación del componente catalizador sólido

Se introdujeron en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro, 250 ml de  $TiCl_4$  a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar hasta 0°C, con agitación, se agregaron secuencialmente al matraz el donante interno 2,4-pentanodiol-bis(4-n-propilbenzoato) y 10,0 g de  $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$  microsferoide (preparado como se describió anteriormente). La cantidad de 2,4-

## ES 2 542 080 T3

pentanodiol-bis(4-n-propilbenzoato) se cargó específicamente con el fin de tener una relación molar de Mg/donante de 9,6.

La temperatura se elevó hasta 120°C y se mantuvo durante 2 horas. Posteriormente se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se desvió manteniendo la temperatura a 120°C. Una vez retirado el sobrenadante se agregó TiCl<sub>4</sub> nuevo para volver a alcanzar el volumen de líquido inicial. La mezcla se calentó hasta 120°C nuevamente y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. La agitación se detuvo nuevamente, se dejó que el sólido se asentara y el líquido sobrenadante se desvió. El paso de titanación se repitió una vez más a 120°C durante 1 hora.

Luego de desviar la fase líquida de la tercera titanación, el sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 ml) en un gradiente de temperatura decreciente hasta 60°C y una vez (100 ml) a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó entonces al vacío, se analizó y utilizó en la polimerización de propileno. El sólido contiene 3,6%p de Ti y 9,4%p de ID.

Ejemplos 1-10 y ejemplos comparativos 11-14

Un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, manómetro, termómetro, sistema de alimentación de catalizadores, líneas de alimentación de monómeros y revestimiento termostático se purgó con flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora. Posteriormente se cargaron en secuencia, a 30°C bajo un flujo de propileno, 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt<sub>3</sub>, el éster (c) indicado en la Tabla 1 (relación molar AlEt<sub>3</sub>/éster de 20) y 10 mg de componente catalizador sólido indicado en la Tabla 1. El autoclave se cerró y posteriormente se agregó la cantidad de hidrógeno indicada en la Tabla 1. Luego, con agitación, se alimentaron 1,2 Kg de propileno líquido. La temperatura se elevó hasta 70°C en cinco minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante dos horas. Al cabo de la polimerización se retiró el propileno sin reaccionar; el polímero se recuperó y secó a 70°C al vacío durante tres horas. Luego el polímero se pesó, analizó y fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de fracción de xileno insoluble (X.I.). En la Tabla 1 se muestran análisis poliméricos, así como también la actividad catalítica.

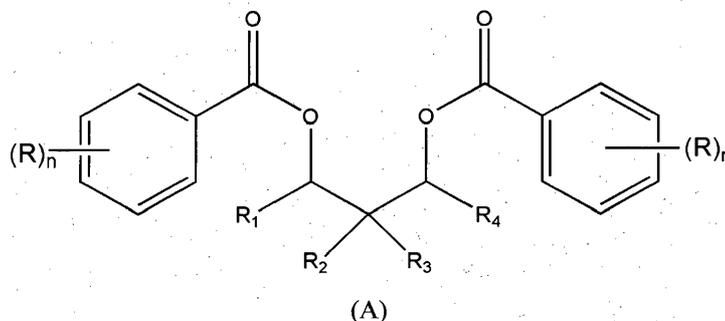
TABLA 1

Ej.	Éster	H <sub>2</sub> (NL)	Actividad (Kg/g)	XI (%)	MIL g/10'	PI
1	DEP	2	80,6	97,8	2,3	3,6,
2	"	5	89,8	98,0	11	3,7
3	"	10	92,1	97,9	60,4	3,6
4	"	15	72,2	97,4	183	-
5	"	20	81,6	97,2	430	-
6	DEA	2	80,0	97,7	1,6	3,7
7	"	5	82,1	98,0	11,1	3,6
8	"	10	88,9	98,1	38,0	3,8
9	"	15	94,5	98,1	124	-
10	"	20	98,6	97,4	315	-
Comp. 11	C	2	100	98,2	1,1	4,1
Comp. 12	"	5	102	98,1	11,7	4,3
Comp. 13	"	10	115	97,3	37,6	4,3
Comp. 14	"	20	89	97,1	240	

DEA = Adipato de dietilo  
 DEP = Pimelato de dietilo  
 C = Ciclohexilmetildimetoxi silano  
 s.d. = sin determinar

## REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto obtenido poniendo en contacto (a) un componente catalizador sólido que contiene Mg, Ti, halógeno y al menos un compuesto donante de electrones seleccionado de diolésteres de la siguiente fórmula (A)



- en la que grupos  $R_1$ - $R_4$ , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$ , que opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, con la condición de que  $R_1$  y  $R_4$  no sean simultáneamente hidrógeno, grupos R, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$  que pueden unirse opcionalmente para formar un ciclo y n es un número entero de 0 a 5;
- (b) un cocatalizador de alquilaluminio y
- (c) un éster de fórmula  $R'OOC-(CR''_2)_m-COOR'$  en la que m es un número entero de 2 a 7, los grupos R', iguales o diferentes entre sí, son grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  y los grupos R'', independientemente, son hidrógeno o grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$ .
2. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el que en el donante de fórmula (A)  $R_1$  y  $R_4$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{15}$ , grupos arilo  $C_6$ - $C_{14}$ , grupos cicloalquilo  $C_3$ - $C_{15}$  y grupos arilalquilo o alquilarilo  $C_7$ - $C_{15}$ .
3. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que  $R_1$  y  $R_4$  se seleccionan de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ .
4. El sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que grupos  $R_2$ - $R_3$  se seleccionan independientemente de hidrógeno, grupos alquilo  $C_1$ - $C_{15}$ , grupos arilo  $C_6$ - $C_{14}$ , grupos cicloalquilo  $C_3$ - $C_{15}$  y grupos arilalquilo o alquilarilo  $C_7$ - $C_{15}$ .
5. El sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que grupos  $R_2$ - $R_3$  se seleccionan independientemente de hidrógeno o grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ .
6. El sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que tanto grupos  $R_2$  como  $R_3$ , independientemente, son hidrógeno.
7. El sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que grupos R se seleccionan de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{15}$ , grupos arilo  $C_6$ - $C_{14}$ , grupos cicloalquilo  $C_3$ - $C_{15}$  y grupos arilalquilo o alquilarilo  $C_7$ - $C_{15}$ .
8. El sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que grupos R se seleccionan de grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$ .
9. El sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el índice n varía entre 1 y 3.
10. El sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el compuesto de organo-aluminio es un compuesto de alquilo-Al.
11. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 10 en el que el compuesto de alquilo-Al es un trialquilaluminio.
12. El sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el éster (c) se selecciona de los compuestos en los que R' es un alquilo  $C_1$ - $C_6$  lineal o ramificado.
13. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 12 en el que en el éster (c) m es de 2 a 6 y los grupos R'', independientemente, se seleccionan de hidrógeno o grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  lineales o ramificados.

14. Un proceso para la copolimerización de olefinas llevado a cabo en presencia de hidrógeno y un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1.

15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que la olefina es propileno.

5