(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 595 253**

(51) Int. CI.:

C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2011 PCT/EP2011/073117**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12084735**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2011 E 11796718 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2655430**

(54) Título: **Aductos de dicloruro de magnesio-etanol y componentes catalizadores obtenidos de estos**

(30) Prioridad:

24.12.2010 EP 10196980
24.12.2010 US 201061427139 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.12.2016

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

COLLINA, GIANNI;
EVANGELISTI, DANIELE;
FUSCO, OFELIA y
GADDI, BENEDETTA

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

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

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-etanol y componentes catalizadores obtenidos de estos

La presente invención se refiere a aductos de dicloruro de magnesio/etanol que se caracterizan por poseer propiedades químicas y físicas particulares. Los aductos de la presente invención son particularmente útiles como precursores de componentes catalíticos para la polimerización de olefinas.

Los aductos de $MgCl_2$•alcohol y su uso en la preparación de componentes catalíticos para la polimerización de olefinas son bien conocidos en la técnica.

En el documento WO98/44009 se describen aductos de MgCl2•alcohol que tienen características mejoradas y se caracterizan por un espectro de difracción de rayos X en particular, en el que, en el intervalo de ángulos de difracción 2θ entre 5° y 15°, las tres líneas de difracción principales están presentes en ángulos de difracción 2θ de 8,8 ± 0,2°, 9,4 ± 0,2° y 9,8 ± 0,2°, donde las líneas de difracción más intensas son las de 2θ = 8.8 ± 0.2° y la intensidad de las otras dos líneas de difracción es menor que 0,2 veces la intensidad de la línea de difracción más intensa. Dichos aductos pueden ser de fórmula $MgCl_2$ • MetOH • nH_2O, donde el valor de m es de entre 2,2 y 3,8 y el valor de n es de entre 0,01 y 0,6. Los componentes catalíticos que se obtienen a partir de estos aductos tienen una alta actividad de polimerización.

Sin embargo, los aductos y los catalizadores obtenidos de este modo pueden sufrir una cierta inestabilidad morfológica que, durante la preparación del catalizador o la polimerización, es responsable de las fracturas de los catalizadores o polímeros. Se ha previsto que las fracturas pueden estar relacionadas con una cierta fragilidad mecánica de las partículas.

En un intento de mejorar la estabilidad morfológica, el aducto se somete a un tratamiento de desalcoholación antes de la reacción con el compuesto de titanio, que aumenta la porosidad del catalizador final. Dicho tratamiento puede mejorar la estabilidad del aducto y de las partículas catalizadoras que se derivan y a la vez reducir en gran medida la actividad catalizadora.

En el documento WO2004/026920 se propone para preparar aductos que tienen una mayor cantidad de alcohol y se caracterizan por un espectro de difracción de rayos X en particular. Estos aductos, si se convierten en el componente catalizador, son capaces de generar catalizadores con más actividad. Por otro lado, si los aductos son parcialmente desalcoholizados antes de la reacción con el compuesto de Ti, pueden proporcionar un catalizador con más porosidad en comparación con la generada por los aductos que tienen la misma cantidad de alcohol obtenida directamente en la preparación y no que no están desalcoholados. Sin embargo, la estabilidad morfológica de los aductos todavía no es satisfactoria, ya que cuando se someten a la preparación del catalizador en equipos de gran escala, se fractura una gran cantidad de partículas de catalizador.

El solicitante ha descubierto que nuevo aductos de $MgCl_2$•mEtOH, que tienen propiedades físicas y químicas específicas, capaces de generar componentes catalizadores que tienen una elevada actividad y estabilidad morfológica.

En particular, los aductos de la presente invención se caracterizan por una resistencia mecánica mejorada con respecto a los aductos de la técnica anterior, que tienen el mismo contenido de alcohol. Dicha resistencia mecánica mejorada se evidencia por el aumento de la resistencia de las partículas a la fragmentación por la acción de las ondas de ultrasonido.

Además, la desalcoholación parcial de los aductos permite la preparación de componentes catalizadores que generan polímeros con una porosidad más elevada con respecto a los polímeros del catalizador de la técnica anterior.

En consecuencia, uno de los objetos de la presente invención es un aducto que comprende cloruro de magnesio y etanol, donde los moles de etanol por mol de cloruro de magnesio varían de 2 a 5 y la relación entre el radio medio de poro de dicho aducto determinado por la porosidad de mercurio y medida en Angstrom y los moles de etanol es mayor que 500. La porosidad de mercurio se determinó por intrusión de mercurio bajo presión mediante el uso de un porosímetro Carlo Erba modelo "Pascal 240".

Preferiblemente, dicha relación es mayor que 540, y más preferiblemente, mayor que 600, en línea con un número de moles de etanol que va preferentemente de 2,2 a 4,5, más preferiblemente de 2,5 a 4,2.

Los aductos que tienen las características mencionadas anteriormente se pueden obtener de conformidad con el siguiente método. En una primera etapa, se ponen en contacto $MgCl_2$, etanol y una cantidad adecuada de agua, el sistema se calienta a la temperatura de fusión del aducto $MgCl_2$-alcohol o una temperatura superior y dichas condiciones se mantienen de manera de obtener un aducto completamente fundido. En particular, el aducto se mantiene preferiblemente a una temperatura igual o superior a su temperatura de fusión, bajo condiciones de agitación, durante un período de tiempo igual o superior a 2 horas, de 2 a 50 horas y, más preferiblemente, de 5 a 40 horas.

Debido a que tanto el $MgCl_2$ como el EtOH son altamente higroscópicos, el aducto final contiene una determinada cantidad de agua, por lo general, alrededor de 0,4 y 0,5% en peso, cuando se adoptan los procedimientos estándar. De conformidad con el presente procedimiento, es posible obtener la relación antes mencionada entre el radio medio

de los poros de dicho aducto y los moles de etanol mediante la introducción de una cantidad adicional de agua a fin de llevar su contenido a por lo menos 0,8%, preferiblemente a al menos 1%, más preferiblemente a al menos 1,5%, y, especialmente, a al menos 2% del peso total del $MgCl_2$, el etanol y la mezcla de agua. En un aspecto particularmente preferido, la cantidad de agua varía de 1% a 5% en peso en función del peso total del aducto. En términos de moles respecto del $MgCl_2$, los moles de agua pueden variar de 0,1 a 0,5.

A continuación, dicho aducto fundido se emulsiona en un medio líquido que es inmiscible con el aducto y químicamente inerte a él y finalmente se inactiva al ponerlo en contacto con un líquido de enfriamiento inerte, con lo que se obtiene la solidificación del aducto. También es preferible, antes de recuperar las partículas sólidas, dejarlas en el líquido de refrigeración a una temperatura que varía de -10 hasta 25°C durante un tiempo que varía de 1 a 24 horas. Debido a las características del proceso, la composición del aducto final corresponde sustancialmente a la composición de alimentación.

El medio líquido emulsionante puede ser cualquier líquido inmiscible con el aducto fundido y químicamente inerte a él. Por ejemplo, se pueden usar hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, así como aceites de silicona. Particularmente se prefieren hidrocarburos alifáticos, como aceite de vaselina.

El líquido de enfriamiento se selecciona preferiblemente a partir de hidrocarburos que son líquidos a temperaturas que varían de -30 a 30° C. Entre ellos, se prefiere pentano, hexano, heptano o mezclas de estos.

En una variante del método anterior, las partículas de dicloruro de magnesio se dispersan en un líquido inerte inmiscible con el aducto fundido y químicamente inerte a él, el sistema se calienta a temperatura igual o superior a la temperatura de fusión de formación del aducto y luego se añade una cantidad deseada de mezcla de etanol/agua en fase de vapor. La temperatura se mantiene a valores tales que el aducto se derrita por completo. Una vez que se obtiene el aducto en forma fundida, el proceso sufre el mismo paso descrito anteriormente.

El líquido en el que se dispersa el $MgCl_2$ es del mismo tipo de líquido emulsionante mencionado anteriormente.

Todos estos métodos proporcionan aductos sólidos, con una morfología sustancialmente esférica y un diámetro medio, que se ubica entre 5 y 150 µm, que son muy adecuados para la preparación de componentes catalizadores esféricos para la polimerización de olefinas y, en particular, para el proceso de polimerización en fase gaseosa. El término morfología sustancialmente esférica significa partículas en las que la relación entre el eje más largo y el eje más corto es igual a, o menor que, 1,5 y preferiblemente menor que 1,3.

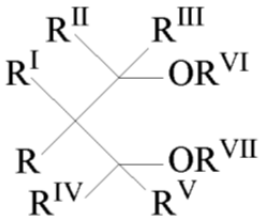
La porosidad del mercurio de los aductos obtenidos de este modo varía de 0,05 a 0,2 cm3/g, con poros que tienen un radio medio de poro de 0,18 a 0.35 µm, preferiblemente de 0,2 a 0.3 µm. Los aductos así obtenidos son mucho más resistentes a los tratamientos con ultrasonido que los aductos de la técnica anterior, que tienen el mismo contenido de alcohol, pero una relación radio de poro/mol de alcohol inferior. De hecho, la tasa de reducción del tamaño de medio de partícula (P50) después de 5 minutos de tratamientos de conformidad con las condiciones especificadas a continuación es mucho más baja para los aductos de la invención que para los de la técnica anterior. En particular, el P50 para el aducto de la invención después del tratamiento es aproximadamente el 75% del original, mientras que para el aducto de la técnica anterior, se reduce a aproximadamente el 50%. Además, la distribución del tamaño de partícula (SPAN) de los aductos de la invención se conserva mucho mejor que la de los aductos de la técnica anterior. Después de tratamiento con ultrasonido, el tamaño de partícula de los aductos de la técnica anterior resulta ser mucho más disperso que el de los aductos de la invención.

Luego de la reacción con compuestos de metales de transición, los aductos de la invención forman componentes catalizadores adecuados para la polimerización de olefinas.

Los aductos pueden hacerse reaccionar con el compuesto de metal de transición o, alternativamente, pueden someterse a una etapa preliminar de desalcoholación.

Los compuestos de metales de transición particularmente preferidos incluyen compuestos de titanio de fórmula $Ti(OR)_nX_{y-n}$, donde n está comprendido entre 0 e y; y es la valencia de titanio; X es cloro y R es un radical hidrocarbonado, preferiblemente alquilo, y el radical tiene 1-10 átomos de carbono o un grupo COR. Entre ellos, particularmente se prefieren los compuestos de titanio que tienen al menos un enlace Ti-Cl, como tetracloruro de titanio o alcoholatos de cloro. Los compuestos de titanio específicos preferidos son $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo mediante la suspensión del aducto en $TiCl_4$ frío (generalmente 0°C); a continuación, la mezcla así obtenida se calienta a 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. Después, se elimina el exceso de $TiCl_4$ y se recupera el componente sólido. El tratamiento con $TiCl_4$ se puede llevar a cabo una o más veces.

La reacción entre el compuesto de metal de transición y el aducto también se puede llevar a cabo en presencia de un compuesto donador de electrones (donador interno), en particular, cuando se va a preparar un catalizador estereoespecífico para la polimerización de olefinas. Dicho compuesto donador de electrones se puede seleccionar de ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas. En particular, se prefieren los ésteres de alquilo y arilo de ácidos mono o policarboxílicos, como ésteres de ácido benzoico ftálico, malónico y succínico. Algunos ejemplos específicos de dichos ésteres son n-butil ftalato, di-isobutilftalato, di-n-octilftalato, 2,2-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,2-diciclohexil-succinato de dietilo, benzoato de etilo y p-etoxi-benzoato de etilo. Además, los 1,3 diésteres de la formula pueden ser ventajosamente utilizados:



(I)

donde R, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV} y R^V son 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 unos de otros, tienen el mismo significado de R-R^V, excepto que no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos R-R^{VII} pueden estar enlazados para formar un ciclo. Se prefieren particularmente los 1,3-diéteres, donde R^{VI} y R^{VI} se seleccionan entre radicales alquilo C_1-C_4. También se pueden utilizar los donantes diolésteres, que se divulgan en el documento USP7,388,061.

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

Preferentemente, las partículas de los componentes catalizadores sólidos replican las de los aductos sólidos ilustrados anteriormente, con lo que muestran una morfología sustancialmente esférica y un diámetro medio, que se ubica entre 5 y 150 µm.

Como se mencionó, antes de la reacción con el compuesto de metal de transición, los aductos de la presente invención también pueden someterse a un tratamiento de desalcoholación destinado a reducir el contenido de alcohol y aumentar la porosidad del aducto. La desalcoholación se puede llevar a cabo de conformidad con metodologías conocidas, como las descritas en el documento EP-A-395083. En función del alcance del tratamiento de desalcoholación, se pueden obtener aductos parcialmente desalcoholados con un contenido de etanol que generalmente varía entre 0,1 a 3 moles de alcohol por mol de $MgCl_2$ y una porosidad (determinada con el método de Hg que se describe a continuación) superior a 0,15 cm^3/g y, preferiblemente, de 0,2 a 1,5 cm^3/g con poros que tienen un radio medio de poro de 0,14 a 0,3 µm, preferiblemente de 0,15 a 0,3 µm.

Entre esta clase, son particularmente interesantes los aductos desalcoholado que contienen de 1 a 3 moles de alcohol y una porosidad que varía entre 0,15 a 1,5 cm^3/g. Después del tratamiento de desalcoholación, los aductos se hacen reaccionar con el compuesto de metal de transición, de conformidad con las técnicas descritas anteriormente, a fin de obtener los componentes catalizadores sólidos. Cuando el tratamiento desalcoholación se lleva a cabo térmicamente, el agua no se elimina o solo en una medida limitada. Por lo tanto, su cantidad relativa en el aducto parcialmente desalcoholado final puede ser superior a la del original.

Como se ha mencionado anteriormente, los componentes catalizadores sólidos de conformidad con la presente invención muestran una porosidad (determinada con el método de Hg) superior a 0,2 cm^3/g, preferiblemente entre 0,25 y 2 cm^3/g. Sorprendentemente, los componentes catalizadores que comprenden el producto de la reacción de un compuesto de metal de transición con un aducto de $MgCl_2$-alcohol, que, a su vez, se obtiene mediante la desalcoholación parcial de los aductos de la invención, muestran un mejor equilibrio de propiedades, como actividad de polimerización, estereoespecificidad, estabilidad morfológica (menos fracturas de polímeros) y porosidad del polímero, con respecto a los componentes catalizadores preparados a partir de los aductos desalcoholados de la técnica anterior. El catalizador obtenido por reacción del compuesto de metal de transición con aductos desalcoholados, que contienen de 1 a 3 moles de alcohol, es particularmente interesante. Los catalizadores así obtenidos muestran generalmente más actividad y estereoespecificidad y un mejor equilibrio de propiedades del polímero, como porosidad y un menor porcentaje de fracturas (estabilidad morfológica) respecto del catalizador generado a partir de los aductos, que pueden estar enlazados para formar un ciclo. Se prefieren particularmente los 1,3-diéteres, donde R^{VI} y R^{VI} se seleccionan entre radicales alquilo C_1-C_4. También se pueden utilizar los donantes diolésteres, que se divulgan en el documento USP7,388,061. El compuesto donador de electrones está generalmente presente en una relación molar con respecto al magnesio entre 1:4 y 1:20.

Preferentemente, las partículas de los componentes catalizadores sólidos replican las de los aductos sólidos ilustrados anteriormente, con lo que muestran una morfología sustancialmente esférica y un diámetro medio, que se ubica entre 5 y 150 µm.

Como se mencionó, antes de la reacción con el compuesto de metal de transición, los aductos de la presente invención también pueden someterse a un tratamiento de desalcoholación destinado a reducir el contenido de alcohol y aumentar la porosidad del aducto. La desalcoholación se puede llevar a cabo de conformidad con metodologías conocidas, como las descritas en el documento EP-A-395083. En función del alcance del tratamiento de desalcoholación, se pueden obtener aductos parcialmente desalcoholados con un contenido de etanol que generalmente varía entre 0,1 a 3 moles de alcohol por mol de $MgCl_2$ y una porosidad (determinada con el método de Hg que se describe a continuación en base a la intrusión de mercurio bajo presión mediante el uso de un porosímetro

Carlo Erba modelo "Pascal 240") superior a 0,15 cm^3/g y, preferiblemente, de 0,2 a 1,5 cm^3/g con poros que tienen un radio medio de poro de 0,14 a 0,3 µm, preferiblemente de 0,15 a 0,3 µm.

Entre esta clase, son particularmente interesantes los aductos desalcoholado que contienen de 1 a 3 moles de alcohol y una porosidad que varía entre 0,15 a 1,5 cm^3/g. Después del tratamiento de desalcoholación, los aductos se hacen reaccionar con el compuesto de metal de transición, de conformidad con las técnicas descritas anteriormente, a fin de obtener los componentes catalizadores sólidos. Cuando el tratamiento desalcoholación se lleva a cabo térmicamente, el agua no se elimina o solo en una medida limitada. Por lo tanto, su cantidad relativa en el aducto parcialmente desalcoholado final puede ser superior a la del original.

Como se ha mencionado anteriormente, los componentes catalizadores sólidos de conformidad con la presente invención muestran una porosidad (determinada con el método de Hg) superior a 0,2 cm^3/g, preferiblemente entre 0,25 y 2 cm^3/g.

Sorprendentemente, los componentes catalizadores que comprenden el producto de la reacción de un compuesto de metal de transición con un aducto de $MgCl_2$-alcohol, que, a su vez, se obtiene mediante la desalcoholación parcial de los aductos de la invención, muestran un mejor equilibrio de propiedades, como actividad de polimerización, estereoespecificidad, estabilidad morfológica (menos fracturas de polímeros) y porosidad del polímero, con respecto a los componentes catalizadores preparados a partir de los aductos desalcoholados de la técnica anterior. El catalizador obtenido por reacción del compuesto de metal de transición con aductos desalcoholados, que contienen de 1 a 3 moles de alcohol, es particularmente interesante. Los catalizadores así obtenidos muestran generalmente más actividad y estereoespecificidad y un mejor equilibrio de propiedades del polímero, como porosidad y un menor porcentaje de fracturas (estabilidad morfológica) respecto del catalizador generado a partir de los aductos, que operan en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitado mecánicamente.

La polimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura que oscila entre 20 y 120°C, preferiblemente entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión operativa se encuentra generalmente entre 0,1 y 10 MPa, preferiblemente entre 1 y 5 MPa. En la polimerización en masa, la presión operativa se encuentra generalmente entre 1 y 6 MPa, preferentemente entre 1,5 y 4 MPa.

Los catalizadores de la invención son muy útiles para la preparación de una amplia gama de productos de poliolefina. Los ejemplos específicos de los polímeros olefínicos que se pueden preparar incluyen: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad superior a 0,940 g/cm^3), que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, que tienen una densidad inferior a 0,940 g/cm^3) y muy baja densidad y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad inferior a 0,920 g/cm^3, a 0,880 g/cm^3), que consisten en copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, que contienen de 3 a 12 átomos de carbono y presentan un contenido molar de unidades derivadas del etileno superior al 80%; polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas, que tienen un contenido en peso de unidades derivadas de propileno mayor que 85%; copolímeros de propileno y 1-buteno, que tienen un contenido en peso de unidades derivadas de 1-buteno comprendido entre 1 y 40%; copolímeros heterofásicos, que comprenden una matriz de polipropileno cristalino y una fase amorfa que comprende copolímeros de propileno con etileno y/u otras alfa-olefinas.

Los siguientes ejemplos se proporcionan a fin de ilustrar, y no de limitar, la invención.

Caracterización

Porosidad y área de superficie con nitrógeno: se determinan de conformidad con el método B.E.T. (aparato utilizado: SORTOMATIC 1900, Carlo Erba).

Porosidad y área de superficie con mercurio:

La medición se realiza con un porosímetro Carlo Erba modelo "Pascal 240".

La porosidad se determina por la intrusión de mercurio bajo presión. Para determinarla, se usa un dilatómetro calibrado (diámetro del capilar: 3 mm) CD3P (por Carlo Erba), conectado a un depósito de mercurio y una bomba de alto vacío. Una cantidad pesada de la muestra se coloca en el dilatómetro. El aparato se coloca luego a alto vacío (<0,1 mm Hg) y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. El dilatómetro se conecta entonces al depósito de mercurio y se deja que el mercurio fluya lentamente hasta alcanzar el nivel marcado en el dilatómetro a una altura de 10 cm. La válvula que conecta el dilatómetro con la bomba de vacío se cierra y luego la presión del mercurio aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 140 kg/cm^2. Bajo el efecto de la presión, el mercurio penetra en los poros y el nivel desciende de conformidad con la porosidad del material.

La porosidad (cm^3/g) (para soportes y catalizadores de poros de hasta 1 µm y polímeros de hasta 10 µm) y la curva de distribución de poros se calcula directamente a partir de la curva integral de distribución de poros, que es función de la reducción de volumen de los valores de mercurio y presión aplicada (todos estos datos los proporciona y elabora la computadora asociada al porosímetro, que está equipada con un software Pascal dedicado suministrado por C. Erba).

El tamaño medio de los poros se determina multiplicando el promedio ponderado por la curva de distribución de poros que calcula la suma de todos los valores obtenidos multiplicando el volumen relativo de cada fracción de poros en el rango de la curva por el radio medio de poro de dicha fracción y dividiendo por 100 a la suma así obtenida.

Prueba de estabilidad mecánica por ultrasonido

Para la evaluación morfológica de muestras de soporte y catalizador por ultrasonido se utilizó un instrumento Malvern Mastersizer 2000. El analizador de tamaño de partículas Mastersizer 2000 se divide normalmente en tres unidades:

1) la unidad óptica - unidad de núcleo óptico adecuada para mediciones de sólidos de tamaños que oscilan entre 0,02 y 2000µ, equipada con fuentes de dos haces de luz: el láser rojo He/Ne de 5 mW de potencia y una longitud de onda de 633 nm y el láser azul (diodo) con una longitud de onda de 450 nm.

2) la unidad de muestreo - unidad de muestreo automático Hidro 2000S para volúmenes de entre 50 y 120 ml, que opera con capacidad interna, bomba centrífuga, agitador y sonda de ultrasonido con una potencia de salida de 40W.

3) la consola de PC - Pentium LG con software Malvern Professional para Windows 2000 o NT. El método de elaboración de datos utiliza la teoría de Mie (Índice de Refracción de la muestra = 1,596; Índice de Refracción de n-heptano = 1,39).

Descripción del método

Para las mediciones, se utiliza n-heptano (más 2 g/l de antiestático Span 80) como agente de dispersión.

La celda de medición se carga con el agente de dispersión y la velocidad de la bomba/el agitador se configura en 2205 RPM. Luego se toma la medición de fondo. Posteriormente se carga la muestra con una carga dedicada media para sólidos o suspensiones y se verifica el oscurecimiento en el monitor. Una vez que se alcanza un oscurecimiento constante, la muestra se somete a ondas de ultrasonido que traen la intensidad de la sonda de ultrasonido a escala completa (100% del regulador) durante 10 segundos; la estabilidad de la muestra se calcula luego mediante la medición de PSD con Malvern Instrument. Los datos obtenidos se almacenan y se produce un tratamiento adicional con ultrasonido, con una duración total de 5 minutos. Mientras que el ultrasonido se aplica a la misma muestra, los datos de PSD se guardan en diferentes momentos, lo que permite realizar el cálculo de datos en el momento deseado del análisis. Después de finalizada la prueba de 5 minutos, la muestra de suspensión se recoge y se utiliza para observaciones ópticas, y también se toma una imagen para mostrar el efecto del ultrasonido sobre la estabilidad morfológica de la muestra.

Tamaño de medio de partícula y distribución de tamaño de partícula del aducto y los catalizadores

Se determinaron de conformidad con el mismo aparato y método descrito para la prueba de estabilidad mecánica. La única diferencia es que antes de estar sujeta a la determinación de PS, la muestra se somete a un tratamiento de ultrasonido de 30 segundos.

El tamaño promedio se identifica como P50.

La distribución del tamaño de partícula (SPAN) se calcula con la fórmula $\frac{P90 - P10}{P50}$

donde P90 es el valor del diámetro, de modo que el 90% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a dicho valor; P10 es el valor del diámetro, de modo que el 10% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a dicho valor y P50 es el valor del diámetro, de modo tal que el 50% del volumen total de partículas tiene un diámetro inferior a ese valor.

EJEMPLOS

Procedimiento general para la preparación del componente catalizador

En un reactor de acero 11 provisto de un agitador, se introdujeron 500 cm^3 de $TiCl_4$ a 0°C; a temperatura ambiente y mientras se agitaban, se introdujeron 30g del aducto junto con una cantidad de ftalato de diisobutilo como donador interno en una relación molar Mg/donador de 8. El conjunto se calentó a 100°C durante 90 minutos y estas condiciones se mantuvieron durante 60 minutos. Se detuvo la agitación y después de 15 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado y la temperatura se mantuvo a 100°C. Se llevó a cabo un tratamiento adicional del sólido y se añadieron 500 cm^3 de $TiCl_4$, la mezcla se calentó a 110°C durante 10 min. y se mantuvieron dichas condiciones durante 30 minutos en condiciones de agitación (500 rpm). Luego se discontinuó la agitación y después de 15 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado y la temperatura se mantuvo a 100°C. Se llevó a cabo un tratamiento adicional del sólido y se añadieron 500 cm^3 de $TiCl_4$, la mezcla se calentó a 110°C durante 10 min. y se mantuvieron dichas condiciones durante 30 minutos en condiciones de agitación (500 rpm). Se interrumpió la agitación y después de 30 minutos la fase líquida se separó del sólido sedimentado y se mantuvo la temperatura a 120°C. Posteriormente, se realizaron 3 lavados con 500 cm^3 de hexano anhidro a 60°C y 3 lavados con 500 cm^3 de hexano anhidro a temperatura ambiente. El componente de catalizador sólido obtenido luego se secó al vacío en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura que oscilaba entre 40 y 45°C.

Procedimiento general para la prueba de polimerización

Se utilizó un autoclave de acero de 4 litros, equipado con agitador, manómetro, termómetro, sistema catalizador de alimentación, líneas de alimentación de monómero y camisa termorreguladora. El reactor se cargó con 0,01g del componente catalizador sólido de 0,76 g de TEAL, 0,06g de ciclohexilmetildimetoxisilano, 3,2 l de propileno y 2,0 l de hidrógeno. El sistema se calentó a 70°C durante 10 min. con agitación y se mantuvo en estas condiciones durante 120 min. Al final de la polimerización, el polímero se recuperó mediante la eliminación de los monómeros que no habían reaccionado y se secó al vacío.

EJEMPLO 1

En un reactor de recipiente equipado con un agitador IKA RE 166 que contiene 1,062 g de EtOH anhidro a-8°C se introdujeron con agitación 547 g de $MgCl_2$ y 11 g de agua. Una vez finalizada la adición de $MgCl_2$, la temperatura se elevó hasta 108°C y este valor se mantuvo durante 20 horas. Posteriormente, mientras se mantenía la temperatura a 108°C, la mezcla se alimentaba mediante una bomba volumétrica configurada a 62 ml/min, junto con el aceite OB 55 alimentado mediante una bomba volumétrica configurada a 225 ml/min, a una unidad de emulsificación que operaba a 2.800 rpm y producía una emulsión de la mezcla en el aceite. La mezcla y el aceite se alimentaban de manera continua; la mezcla a aproximadamente 108°C se descargaba de forma continua en un recipiente que contenía 22 litros de hexano frío que se mantuvo bajo agitación y se enfrió de modo que la temperatura final no fuera mayor que 12°C. Después de 24 horas, las partículas sólidas del aducto recuperado se lavaron con hexano y se secaron al vacío a 40°C. El análisis de la composición mostró que las partículas contenían 63% en peso de EtOH, 1,0% de agua y el resto era $MgCl_2$. La porosidad, debido a los poros, hasta 1 µm era de 0,106 cm^3/g, mientras que el radio medio de poro era de 2204. Su tamaño medio de partícula (P50) era de 67.8µm. El SPAN fue de 1,6.

El aducto se utilizó para preparar, de conformidad con el procedimiento general, el componente catalizador de las propiedades que se informan en la Tabla 1. Luego se utilizó el catalizador en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento descrito anteriormente, cuyos resultados se informan en la Tabla 2. Además, algunas de las partículas del aducto así obtenido fueron sometidas a una prueba de estabilidad mecánica por ultrasonido llevada a cabo de conformidad con el método descrito anteriormente. Después de 5 minutos de tratamiento, el P50 se convirtió en 52,5µm mientras que el SPAN se mantuvo sin cambios (1,6).

EJEMPLO 2

Se utilizó el mismo procedimiento que se describió para el ejemplo 1, con la diferencia de que se introdujeron 20g de agua.

El análisis de la composición mostró que las partículas contenían 63,5 % en peso de EtOH, 1,9% de agua y el resto era $MgCl_2$. La porosidad, debido a los poros, hasta 1 µm era de 0,152 cm^3/g, mientras que el radio medio de poro era de 2610. Su tamaño medio de partícula (P50) era de 71.1 µm. El SPAN fue de 1,8. El aducto se utilizó para preparar, de conformidad con el procedimiento general, el componente catalizador de las propiedades que se informan en la Tabla 1. Luego se utilizó el catalizador en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento descrito anteriormente, cuyos resultados se informan en la Tabla 2. Además, algunas de las partículas del aducto así obtenido fueron sometidas a una prueba de estabilidad mecánica por ultrasonido llevada a cabo de conformidad con el método descrito anteriormente. Después de 5 minutos de tratamiento, el P50 se convirtió en 53,8 µm mientras que el SPAN fue de 2,0.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

Se utilizó un aducto $MgCl_2$-EtOH preparado de conformidad con el procedimiento del Ejemplo 1, con la diferencia de que se empleó una cantidad menor de agua. El análisis de la composición mostró que las partículas contenían 64,4% en peso de EtOH, 0,5% de agua y el resto, $MgCl_2$ La porosidad, debido a los poros, hasta 1 µm era 0,115 cm^3/g mientras que el radio medio de los poros era 1640. Su tamaño medio de partícula (P50) era de 67.3 µm. El SPAN fue de 1,6. El aducto se utilizó para preparar, de conformidad con el procedimiento general, el componente catalizador de las propiedades que se informan en la Tabla 1. Luego se utilizó el catalizador en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento descrito anteriormente, cuyos resultados se informan en la Tabla 2.

Además, algunas de las partículas del aducto así obtenido fueron sometidas a una prueba de estabilidad mecánica por ultrasonido llevada a cabo de conformidad con el método descrito anteriormente. Después de 5 minutos de tratamiento, el P50 se convirtió en 33,8 µm mientras que el SPAN fue de 2,6.

EJEMPLO 4

El aducto preparado de conformidad con el procedimiento del Ejemplo 2 se desalcoholó térmicamente mediante flujo de nitrógeno hasta que el contenido de EtOH alcanzó 54,3% en peso y el contenido de agua fue 1,8%. El aducto así desalcoholado mostró una porosidad de 0,258 cm^3/g y un radio medio de poro de 1774. El aducto desalcoholado se utilizó para preparar, de conformidad con el procedimiento general, el componente catalizador de las propiedades que se informan en la Tabla 1. Luego se utilizó el catalizador en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento descrito anteriormente. Los resultados se informan en la Tabla 2.

EJEMPLO 5

El aducto preparado de conformidad con el procedimiento del Ejemplo 2 se desalcoholó térmicamente mediante flujo de nitrógeno hasta que el contenido de EtOH alcanzó 55,6% en peso y el contenido de agua fue 1,8%. El aducto así desalcoholado mostró una porosidad de 0,237 cm^3/g y un radio medio de poro de 1807. El aducto desalcoholado se utilizó para preparar, de conformidad con el procedimiento general, el componente catalizador de las propiedades que se informan en la Tabla 1. Luego se utilizó el catalizador en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento descrito anteriormente. Los resultados se informan en la Tabla 2.

EJEMPLO 6

El aducto preparado de conformidad con el procedimiento del Ejemplo 2 se desalcoholó térmicamente mediante flujo de nitrógeno hasta que el contenido de EtOH alcanzó 57,5% en peso y el contenido de agua fue 1,8%. El aducto así desalcoholado mostró una porosidad de 0,151cm^3/g y un radio medio de poro de 2065. El aducto desalcoholado se utilizó para preparar, de conformidad con el procedimiento general, el componente catalizador de las propiedades que se informan en la Tabla 1. Luego se utilizó el catalizador en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento descrito anteriormente. Los resultados se informan en la Tabla 2.

EJEMPLO COMPARATIVO 7

El aducto preparado de conformidad con el procedimiento del Ejemplo Comparativo 3 se desalcoholó térmicamente mediante flujo de nitrógeno hasta que el contenido de EtOH alcanzó 57,2% en peso y el contenido de agua fue 0,4%. El aducto así desalcoholado mostró una porosidad de 0,229 cm^3/g y un radio medio de poro de 1069. El aducto desalcoholado se utilizó para preparar, de conformidad con el procedimiento general, el componente catalizador de las propiedades que se informan en la Tabla 1. Luego se utilizó el catalizador en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento descrito anteriormente. Los resultados se informan en la Tabla 2.

EJEMPLO COMPARATIVO 8

El aducto preparado de conformidad con el procedimiento del Ejemplo Comparativo 3 se desalcoholó térmicamente mediante flujo de nitrógeno hasta que el contenido de EtOH alcanzó 54% en peso y el contenido de agua fue 0,4%. El aducto así desalcoholado mostró una porosidad de 0,249 cm^3/g y un radio medio de poro de 1155. El aducto desalcoholado se utilizó para preparar, de conformidad con el procedimiento general, el componente catalizador de las propiedades que se informan en la Tabla 1. Luego se utilizó el catalizador en una prueba de polimerización llevada a cabo de conformidad con el procedimiento descrito anteriormente. Los resultados se informan en la Tabla 2.

TABLA 1

Ejemplo	Ti	Mg	ID
	% en peso	% en peso	% en peso
1	2,9	19,3	10,1
2	3,3	19,2	9,6
Comp. 3	2,7	19,4	10,8
4	3,1	19,4	8,9
5	3,0	19,5	8,9
6	2,8	19,2	10,2
Comp. 7	2,7	19,3	11,3
Comp. 8	3,1	18	13,4

TABLA 2

Ejemplo	Actividad	I.I	Porosidad del polímero (cm^3/g)	Ruptura del polímero
1	66	96,9	S.D.	Nd
2	64	96,8	S.D.	Nd
Comp. 3	56,6	97,5	S.D.	S.D.
4	69,7	97,2	0,183	3,7

Ejemplo	Actividad	I.I	Porosidad del polímero (cm^3/g)	Ruptura del polímero
5	73	97,6	0,186	3,8
6	73,3	97,6	0,126	S.D.
Comp. 7	67,2	97,5	0,095	4,5
Comp. 8	60,4	93,8	S.D.	4,3

REIVINDICACIONES

1. Un aducto que comprende cloruro de magnesio y etanol, donde los moles de etanol por mol de cloruro de magnesio varían de 2 a 5 y la relación entre el radio medio de poro del aducto determinado por la porosidad de mercurio y medida en Angstrom y por poros de hasta 1 µm y los moles de etanol por mol de cloruro de magnesio es mayor que 500, donde la porosidad de mercurio se determinó por intrusión de mercurio bajo presión mediante el uso de un porosímetro Carlo Erba modelo "Pascal 240".

2. El aducto sólido de la reivindicación 1, donde la relación entre el radio medio de poro de dicho aducto y los moles de etanol es mayor que 540.

3. El aducto sólido de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación entre el radio medio de poro de dicho aducto y los moles de etanol es mayor que 600 en correspondencia con una cantidad de moles de etanol que oscilan entre 2,2 y 4,5.

4. El aducto sólido de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene una morfología sustancialmente esférica y un diámetro medio de entre 5 y 150 µm.

5. El aducto sólido de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene una porosidad de mercurio que oscila entre 0,05 y 0,2 cm^3/g con poros que tienen un radio medio de los poros de entre 0,18 y 0,35 µm.

6. Los aductos sólidos obtenidos por desalcoholación parcial de los aductos sólidos de la reivindicación 1, caracterizados por tener un contenido de 0,1 a 3 moles de etanol por mol de $MgCl_2$, y por una porosidad, determinada con el método de Hg, de 0,2 a 1,5 cm^3/g con poros que tienen radio medio de poro de 0,14 a 0,3 µm, donde la porosidad de mercurio se determinó por intrusión de mercurio bajo presión mediante el uso de un porosímetro Carlo Erba modelo "Pascal 240".

7. El procedimiento para la preparación de los aductos sólidos de la reivindicación 6, que comprende:

(a) en una primera etapa, mezclar $MgCl_2$, y etanol, calentar el sistema a la temperatura de fusión del aducto $MgCl_2$-alcohol o superior y mantener dichas condiciones de manera de obtener un aducto completamente fundido; esta etapa se **caracteriza por** el hecho de que se añade una cantidad adicional de agua con el fin de llevar su contenido a por lo menos 0,8% del peso total de la mezcla de $MgCl_2$, etanol y agua;

(b) en una etapa posterior, emulsionar dicha mezcla de aducto en un medio líquido que es inmiscible y químicamente inerte a este;

(c) enfriar la mezcla de aducto por contacto con un líquido de enfriamiento inerte y así obtener la solidificación del aducto y

(d) someter el aducto solidificado a un tratamiento de desalcoholación mediante la disminución del contenido de etanol entre 0,1 a 3 moles por mol de $MgCl_2$.

8. Los componentes del catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenidos por reacción de los aductos sólidos de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-6 anteriores con uno o más compuestos de metales de transición.

9. Los componentes del catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 8 donde el compuesto del metal de transición se selecciona entre compuestos de titanio de fórmula $Ti(OR)_nX_{y-n}$ donde n es un valor entre 0 e y; e y es la valencia de titanio; X es cloro y R es un radical de hidrocarburo.

10. Los componentes del catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 9, donde la reacción entre el compuesto del metal de transición y el aducto se lleva a cabo en presencia de un compuesto donador de electrones seleccionado entre ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas.

11. El catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende el producto de la reacción entre un componente catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8-10 y un compuesto de organoaluminio.

12. El catalizador para la polimerización de olefinas de conformidad con la reivindicación 11, donde el compuesto de organoaluminio es un compuesto de Al-trialquilo.

13. El catalizador para la polimerización de olefinas de conformidad con la reivindicación 11 o 12, que comprende además un donador externo.

14. El proceso para la polimerización de olefinas de fórmula CH_2=CHR, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbono con 1 a 12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13.