

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 228**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2012 PCT/EP2012/070136**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO2013057036**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012 E 12770490 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2771371**

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

30 Prioridad:

19.10.2011 EP 11185721
19.10.2011 US 201161549127 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NIFANT'EV, ILYA;
MIGNOGNA, ALESSANDRO;
BAGROV, VLADIMIR;
ESPOSITO, SIMONA;
GUIDOTTI, SIMONA;
MORINI, GIAMPIERO;
PATER, JOACHIM T. M.;
PIEMONTESI, FABRIZIO y
TOLORAYA, SOPHIA A.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 617 228 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

Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas

La presente invención se relaciona con componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, en particular, propileno, que comprenden un soporte basado en dihaluro de Mg en el que se apoyan átomos de Ti y al menos un donador de electrones de una clase específica de compuestos. La presente invención se relaciona, además, con catalizadores obtenidos de dichos componentes y con su uso en procesos para la polimerización de olefinas, en particular propileno.

Los componentes catalizadores del tipo Ziegler-Natta para la polimerización estereoespecífica de olefinas son ampliamente conocidos en la técnica. Los últimos catalizadores desarrollados para la polimerización de propileno comprenden un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el que se apoyan un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno, utilizado en combinación con un compuesto de Al-alquilo y en general, con un donador externo que se necesita para obtener mayor isotacticidad. Una de las clases preferidas de donadores internos está constituida por los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos como benzoatos y ftalatos, estos últimos son los más utilizados dados sus excelentes rendimientos. Los ftalatos se utilizan como donadores internos con alquilalcoxisilanos como donador externo. Este sistema catalizador es capaz de generar buenos rendimientos en términos de actividad y polímeros de propileno con alta isotacticidad e insolubilidad del xileno provistos con una distribución de peso molecular intermedia.

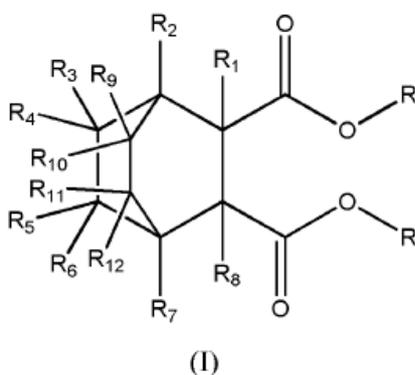
Dado que se ha considerado que el uso de algunos ftalatos genera problemas potenciales de toxicidad, el interés en la exploración de clases alternativas de donadores ha aumentado.

Los derivados de dicarboxilato de alquil ciclohexano son una clase de compuestos conocidos y se utilizan como modificadores de donadores internos en la preparación del catalizador ZN para la polimerización estereoespecífica de propileno. Su uso se divulga por ejemplo en US2009/0069515 y WO2004/087771. Ambos documentos, así como también KR 10-2010-0066612, mencionan el posible uso de estructuras bicíclicas que tienen al menos un anillo de C6 miembros. En la última solicitud de patente, solo se muestran los componentes catalizadores que contienen derivados de dicarboxilato de norborneno. Los resultados obtenidos por estos catalizadores no son buenos en términos de relación actividad/estereoespecificidad.

WO2004/087771 menciona la posibilidad de colocar sustituyentes o puentes en el anillo ciclohexano para forzar la molécula hacia conformaciones en las que los grupos carboxilato tienen mayor proximidad. Aunque esta indicación resulta totalmente vaga en ausencia de un análisis conformacional que determine la energía asociada con cada conformación posible, se nota que de conformidad con la Tabla 1, el derivado de dicarboxilato de norbornano tiene los peores rendimientos en términos de relación actividad/estereoespecificidad.

Por lo tanto, ha sido sorprendente descubrir que algunas estructuras bicíclicas específicas pueden generar componentes catalizadores que ofrecen alta actividad y estereoespecificidad en la polimerización de propileno y buteno-1.

Es un objeto de la presente invención un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti y un compuesto donador de electrones de la siguiente fórmula (I)



donde

Los grupos R₁ a R₁₂, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ que contienen, opcionalmente, un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, O, N y Si, los grupos R iguales o diferentes entre sí son grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ y los grupos carboxilato están en transconfiguración entre sí.

Preferentemente, los grupos R se seleccionan de grupos hidrocarburo C₁-C₁₀, más preferentemente de grupos alquilo C₁-C₅ como metilo, etilo o isobutilo.

Preferentemente, R_1 y R_8 se seleccionan de hidrógeno y grupos alquilo C_1-C_5 . Preferentemente, no son simultáneamente grupos alquilo y más preferentemente son hidrógeno.

Todos los otros grupos R_2-R_7 y R_9-R_{12} se pueden seleccionar preferentemente e independientemente de hidrógeno y grupos hidrocarburo C_1-C_{10} y más preferentemente de hidrógeno y grupos alquilo C_1-C_6 .

5 Preferentemente, los grupos R_2-R_7 y R_9-R_{12} no son simultáneamente grupos hidrocarburo. Más preferentemente, entre los grupos R_2-R_7 y R_9-R_{12} los que están relativamente distantes de los carboxilatos son grupos hidrocarburo. Más preferentemente, un solo grupo R_2-R_7 y R_9-R_{12} por cada ciclo de la estructura de biciclo (I) se selecciona de grupos hidrocarburo. En una realización particularmente preferida, R se selecciona preferentemente de grupos alquilo C_1-C_5 lineales. Se prefieren particularmente las estructuras en las que todos los grupos R_1-R_{12} son hidrógeno.

10 Los ejemplos no limitantes de estructuras (I) son las siguientes:

Trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dietilo, trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de diisobutilo, 1-isopropil-4-metiltrans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dietilo, 5-isopropil-7-metil trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dietilo, 5-isopropil-7-metil trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de diisobutilo, trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de bis(2-etilhexilo), trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dibutilo, trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de diisopropilo, trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dimetilo, trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dipropilo, trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de 2-(2-etilhexil) 3-(2-etilpentil) 1-isopropil-4-metilo, 1-isopropil-4-metiltrans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dibutilo, 1-isopropil-4-metil trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de diisopropilo, 1-isopropil-4-metil trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dimetilo, 1-isopropil-4-metil trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dipropilo, trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de bis(2-etilhexil) 5-isopropil-7-metilo, 5-isopropil-7-metiltrans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dibutilo, 5-isopropil-7-metil trans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de diisopropilo, 5-isopropil-7-metiltrans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dimetilo, 5-isopropil-7-metiltrans-biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dipropilo.

25 Como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores de la invención comprenden, además de los donadores de electrones mencionados, 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 donadores de electrones anteriormente mencionados que se apoyan en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferentemente $MgCl_2$ en forma activa que es ampliamente conocido de la bibliografía de patente como un soporte para los catalizadores de Ziegler-Natta. Las patentes USP 4,298,718 y USP 4,495,338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en los catalizadores de Ziegler-Natta. Se sabe a partir de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o co-soporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por un espectro de rayos X en el que la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo disminuye en intensidad y es reemplazada por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia los ángulos inferiores en relación con aquellos de la línea más intensa.

Los compuestos de titanio preferidos utilizados en el componente catalizador de la presente invención son $TiCl_4$ y $TiCl_3$; además, se pueden utilizar Ti-haloalcoholatos de la fórmula $Ti(OR)_{q-y}X_y$, donde q es la valencia de titanio, y es un número entre 1 y q-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

La preparación del componente catalizador sólido se puede realizar de conformidad con varios métodos.

40 De conformidad con uno de estos métodos, el dicloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donadores de electrones se trituran juntos en condiciones en las que se produce la activación del dicloruro de magnesio. El producto obtenido se puede tratar una o más veces con un exceso de $TiCl_4$ a una temperatura entre 80 y 135°C. Este tratamiento es seguido por lavados con disolventes de hidrocarburo hasta que los iones de cloruro desaparecen. De conformidad con otro método, el producto obtenido por la co-trituración del cloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donadores de electrones se tratan con hidrocarburos halogenados como 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorometano, etc. El tratamiento se realiza durante 1 a 4 horas y a una temperatura entre 40°C y el punto de ebullición del hidrocarburo halogenado. Otro método comprende la reacción entre alcoholatos o cloroalcoholatos de magnesio (en particular cloroalcoholatos preparados de conformidad con USP 4,220,554) y un exceso de $TiCl_4$ en presencia de los compuestos donadores de electrones a una temperatura de aproximadamente 80 a 120°C.

55 De conformidad con un método preferido, el componente catalizador sólido se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_{q-y}X_y$, donde q es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y q, preferentemente $TiCl_4$, 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, preferentemente entre 2 y 3,5 y R es un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 18 átomos de carbono. El aducto se puede preparar adecuadamente en forma esférica mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, que funciona en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). La emulsión se calienta rápidamente, haciendo que el aducto se solidifique en la forma de partículas esféricas. Los ejemplos de aductos esféricos preparados de conformidad con

- este procedimiento se describen en USP 4,399,054 y USP 4,469,648 . El aducto así obtenido puede reaccionar directamente con compuesto Ti o puede someterse previamente a una desalcoholización controlada térmica (80-130°C) para obtener un aducto en el que el número de moles del alcohol es generalmente inferior a 3, preferentemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto Ti se puede producir suspendiendo el aducto (desalcoholizado o como tal) en $TiCl_4$ frío (generalmente 0°C); la mezcla se calienta a 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ se puede realizar una o más veces. Los compuestos donadores de electrones se pueden agregar en las relaciones deseadas durante el tratamiento con $TiCl_4$. La preparación de los componentes catalizadores en forma esférica se describen por ejemplo en las solicitudes de patente europea EP-A-395083, EP-A-553805 , EP-A-553806 , EPA601525 y WO98/44001 .
- 5
- 10 Los componentes catalizadores sólidos obtenidos de conformidad con el método anterior muestran un área de superficie (por método B.E.T.), generalmente entre 20 y 500 m^2/g y preferentemente entre 50 y 400 m^2/g , y una porosidad total (por método B.E.T) mayor a 0,2 cm^3/g , preferentemente entre 0,2 y 0,6 cm^3/g . La porosidad (método Hg) debido a poros con radio hasta 10,000Å generalmente oscila entre 0,3 y 1,5 cm^3/g , preferentemente entre 0,45 y 1 cm^3/g .
- 15 El componente catalizador sólido tiene una granulometría que oscila entre 5 y 120 μm y más preferentemente entre 10 y 100 μm
- Como se mencionó, en cualquiera de estos métodos de preparación, los compuestos donadores de electrones deseados se pueden agregar como se encuentran, o en forma alternativa, se pueden obtener in situ utilizando un precursor adecuado capaz de transformarse en el compuesto donador de electrones deseado mediante, por ejemplo, reacciones químicas conocidas, como eterificación, alquilación, esterificación, transesterificación, etc. Independientemente del método de preparación utilizado, la cantidad final del compuesto donador de electrones de fórmula (I) es tal que su relación molar respecto de los átomos de Ti oscila entre 0,01 y 3, preferentemente entre 0,2 y 2 y más preferentemente entre 0,3 y 1,5.
- 20
- 25 Los componentes catalizadores sólidos de conformidad con la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante su reacción con compuestos de organoaluminio de conformidad con métodos conocidos.
- En particular, un objeto de la presente invención es un catalizador para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido poniendo en contacto:
- 30 (i) el componente catalizador sólido como se divulgó anteriormente y
- (ii) un compuesto de alquilaluminio y
- (iii) opcionalmente un compuesto donador de electrones externo.
- El compuesto Al alquilo (ii) se elige preferentemente entre compuestos de trialquil aluminio como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$, posiblemente en mezcla con los trialquilaluminios anteriormente citados.
- 35
- Los compuestos donadores de electrones externos adecuados (iii) incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas.
- Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es la de compuestos de silicio de fórmula $(R_6)_a(R_7)_bSi(OR_8)_c$, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 4 y la suma (a+b+c) es 4; R_6 , R_7 , y R_8 , son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1 a 18 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos. Se prefieren particularmente los compuestos de silicio donde a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R_6 y R_7 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3 a 10 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos y R_8 es un grupo alquilo C_1-C_{10} , en particular metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, (donador D) de dicitlopentildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)texildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano. Además, se prefieren los compuestos de silicio donde a es 0, c es 3, R_7 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos y R_8 es metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano. El compuesto donador de electrones (iii) se utiliza en una cantidad para producir una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones (iii) entre 0,1 y 500, preferentemente entre 1 y 300 y más preferentemente entre 3 y 100.
- 40
- 45
- 50
- 55 Por lo tanto, constituye un objeto de la presente invención un proceso para la (co)polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, producido en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

- (i) el componente catalizador sólido de la invención;
- (ii) un compuesto de alquilaluminio y
- (iii) opcionalmente un compuesto donador de electrones (donador externo).

5 El proceso de polimerización se puede llevar a cabo de conformidad con técnicas conocidas, por ejemplo, polimerización de suspensión o solución utilizando como diluyente o disolvente un hidrocarburo inerte, o una polimerización a granel utilizando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como medio de reacción. Además, es posible realizar el proceso de polimerización en fase gaseosa en uno o más reactores de lecho más fluidizado o mecánicamente agitado.

10 Las olefinas preferidas $CH_2=CHR$ son propileno y buteno-1.

La polimerización se realiza generalmente a una temperatura entre 20 y 120°C, preferentemente entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se produce en fase gaseosa la presión operativa oscila generalmente entre 0,5 y 5 MPa, preferentemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización a granel, la presión de funcionamiento oscila generalmente entre 1 y 8 MPa, preferentemente entre 1,5 y 5 MPa.

15 Como se explicó, el catalizador muestra rendimientos muy interesantes en la polimerización de propileno pero también en la polimerización de buteno-1 dado que puede generar polibuteno-1 con altos rendimientos y alta estereoespecificidad.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la invención sin limitarla.

Caracterizaciones

20 Determinación de Ti

La determinación del contenido Ti en el componente catalizador sólido se ha realizado mediante espectrometría de emisión por plasma con acoplamiento inductivo en un espectrómetro LC.P "ARL Accuris".

25 La muestra se preparó ponderando de manera analítica, en un crisol de platino "fluyente", 0,1÷0,3 gramos de catalizador y 3 gramos de mezcla de metaborato de litio/tetraborato en 1/1. El crisol se colocó en una llama Bunsen débil para la etapa de quemado y posteriormente después de la adición de algunas gotas de solución KI se insertó en un aparato especial "Claisse Fluxy" para el quemado completo. El residuo se recolectó con un 5% v/v de solución de HNO_3 y el titanio se analizó mediante ICP en una longitud de onda de 368,52 nm.

Determinación del contenido del donador interno

30 La determinación del contenido del donador interno en el compuesto catalítico sólido se realizó a través de una cromatografía de gas. El componente sólido se disolvió en agua ácida. La solución se extrajo con acetato de etilo, se agregó un estándar interno, y se analizó una muestra de la fase orgánica en un cromatógrafo de gas para determinar la cantidad de donador presente en el compuesto catalizador de inicio.

Determinación de X.I.

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

40 Determinación de la viscosidad intrínseca (IV).

45 Una cantidad ponderada de la muestra se disolvió en tetrahidronaftalato (THN) a una temperatura controlada de 135°C. El tiempo de flujo de esta solución diluida se determina con un sistema Sematech Cinevisco equipado con un viscosímetro capilar modificado Ubbelohde, que se calienta a 135°C. Se agregó Irganox 1010 como un antioxidante para minimizar el fenómeno de degradación del peso molecular. Los cálculos de IV se realizaron utilizando la ecuación de Huggins y asumiendo que el coeficiente de Huggins es igual a 0,35. Los tiempos de flujo y las soluciones se corrigieron teniendo en cuenta las contribuciones por la energía cinética. Las concentraciones de solución se evaluaron analizando el cambio de los volúmenes de THN de temperatura ambiente a 135°C.

Índice de fluidez (MFR)

El índice de fluidez MIL del polímero se determinó de conformidad con la ISO 1133 (230°C, 2,16kg).

50 EJEMPLOS

Procedimiento para la preparación del aducto esférico

Se preparó una cantidad inicial de $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{M}_5\text{OM}$ microesferoide de conformidad con el método descrito en el Ejemplo 2 de WO98/44009, pero operando a una escala mayor. El aducto de soporte tuvo un P50 de aproximadamente 25 micrones y un contenido de etanol de aproximadamente un 56% en peso.

Procedimiento general para la preparación del componente catalizador sólido

5 En un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro, se introdujeron 250 ml de TiCl_4 a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar a 0°C , durante la agitación, el donador interno y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente) se agregaron en forma secuencial en el matraz. La cantidad de donador interno cargado permitió cargar una relación molar Mg/donador de 6. La temperatura se elevó a 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Posteriormente, se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó asentar y se obtuvo el líquido sobrenadante a 100°C . Después de extraer el sobrenadante, se agregó TiCl_4 fresco adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se agitó posteriormente a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se interrumpió la agitación nuevamente, el sólido se dejó reposar y se obtuvo el sobrenadante.

15 El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 ml) en gradiente de temperatura a 60°C y una vez (100 ml) a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó posteriormente al vacío y se analizó. La composición medida del sólido se describe en la Tabla 1.

Procedimiento general para la polimerización del propileno

20 Se purgó un autoclave de acero de 4 litros con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación del catalizador, líneas de alimentación del monómero y una cubierta de termostatación, con flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora. Posteriormente, a 30°C en flujo de propileno, se cargaron en secuencia con 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt_3 , 0,076 g de (donador D) de dicitlopentildimetoxisilano y 0,006-0,010 g del componente catalizador sólido. El autoclave se cerró; posteriormente se agregaron 2,0 NL de hidrógeno. Posteriormente, bajo agitación, se agregaron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó a 70°C en cinco minutos y se realizó la polimerización a esta temperatura durante dos horas. Al final de la polimerización, el propileno que no reaccionó se removió; el polímero se recuperó y secó a 70°C al vacío durante tres horas. Posteriormente se pesó y fraccionó el polímero con o-xileno para determinar la cantidad de fracción insoluble de xileno (X.I.).

Procedimiento general para la polimerización de 1-buteno.

30 Se purgó un autoclave de acero de 4 litros con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación del catalizador, líneas de alimentación del monómero y una cubierta de termostatación, con flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora. Posteriormente, se cargaron 1350 gramos de 1-buteno en el autoclave, junto con 0,7 gramos de triisobutilaluminio (TIBA) y 1 N1 de hidrógeno. Luego, el autoclave se calentó a la temperatura de polimerización de 75°C .

35 Se activaron aproximadamente 6 mg del componente catalizador sólido con 0,7 gramos de triisobutilaluminio (TIBA) y 0,036g de texiltrimetoxisilano en una solución de i-hexano. Después de algunos minutos de preactivación, la suspensión del catalizador se cargó en un vial de acero inoxidable y se inyectó en el autoclave mediante sobrepresión de nitrógeno.

40 Después de 120 minutos de tiempo de polimerización, el agitador se detuvo, la presión en el autoclave aumentó con nitrógeno a 20 bar-g, y la válvula inferior se abrió para descargar la solución de polímero/monómero en un tanque de acero calentado. La solución se trató durante 10 minutos con vapor. Después de enfriar a temperatura ambiente, el tanque de acero se abrió y se recolectó el polímero húmedo. Se secó en un horno al vacío a 70°C durante 3 noches.

Ejemplos 1 a 6, y ejemplos comparativos 1 a 5

Se utilizaron varios donadores en la preparación del componente catalizador sólido, siguiendo la descripción anteriormente dada. Los donadores utilizados se enumeran en la tabla 1.

45 Los componentes catalizadores sólidos así obtenidos se analizaron para verificar su composición, y se probaron en la polimerización de propileno, utilizando el método anteriormente descrito. El titanio y el contenido de donador interno de los componentes catalizadores sólidos y su rendimiento en la polimerización también aparecen en la Tabla 1.

Ejemplo 7

50 El componente catalizador sólido del Ejemplo 1 se utilizó en la polimerización de 1-buteno, de conformidad con el método de polimerización general descrito anteriormente. El rendimiento de la polimerización y los resultados del análisis del polímero aparecen en la Tabla 2.

Tabla 1. Composición y rendimiento de catalizadores ejemplares en la polimerización de propileno

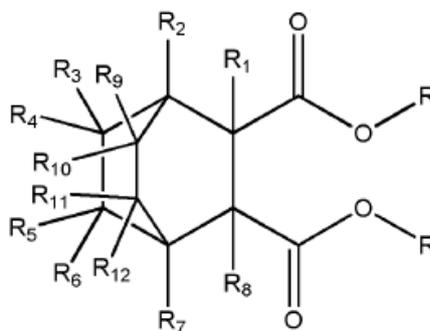
Ej.	Nombre del donador interno		Ti	Kilometr	XI	MIL
		% en peso	% en peso	aje kg/g	% en peso	g/10'
1	<i>Trans</i> -biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dietilo	9,7	2,6	69	98,4	4,3
2	<i>Trans</i> -biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de diisobutilo	15,8	3,3	76	97,8	6,8
3	1-isopropil-4-metil <i>trans</i> -biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dietilo	18,5	3,2	41	96,6	4,2
4	5-isopropil-7-metil <i>trans</i> -biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dietilo	11,0	2,9	53	97,9	3,4
5	5-isopropil-7-metilo <i>trans</i> -biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de diisobutilo	14,2	3,1	40	96,9	6,2
6	1,4-dimetil <i>trans</i> -biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dietilo	21,1	2,7	25	97,4	3,2
C1	<i>Cis</i> -biciclo[2.2.2]octano-2,3-di-carboxilato de dietilo	6,3	3,2	9	94,8	12,2
C2	<i>endo</i> -, <i>exo</i> -biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-di-carboxilato de dietilo	ND	3,4	13	94,7	ND
C3	<i>endo</i> -, <i>endo</i> -biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-di-carboxilato de dietilo	ND	3,3	14	96,0	ND
C4	<i>endo</i> -, <i>exo</i> -biciclo[2.2.1]heptano-2,3-di-carboxilato de dietilo	13,4	3,2	16	95,3	7,2
C5	<i>endo</i> -, <i>endo</i> -biciclo[2.2.1]heptano-2,3-di-carboxilato de dietilo	4,6	3,4	27	95,6	1,3
N.D. sin datos						

Tabla 2. Composición y rendimiento de catalizadores ejemplares en la polimerización de 1-buteno

Ej.	Nombre del donador interno		Ti	Kilometraje	XI	IV
		% en peso	% en peso	kg/g	% en peso	dL/g
7	<i>trans</i> -biciclo[2.2.2]octano-2,3-dicarboxilato de dietilo	9,7	2,6	42	98,1	1,82

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti y un compuesto donador de electrones de la siguiente fórmula (I)



(I)

5

donde los grupos R₁ a R₁₂, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ que contienen, opcionalmente, un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, O, N y Si, los grupos R iguales o diferentes entre sí son grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ y los grupos carboxilato están en transconfiguración entre sí.

2. El componente catalizador de la reivindicación 1, donde los grupos R se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₁₀.

10 3. El componente catalizador de la reivindicación 1, donde R₁ y R₈ se seleccionan de hidrógeno y grupos alquilo C₁-C₅.

4. El componente catalizador de la reivindicación 3, donde los grupos R₁ y R₈ no son simultáneamente grupos alquilo.

5. El componente catalizador de la reivindicación 4, donde los grupos R₁ y R₈ son hidrógeno.

15 6. El componente catalizador de la reivindicación 1, donde los grupos R₂-R₇ y R₉-R₁₂ se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos hidrocarburos C₁-C₁₀.

7. El componente catalizador de la reivindicación 1, donde un solo grupo R₂-R₇ y R₉-R₁₂ por cada ciclo de la estructura de biciclo (I) se selecciona de grupos hidrocarburo.

8. El componente catalizador de la reivindicación 1, donde todos los grupos R₁ - R₁₂son hidrógeno.

20 9. Un catalizador para la (co)polimerización de olefinas CH₂=CHR, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido poniendo en contacto:

el componente catalizador sólido de conformidad con las reivindicaciones anteriores y

un compuesto de alquilaluminio y

opcionalmente un compuesto donador de electrones externo.

25 10. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas realizado en presencia del catalizador de conformidad con la reivindicación 9.

11. Un proceso de conformidad con la reivindicación 10 en el que la olefina es buteno-1.

12. Un proceso de conformidad con la reivindicación 10 en el que la olefina es propileno.