

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 923**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2012** **PCT/EP2012/055593**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012** **WO12139897**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2012** **E 12711393 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017** **EP 2697271**

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

30 Prioridad:

12.04.2011 EP 11162016
14.04.2011 US 201161475399 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GUIDOTTI, SIMONA;
MORINI, GIAMPIERO;
ESPOSITO, SIMONA;
MIGNOGNA, ALESSANDRO;
PATER, JOACHIM T. M.;
PIEMONTESE, FABRIZIO y
BRITA, DIEGO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 624 923 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 refiere a componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, en particular, propileno, que comprenden un dihaluro de Mg, un compuesto de Ti que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y al menos dos compuestos donadores de electrones seleccionados de clases específicas.

Los catalizadores ZN modernos que incluyen compuestos de titanio soportados sobre haluros de magnesio son bien conocidos en la técnica. Los catalizadores de este tipo se describen en la Patente de los EE.UU. No. 4,298,718. Dichos catalizadores comprenden tetrahaluros de titanio soportados sobre haluros de magnesio. Aunque los catalizadores tienen alta actividad en la polimerización de alfa-olefinas, como el propileno, no son muy estereoespecíficos. Se han obtenido mejoras en la estereoespecificidad al añadir compuestos donadores de electrones a los componentes catalizadores sólidos.

Se ha obtenido un alto rendimiento en términos de actividad catalítica y estereoespecificidad con los catalizadores descritos en la patente europea No. 045977. Dichos catalizadores tienen, como un componente catalizador sólido, un haluro de magnesio que brinda soporte a un haluro de titanio, preferiblemente $TiCl_4$, y un compuesto donador de electrones, seleccionado de clases específicas de ésteres de ácido carboxílico y, como componente cocatalizador, un sistema formado por un compuesto de Al-trialquilo y un compuesto de silicio que contiene al menos un enlace Si—OR en el que R es un radical hidrocarbilo.

La mayor parte de los catalizadores de polipropileno utilizados hoy en día se basan en diésteres de ftalato como donantes internos usados en combinación con un cocatalizador de alquilaluminio y con alquilalcoxilanos como agentes de control de selectividad (donantes externos). Un tipo particular de estos catalizadores, aquellos dotados de una porosidad relativamente alta, se utiliza también en la preparación de copolímeros heterofásicos de alto impacto que comprenden una matriz de homo o copolímero de propileno cristalino y una cantidad sustancial, en ciertas aplicaciones más del 50 % en peso, de un copolímero a base de etileno poco cristalino, altamente soluble en xileno.

Para esta última aplicación específica, el catalizador tiene que mostrar también una buena estabilidad morfológica que permite producir una cantidad sustancial de copolímero de baja cristalinidad sin mostrar fenómenos de obstrucción, formación de trozos y aglomeración de partículas o adhesión a las paredes del reactor.

Los catalizadores basados en ftalato de alta porosidad están generalmente dotados de esta característica, como se muestra en el documento EP-A-395083, que se obtiene al poner en contacto un compuesto de titanio, un compuesto donador de electrones (ftalato), con un $MgCl_2(EtOH)_m$, donde m es de 0,15 a 1,7 que se ha obtenido a su vez por desalcoholación parcial de aductos con un mayor contenido en alcohol.

Sin embargo, el hecho de que a veces las composiciones de alto impacto producidas con este catalizador muestren un contenido demasiado alto de oligómeros que afectan negativamente sus propiedades y los problemas de toxicidad que pueden estar asociados con el uso de ftalatos conduce a evaluar alternativas para su reemplazo.

La patente europea No. 0361494, EP728769 y la solicitud de patente internacional WO99/57160 describen componentes catalizadores sólidos muy activos para la polimerización de olefinas que comprenden, como compuesto donador de electrones interno, un 1,3-diéter caracterizado por una estructura específica y/o por características de reactividad específicas hacia el cloruro de magnesio anhidro y $TiCl_4$. Según el documento WO99/57160, puede estar presente un donante adicional seleccionado entre ésteres de ácidos carboxílicos y, en particular, malonatos.

Los catalizadores obtenidos a partir de la reacción de dichos componentes catalizadores con un compuesto Al-alquilo presentan una actividad y una estereoespecificidad tan altas en la polimerización de olefinas, que se puede evitar el uso de un donador electrónico externo. Debe observarse que en los documentos antes mencionados los catalizadores a base de 1,3-diéter se preparan siempre a partir de un soporte que no genera un catalizador de alta porosidad. Al tratar de aplicar el método descrito en el documento EP 395083, mediante el uso de 1,3-diéter como donante interno, se ha observado que la velocidad de incorporación del diéter en el catalizador es mucho menor y los catalizadores obtenidos muestran rendimientos disminuidos a un nivel no aceptable en términos de equilibrio entre actividad y estereoespecificidad. Por lo tanto, sería importante encontrar una manera de generar un catalizador libre de ftalatos, que tenga una buena estabilidad morfológica y altas actividades incluso cuando se usa un 1,3-diéter como donador interno.

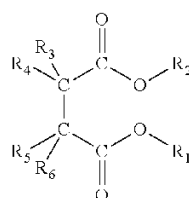
El solicitante ha descubierto ahora que un componente catalizador sólido que tiene una porosidad específica y una composición química específica también es capaz de generar composiciones poliméricas de alto grado de impacto sin el uso de donantes basados en ftalato.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un componente catalizador sólido que comprende un haluro de magnesio, un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y al menos dos compuestos donadores de electrones, uno de los cuales se selecciona entre 1,3 diéteres y el otro se selecciona entre succinatos. Dicho componente catalizador se caracteriza por el hecho de que la relación molar ID/Ti es de 0,30 a 0,90, donde ID es la cantidad molar total de succinato y 1,3-diéter, la relación molar entre el donante 1,3-diéter y el donante succinato es superior o igual a 0,60 y la porosidad determinada por el método de mercurio del componente catalizador sólido debido a poros con radio igual o inferior a 1 μm es de al menos 0,30 cm^3/g .

Preferiblemente, la relación ID/Ti es de 0,45 a 0,75 y más preferiblemente, de 0,50 a 0,80. Preferiblemente, la relación molar del donante 1,3-diéter y del donante succinato varía entre 0,80 y 2 y más preferiblemente, entre 1 y 1,80.

La porosidad es preferiblemente superior a 0,35, más preferiblemente, superior a 0,40 y especialmente, superior a 0,42 cm^3/g .

Los succinatos preferidos son los que pertenecen a la fórmula (I):



(I)

donde los radicales R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, son un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos; los radicales R_3 a R_6 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos y los radicales R_3 a R_6 que se unen al mismo átomo de carbono de la cadena succinato pueden estar unidos entre sí para formar un ciclo.

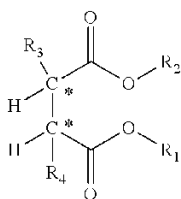
R_1 y R_2 son preferiblemente grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo C_1-C_8 . Los compuestos en los que R_1 y R_2 se seleccionan entre alquilos primarios y, en particular, alquilos primarios ramificados son especialmente preferidos. Los ejemplos de grupos R_1 y R_2 adecuados incluyen metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, 2-etilhexilo. Se prefiere particularmente etilo, isobutilo y neopentilo.

Uno de los grupos preferidos de compuestos descritos por la fórmula (II) es aquel donde R_3 a R_5 son hidrógeno y R_6 es un alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo ramificado, que tiene de 3 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de compuestos de succinato monosustituido adecuados incluyen sec-butilsuccinato de dietilo, texilsuccinato de dietilo, ciclopropilsuccinato de dietilo, norbornilsuccinato de dietilo, trimetilsilsilsuccinato de dietilo, metoxisuccinato de dietilo, p-metoxifenilsuccinato de dietilo, p-clorofenilsuccinato de dietilo, fenolsuccinato de dietilo, ciclohexilsuccinato de dietilo, benzolsuccinato de dietilo, ciclohexilmetilsuccinato de dietilo, t-butilsuccinato de dietilo, isobutilsuccinato de dietilo, isopropilsuccinato de dietilo, neopentilsuccinato de dietilo, isopentilsuccinato de dietilo, dietil(1-trifluorometiletil)succinato, fluorenilsuccinato de dietilo, sec-butilsuccinato de diisobutilo, t-hexilsuccinato de diisobutilo, ciclopropilsuccinato de diisobutilo, norbornilsuccinato de diisobutilo, perhidrosuccinato de diisobutilo, trimetilsilsilsuccinato de diisobutilo, metoxisuccinato de diisobutilo, p-metoxifenilsuccinato de diisobutilo, p-clorofenilsuccinato de diisobutilo, ciclohexilsuccinato de diisobutilo, benzilsuccinato de diisobutilo, metilsuccinato de ciclohexil diisobutilo, t-butilsuccinato de diisobutilo, isobutilsuccinato de diisobutilo, isopropilsuccinato de diisobutilo, neopentilsuccinato de diisobutilo, isopentilsuccinato de diisobutilo, diisobutil(1-trifluorometiletil)succinato, fenilsuccinato de diisobutilo, fluorenilsuccinato de diisobutilo, sec-butilsuccinato, t-hexilsuccinato de dineopentilo, ciclopropilsuccinato de dineopentilo, norbornilsuccinato de dineopentilo, trimetilsilsilsuccinato de dineopentilo, metoxisuccinato de dineopentilo, p-metoxifenilsuccinato de dineopentilo, p-clorofenilsuccinato de dineopentilo, fenilsuccinato de dineopentilo, ciclohexilsuccinato de dineopentilo, benzilsuccinato de dineopentilo, ciclohexilmetilsuccinato de dineopentilo, t-butilsuccinato de dineopentilo, isobutilsuccinato de dineopentilo, isopropilsuccinato de dineopentilo, neopentilsuccinato de dineopentilo, isopentilsuccinato de dineopentilo, (1-trifluorometiletil)succinato de dineopentilo, fluorenilsuccinato de

dineopentilo. Otro grupo preferido de compuestos dentro de los de fórmula (I) es aquel en el que al menos dos radicales de R_3 a R_6 son diferentes de hidrógeno y se seleccionan entre alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C_1 - C_{20} , lineales o ramificados, que contienen opcionalmente heteroátomos. Los compuestos en los que los dos radicales diferentes de hidrógeno están unidos al mismo átomo de carbono son particularmente preferidos. Además, también son particularmente preferidos los compuestos en los que al menos dos radicales diferentes de hidrógeno están enlazados a diferentes átomos de carbono de la cadena succinato, es decir R_3 y R_5 o R_4 y R_6 son particularmente preferidos. Los ejemplos específicos de succinatos disustituídos adecuados incluyen: 2,2-dimetilsuccinato de dietilo, 2-etil-2-metilsuccinato de dietilo, 2-bencil-2-isopropilsuccinato de dietilo, 2-ciclohexilmetil-2-isobutilsuccinato de dietilo, 2-ciclopentil-2-n-butil succinato de dietilo, 2,2-diisobutilsuccinato de dietilo, 2-ciclohexil-2-etilsuccinato de dietilo, 2-isopropil-2-metilsuccinato de dietilo, 2-tetradecil-2-etil succinato de dietilo, 2-isobutil-2-etilsuccinato de dietilo, 2-(1-trifluorometil-etil)-2-metilsuccinato de dietilo, 2-isopentil-2-isobutilsuccinato de dietilo, 2-fenil-2-n-butilsuccinato de dietilo, 2,2-dimetilsuccinato de diisobutilo, 2-etil-2-metilsuccinato de diisobutilo, 2-bezil-2-isopropilsuccinato de diisobutilo, 2-ciclohexilmetil-2-isobutilsuccinato de diisobutilo, 2-ciclopentil-2-n-butilsuccinato de diisobutilo, 2,2-diisobutilsuccinato de diisobutilo, 2-ciclohexil-2-etilsuccinato de diisobutilo, 2-isopropil-2-metilsuccinato de diisobutilo, 2-tetradecil-2-etilsuccinato de diisobutilo, 2-isobutil-2-etilsuccinato de diisobutilo, 2-(1-trifluorometil-etil)-2-metilsuccinato de diisobutilo, 2-isopentil-2-isobutilsuccinato de diisobutilo, 2-fenil-2-n-butil-succinato de diisobutilo, 2,2-dimetilsuccinato de dineopentilo, 2-etil-2-metilsuccinato de dineopentilo, 2-bencil-2-isopropilsuccinato de dineopentilo, 2-ciclohexilmetil-2-isobutilsuccinato de dineopentilo, 2-ciclopentil-2-n-butilsuccinato de dineopentilo, 2,2-diisobutilsuccinato de dineopentilo, 2-ciclohexil-2-etilsuccinato de dineopentilo, 2-isopropil-2-metilsuccinato de dineopentilo, 2-tetradecil-2-etilsuccinato de dineopentilo, 2-isobutil-2-etilsuccinato de dineopentilo, 2-(1-trifluorometil-etil)-2-metilsuccinato de dineopentilo, 2-isopentil-2-isobutilsuccinato de dineopentilo, 2-fenil-2-n-butilsuccinato de dineopentilo. Además, también son particularmente preferidos los compuestos en los que al menos dos radicales diferentes de hidrógeno están enlazados a diferentes átomos de carbono, es decir R_3 y R_5 o R_4 y R_6 son particularmente preferidos. Los ejemplos específicos de compuestos adecuados incluyen dietil 2,3bis (trimetilsilil) succinato, de dietilo 2,2-secbutil-3-metilsuccinato, dietilo 2-(3,3,3, trifluoropropil)-3-metilsuccinato, de dietilo 2,3 bis(2-butil)succinato de dietilo, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de dietilo, 2,3-diciclohexil-2-metil-dietil 2,3-dibencilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietilo, 2,3-di-t-butilsuccinato de dietilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dietilo, 2,3-dineopencilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopencilsuccinato de dietilo, 2,3-(1-trifluorometil-etil)succinato de dietilo, 2,3-tetradecilsuccinato de dietilo, 2,3-fluorenilsuccinato de dietilo, 2-isopropil-3-isobutilsuccinato de dietilo, 2-terbutil-3-isopropilsuccinato de dietilo, 2-ipropil-3-ciclohexilsuccinato de dietilo, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de dietilo, 2-tetradecil-3-ciclohexilmetilsuccinato de dietilo, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de dietilo. 2-isopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diciclohexil-2-metilsuccinato de diisobutilo, 2,3-dibencilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-di-t-butilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diisobutilsuccinato de diisobutilo, 2,3-dineopentilsuccinato de diisobutilo, 2,3-diisopentilsuccinato de diisobutilo, 2,3-(1-trifluorometil-etil) succinato de diisobutilo, 2,3-tetradecilsuccinato de diisobutilo, 2,3-fluorenilsuccinato de diisobutilo, 2-ipropil-3-butilsuccinato de diisobutilo, 2-terbutil-3-ipropilsuccinato de diisobutilo, 2-ipropil-3-ciclohexilsuccinato de diisobutilo, 2-isopentil-3-ciclohexilsuccinato de diisobutilo, 2-tetradecil-3-ciclohexilmetilsuccinato de diisobutilo, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de diisobutilo, succinato de dineopentilo 2,3bis(trimetilsililo), 2,2-secbutil-3-metilsuccinato de dineopentilo, 2-(3,3,3, trifluoropropil)-3-metilsuccinato, 2,3bis(2-etil-butil)succinato de dineopentilo, 2,3-dietil-2-isopropilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diisopropil-2-metilsuccinato de dineopentilo, dineopentil 2,3-diciclohexil-2-metilo, 2,3-dibencilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dineopentilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dineopentilo, 2,3-di-t-butilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dineopentilo, 2,3-dineopentilsuccinato de dineopentilo, 2,3-diisopentilsuccinato de dineopentilo, 2,3-(1-trifluorometil-etil)succinato de dineopentilo, 2,3-tetradecilsuccinato de dineopentilo, 2,3-fluorenilsuccinato de dineopentilo, 2-ipropil-3-butilsuccinato de dineopentilo, 2-terbutil-3-isopropilsuccinato de dineopentilo, 2-isopropil-3-ciclohexilsuccinato de dineopentilo, 2-isopentil-ciclohexilsuccinato de dineopentilo, 2-tetradecil-3-ciclohexilmetil succinato, 2-ciclohexil-3-ciclopentilsuccinato de dineopentilo.

Una subclase preferida de succinatos puede seleccionarse entre los de fórmula (II) a continuación:

(II)



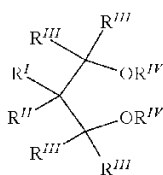
donde los radicales R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, son un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C_1-C_{20} , lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos; y los radicales R_3 y R_4 , iguales o diferentes entre sí, son un grupo alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilalquilo, alquilarilo o arilo C_5-C_{20} , con la condición de que al menos uno de ellos es un alquilo ramificado. Dichos compuestos son, con respecto a los dos átomos de carbono asimétricos identificados en la estructura de fórmula (I), estereoisómeros del tipo (S,R) o (R,S).

R_1 y R_2 son preferiblemente grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo C_1-C_8 . Los compuestos en los que R_1 y R_2 se seleccionan entre alquilos primarios y, en particular, alquilos primarios ramificados son especialmente preferidos. Los ejemplos de grupos R_1 y R_2 adecuados incluyen metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, 2-etilhexilo. Se prefieren particularmente etilo, isobutilo y neopentilo.

Se prefieren particularmente los compuestos en los que los radicales R_3 y/o R_4 son alquilos secundarios, como isopropilo, sec-butilo, 2-pentilo, 3-pentilo o cicloalquilos, como ciclohexilo, ciclopentilo, ciclohexilmetilo.

Los ejemplos de los compuestos mencionados anteriormente incluyen las formas (S,R) (S,R) puras o en mezcla, opcionalmente en forma racémica, de 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dietilo, 2,3-bis(2-etilbutil) succinato de dietilo, 2,3-dibencilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dietilo, 2,3-dineopentilsuccinato de dietilo, 2,3-diciclopentilsuccinato de dietilo, 2,3-diciclohexilsuccinato de dietilo.

Entre los 1,3-diéteres mencionados anteriormente, son particularmente preferidos los compuestos de fórmula (III).



(III)

Donde R^I y R^{II} son iguales o diferentes y son hidrógeno o grupos hidrocarbonados C_1-C_{18} lineales o ramificados, que también pueden formar una o más estructuras cíclicas; los grupos R^{III} , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{18} ; los grupos R^{IV} , iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado de R^{III} , excepto que no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos R^I a R^{IV} puede contener heteroátomos seleccionados entre halógenos, N, O, S y Si.

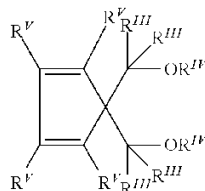
Preferiblemente, R^{IV} es un radical alquilo de 1-6 átomos de carbono y más particularmente, un metilo, mientras que los radicales R^{III} son preferiblemente hidrógeno. Además, cuando R^I es metilo, etilo, propilo o isopropilo, R^{II} puede ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, isopentilo, 2-etilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, fenilo o bencilo; cuando R^I es hidrógeno, R^{II} puede ser etilo, butilo, sec-butilo, terc-butilo, 2-etilhexilo, ciclohexiletilo, difenilmetilo, p-clorofenilo, 1-naftilo, 1-decahidronaftilo; R^I y R^{II} pueden ser iguales y pueden ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, neopentilo, fenilo, bencilo, ciclohexilo, ciclopentilo.

Los ejemplos específicos de éteres que se pueden usar ventajosamente incluyen: 2-(2-etilhexil)1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-1, 3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-cumil-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-naftil)3-dimetoxipropano, 2(p-fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, 2(p-terc-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexilo-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diethyl-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2 1,3-dietoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dietoxipropano, 2,2-di-n-butil-1,3-dietoxipropano, 2,2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-metilciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis (2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis (2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2 2,2-bis (2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis (2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-(2-etilhexil)p-metilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibencil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dibutoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-

dineopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-iso-propil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-bencilo-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano.

Además, son particularmente preferidos los 1,3-diéteres de fórmula (IV)

(IV)

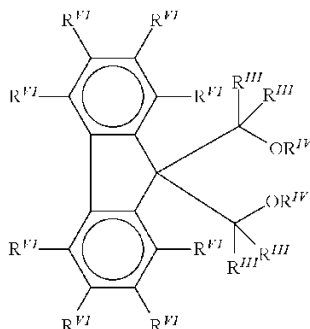


- 5 donde los radicales R^{IV} tienen el mismo significado explicado anteriormente y los radicales R^{III} y R^V , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno; halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados; cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_2-C_{20} y dos o más de los radicales R^V pueden unirse entre sí para formar estructuras cíclicas condensadas, saturadas o insaturadas, opcionalmente sustituidas con radicales R^{VI} seleccionados del grupo que consiste en halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales
- 10 alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados; cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20} ; dichos radicales R^V y R^{VI} tienen opcionalmente uno o más heteroátomos como sustitutos de átomos de carbono o hidrógeno, o ambos.

Preferentemente, en los 1,3-diéteres de fórmulas (III) y (IV) todos los radicales R^{III} son hidrógeno, y todos los radicales R^{IV} son metilo. Además, se prefieren particularmente los 1,3-diéteres de fórmula (II), donde dos o más de los radicales R^V están unidos entre sí para formar una o más estructuras cíclicas condensadas, preferiblemente bencénicas, opcionalmente sustituidas por radicales R^{VI} . Se prefieren especialmente los compuestos de fórmula (V):

- 15

(V)



- 20 donde los radicales R^{VI} , iguales o diferentes, son hidrógeno; halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados; cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20} , que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S, P, Si y halógenos, en particular Cl y F, como sustitutos de átomos de carbono o de hidrógeno, o ambos; los radicales R^{III} y R^{IV} son como se han definido anteriormente para la fórmula (V).

Los ejemplos específicos de compuestos comprendidos en las fórmulas (IV) y (V) incluyen:

- 1,1-bis(metoximetil)-ciclopentadieno;
- 25 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafenilpentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-3,4-diciclopentilciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)indeno; 1,1-bis (metoximetil)-2,3-dimetilindeno;

- 1,1-bis(metoximetil)-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-3,6-dimetilindeno;
- 5 1,1-bis(metoximetil)-4-fenilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4-fenil-2-metilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4-ciclohexilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-(3,3,3-trifluoropropil)indeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-trimetilsililindeno;
- 10 1,1-bis(metoximetil)-7-trifluorometilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-metilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclopentilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-isopropilindeno;
- 15 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclohexilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-tert-butilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-tert-butil-2-metilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-fenilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2-fenilindeno;
- 20 1,1-bis(metoximetil)-1H-benz[e]indeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-1H-2-metilbenz[e]indeno;
- 9,9-bis(metoximetil)-fluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrametilfluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluoreno;
- 25 9,9-bis(metoximetil)-2,3-benzofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-dibenzofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diisopropilfluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-1,8-diclorofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno;
- 30 9,9-bis(metoximetil)-1,8-difluorofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofluoreno;
- 9,9-bis(metoximetil)-4-tert-butilfluoreno;

Como se ha explicado anteriormente, el componente catalizador de la invención comprende, además de los donadores de electrones mencionados, un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferiblemente $MgCl_2$ en forma activa, que es ampliamente conocido a partir de la bibliografía de patentes como un soporte para catalizadores Ziegler-Natta. La patente de los EE.UU. No. 4,298,718 y la patente de los EE.UU. 4,495,338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en catalizadores Ziegler-Natta. Se conoce a partir de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o cosoporte en componentes 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 disminuye en intensidad y es reemplazada por un halo cuya máxima intensidad se desplaza hacia ángulos inferiores respecto de 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, también pueden usarse Ti-haloalcoholatos de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, donde n es la valencia de titanio y un número entre 1 y n-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Preferiblemente, dicho componente catalizador tiene un tamaño de partícula medio que varía de 20 a 150 μm y más preferiblemente, de 40 a 100 μm .

La preparación del componente catalizador sólido se puede llevar a cabo de conformidad con diversos métodos. Según el método preferido, el componente catalizador sólido puede prepararse a partir de la reacción de 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 derivado de un aducto de fórmula $MgCl_2pROH$, donde p es un número entre 0,1 y 2 y R es un radical hidrocarbonado que tiene 1-18 átomos de carbono; dicha reacción se realiza en presencia de dos donantes de electrones que se pueden agregar de manera simultánea o en secuencia. El aducto se puede preparar adecuadamente en forma esférica al mezclar alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). A continuación, la emulsión se enfría rápidamente, lo que se deriva en la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. En los las patentes de los EE.UU. No. 4,399,054 y 4,469,648 se describen ejemplos de aductos esféricos preparados según este procedimiento. El aducto así obtenido se somete luego a una desalcoholación controlada térmicamente (80-130°C) para obtener un aducto en el que el número de moles de alcohol es generalmente inferior a 2, preferiblemente entre 0,1 y 1,5.

En el método preferido para producir el catalizador de la invención, la reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo mediante al suspensión del aducto (desalcoholado o como tal) en $TiCl_4$ frío, generalmente a 0°C. Preferiblemente, el aducto se usa en una cantidad tal que permita una concentración comprendida entre 20 y 100 g/l y preferiblemente, entre 30 y 90 g/l. A continuación, la temperatura se eleva gradualmente hasta alcanzar una temperatura comprendida entre 90 y 130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5 a 3 horas. De conformidad con una realización preferida, el succinato se añade en esta primera etapa de reacción y preferiblemente cuando la temperatura de la mezcla está en el intervalo de 0 a 40°C. La relación molar con la que se utiliza depende de la cantidad final deseada de éster en el catalizador, pero generalmente la relación molar Mg/succinato puede estar en el intervalo de 3 a 25 y preferiblemente, de 5 a 20. Después de completar el tiempo de reacción se detiene la agitación, se deja sedimentar la suspensión y se elimina la fase líquida. Se lleva a cabo una segunda etapa de tratamiento con $TiCl_4$, preferiblemente a una temperatura que varía entre 70 y 110°C. Se ha encontrado preferible añadir el 1,3-diéter en esta etapa del procedimiento y más preferiblemente, cuando la temperatura de la mezcla todavía se encuentra en el intervalo de 40-80°C. También en este caso la cantidad de donante debe seleccionarse de conformidad con la cantidad final deseada respecto del catalizador, pero generalmente, la relación molar Mg/diéter puede estar comprendida entre 1 y 15 y preferiblemente, entre 3 a 10.

Después de completar el tiempo de reacción se detiene la agitación, se deja sedimentar la suspensión y se elimina la fase líquida. Preferiblemente, el componente catalizador sólido obtenido después de esta etapa se pone en contacto por un tiempo adicional con el compuesto de titanio y preferiblemente, con $TiCl_4$ en las mismas condiciones descritas para la etapa anterior, con la diferencia de que no se usa un donante. El sólido así obtenido se puede lavar con hidrocarburo líquido en condiciones suaves y después se seca.

Los componentes catalizadores sólidos de conformidad con la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante la reacción con compuestos de organoaluminio de conformidad con métodos conocidos.

En particular, uno de los objetos de la presente invención es un catalizador para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende el producto del contacto entre:

(i) el componente catalizador sólido divulgado anteriormente y

5 (ii) un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente,

(iii) un compuesto donante de electrones externo.

El compuesto alquil-Al (II) se elige preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio, como 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 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, posiblemente en

10 mezcla con los compuestos de trialquilaluminios citados anteriormente.

Entre los compuestos dadores de electrones externos (iii) adecuados se incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas.

Otra clase de donantes externos preferidos comprende compuestos de silicio de fórmula $(\text{R}_7)_a(\text{R}_8)_b\text{Si}(\text{OR}_9)_c$, donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma $(a + b + c)$ es 4; R_7 , R_8 , y R_9 son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos. Son particularmente preferidos los compuestos de silicio en los que a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R_7 y R_8 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos y R_9 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, en particular, metilo. Entre los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos se incluyen metilciclohexildimetoxisilano (donante C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano (donante D), diisopropildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)-tioximetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano de metilo. Además, también se prefieren los compuestos de silicio en los que a es 0, c es 3, R_8 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R_9 es metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos incluyen ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y metiltrimetoxisilano.

25 El compuesto donador de electrones externo (iii) se utiliza en una cantidad tal que proporciona una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones (iii) de 0,1 a 500, preferiblemente de 1 a 300 y más preferiblemente de 3 a 100.

Por lo tanto, otro de los objetos de la presente invención es un proceso para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, en presencia de un catalizador, que

30 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 (donante externo).

El procedimiento de polimerización se puede llevar a cabo de conformidad con técnicas conocidas, por ejemplo, polimerización en suspensión, con el uso como diluyente de un disolvente de hidrocarburo inerte, o polimerización en masa, con el uso de un monómero líquido (por ejemplo, propileno) como medio de reacción. Además, es posible llevar a cabo el procedimiento de polimerización en fase gaseosa, que opera en uno o más reactores de lecho fluidificado o agitado mecánicamente.

40 El catalizador de la presente invención se puede usar como tal en el proceso de polimerización al introducirlo directamente en el reactor. En la alternativa, el catalizador puede ser prepolimerizado antes de ser introducido en el primer reactor de polimerización. El término prepolimerizado, como se usa en la técnica, significa un catalizador que ha sido sometido a una etapa de polimerización en un grado de conversión bajo. De conformidad con la presente invención, se considera que un catalizador está prepolimerizado cuando la cantidad del polímero producido es de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1000 g por gramo de componente catalizador sólido.

45 La prepolimerización puede llevarse a cabo con las α -olefinas seleccionadas del mismo grupo de olefinas divulgado anteriormente. En particular, se prefiere especialmente prepolimerizar etileno o mezclas de estos con una o más α -

olefinas en una cantidad de hasta 20 % en moles. Preferiblemente, la conversión del componente catalizador prepolimerizado es de aproximadamente 0,2 g hasta aproximadamente 500 g por gramo de componente catalizador sólido.

5 La etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo a temperaturas de entre 0 y 80°C, preferiblemente de entre 5 y 70°C, en la fase líquida o gaseosa. La etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo en línea, como parte de un proceso de polimerización continuo, o separadamente en un proceso por lotes. Se prefiere particularmente la prepolimerización por lotes del catalizador de la invención con etileno a fin de producir una cantidad de polímero que oscila entre 0,5 y 20 g por gramo de componente catalizador.

10 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 0,5 y 5 MPa, preferiblemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa la presión operativa se encuentra generalmente entre 1 y 8 MPa, preferentemente entre 1,5 y 5 MPa.

15 Las alfa-olefinas preferidas para (co)polimerización son etileno, propileno, buteno-1,4-metil-1-penteno y hexeno-1. En particular, se han utilizado los catalizadores anteriormente descritos en la (co)polimerización de propileno y etileno para preparar diferentes tipos de productos. Por ejemplo, se pueden preparar los siguientes productos: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, con una densidad superior a 0,940 g/cm³), que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono; polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, con una densidad inferior a 0,940 g/cm³) y densidad muy baja y ultra baja (VLDPE y ULDPE, con una densidad inferior a 0,920 g/cm³ a 0,880 g/cm³ constituida por copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 20 12 átomos de carbono, con un contenido molar de unidades derivadas del etileno superior al 80%, copolímeros elastoméricos de etileno y propileno y terpolímeros elastoméricos de etileno y propileno con menores proporciones de un dieno que tiene un contenido en peso de unidades derivadas del etileno entre aproximadamente el 30 y el 70%.

25 Como se ha mencionado anteriormente, estos catalizadores son particularmente adecuados para producir composiciones poliméricas de alta resistencia al impacto que comprenden una matriz de homo o copolímero de propileno cristalino y una cantidad sustancial, en ciertas aplicaciones más del 50% en peso, de una base cristalina muy soluble en copolímero basado en xileno etileno.

Tales composiciones poliméricas se preparan preferiblemente en un procedimiento de etapas múltiples que comprende al menos dos etapas de polimerización diferentes llevadas a cabo en diferentes reactores. Normalmente, la primera etapa, en la que se prepara el homo o copolímero de propileno cristalino puede llevarse a cabo ya sea en fase gaseosa o en fase líquida. La polimerización en fase gaseosa puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fijo o agitado o en un reactor en fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas, una de las cuales trabaja en condiciones de fluidización rápida y otra en la que el polímero fluye por la acción de la gravedad. El proceso en fase líquida puede estar en suspensión, en solución o en masa (monómero líquido). Esta última tecnología es la más preferida y puede usarse en diversos tipos de reactores, como reactores de tanque agitado continuo, reactores de bucle 30 o de tapón-flujo. Preferiblemente, esta primera etapa se lleva a cabo en la etapa gaseosa. En esta etapa y/o en la etapa sucesiva se puede usar hidrógeno como regulador de peso molecular. El polímero de propileno obtenido en esta etapa tiene una insolubilidad en xileno preferiblemente mayor que 90% y más preferiblemente mayor que 95%, un índice isotáctico en términos de contenido de pentadas isotácticas (determinado con C13-NMR en todo el polímero) superior al 93%.

40 En la segunda etapa del proceso de polimerización, el copolímero de etileno (B) se produce preferiblemente en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado convencional en presencia del material polimérico y del sistema catalizador procedentes de la etapa de polimerización precedente.

El polímero producido en esta etapa es un copolímero de etileno que contiene de 15 a 75% en peso de una alfa-olefina C3-C10, que contiene opcionalmente proporciones menores a las de un dieno, y es por lo menos 60% soluble en xileno a temperatura ambiente. Preferiblemente, la alfa-olefina se selecciona entre propileno o buteno-1 y su contenido varía 45 preferiblemente entre el 20 y el 70% en peso.

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

CARACTERIZACIÓN

Determinación de porosidad

Porosidad y área de superficie con mercurio:

- 5 La medición se realiza con un porosímetro Carlo Erba modelo Pascal 140.

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 y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. El dilatómetro se conecta entonces al depósito de mercurio y se deja que el

- 10 mercurio llene lentamente el dilatómetro 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 100 kPa. Posteriormente, el dilatómetro calibrado se transfiere a un autoclave con aceite para alta presión a fin de alcanzar valores de presión de hasta 200 MPa. Bajo el efecto de la presión, el mercurio entra en los poros de las partículas y el nivel de mercurio disminuye en consecuencia.
- 15 La porosidad (cm³/g), la curva de distribución de los poros y el tamaño medio de los poros se calculan directamente a partir de la curva de distribución integral de los poros, que es una función tanto de la reducción de volumen del mercurio como de los valores de presión aplicados. Todos estos datos son proporcionados y elaborados por el equipo informático asociado al porosímetro, que está equipado con software dedicado suministrado por Carlo Erba. Después del cálculo, se proporciona el radio medio de los poros como un promedio ponderado de la contribución media única del radio de los
- 20 poros para cada intervalo de porosidad.

Determinación de X.I.

Se colocaron aproximadamente 2.5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo que tiene un refrigerante y un condensador de reflujo, que se mantiene en atmósfera de nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó a 135°C y se mantuvo en agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar a 25°C bajo

- 25 agitación continua y el polímero insoluble luego se filtró. El filtrado se evaporó en un flujo de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales y luego, por diferencia, el porcentaje X.I.

Determinación de polímero soluble en dietil éter

En un matraz de 1 litro equipado con un condensador se añadieron 500 ml de dietil-éter (DEE) y 25 g de polímero. El

- 30 matraz se calentó hasta 40°C y después de que el éter dietílico empezó a refluir sobre el condensador, la extracción se continuó durante 4 horas.

Después de estas 4 horas, el polímero residual se separó por filtración y se secó hasta peso constante. El disolvente se evaporó y la fracción soluble se recuperó para su análisis (GPC y NMR). La cantidad de polímero soluble en dietil-éter (DEE-S) se determinó de la siguiente manera: DEE-S = 100 (gramos de polímero soluble)/(gramos de polímero inicial)

- 35 Determinación de los donadores

El contenido de donador de electrones se realizó mediante cromatografía de gases.

Determinación del Índice de Fluidéz (MFR)

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

EJEMPLOS

- 40 Procedimiento general para la preparación de aductos de MgCl₂·(EtOH)_m

Se preparó una cantidad inicial de MgCl₂·2,8C₂H₅OH microesferoidal de conformidad con el método descrito en el Ejemplo 2 de la Patente de los EE.UU. No. 4.399.054, pero a 3.000 rpm en lugar de 10.000. El aducto así obtenido que tiene un tamaño medio de partícula de 87 µm se sometió a desalcoholación térmica a temperaturas crecientes de 30 a 130°C, en corriente de nitrógeno, hasta que el contenido molar de alcohol por mol de Mg fue 1,16.

Preparación del componente catalizador sólido - procedimiento general

En un matraz redondo de cuatro bocas de 1.000 ml, purgado con nitrógeno, se introdujeron 500 ml de TiCl_4 a 0°C. Mientras se agitaba, se añadieron 30 gramos del aducto de $\text{MgCl}_2 \cdot 1.16\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microesferoidal (preparado como se ha descrito anteriormente). La temperatura se elevó a 120°C y se mantuvo en este valor durante 60 minutos. Durante el aumento de la temperatura, se añadió una cantidad de 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo de manera que tuviera la relación molar de Mg/succinato indicada en la Tabla 1. La adición de donador se realizó a la temperatura indicada en la Tabla 1. Después de los 60 minutos mencionados se detuvo la agitación, se separó el líquido por sifón y se repitió el tratamiento con TiCl_4 a 100°C durante una hora en presencia de 9,9-bis (metoximetil) fluoreno como para tener una relación molar de Mg/donador indicada en la Tabla 1. Después de ese tiempo se detuvo la agitación, se separó el líquido por sifón y se repitió el tratamiento con TiCl_4 a 100°C durante 30 min. Después de la sedimentación y el sifonado a 85°C, el sólido se lavó seis veces con hexano anhidro (6 x 100 ml) a 60°C. La caracterización del componente catalítico sólido así obtenido se indica en la Tabla 1.

Procedimiento general para la homopolimerización de propileno en masa

Se purgó un autoclave de acero de 4 litros, equipado con agitador, manómetro, termómetro, sistema catalizador de alimentación, líneas de alimentación de monómero y camisa termostática, con flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora. Posteriormente, a 30°C y bajo flujo de propileno, se cargaron en secuencia: 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt_3 , donador de electrones externos (ya sea dicitopentil dimetoxisilano (donador D) o diisopropil dimetoxisilano (donador P)) con una relación molar de Al/donador = 4 y aproximadamente 10 mg de componente catalizador sólido. Se cerró el autoclave y posteriormente se agregó la cantidad de hidrógeno indicada. Seguidamente, se agregaron 1,2 kg de propileno líquido, en condiciones de agitación. La temperatura se elevó a 70°C en cinco minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante dos horas. Al final de la polimerización, se removió el propileno sin reaccionar y se recuperó el polímero, que se secó en un horno a 80°C.

Procedimiento general para la copolimerización aleatoria de etileno y propileno

Se hicieron reaccionar aproximadamente 30-40 mg del precursor de catalizador sólido con 0,76 g de TEA y 380 mg de dicitopentil dimetoxisilano (Al/ED = 4 mol/mol) en aproximadamente 10 ml de isohexano. El catalizador activado se transfirió a un autoclave de acero inoxidable de 4,5 l a temperatura ambiente y, después de cerrar el reactor, se agregaron 700 g de propano, 38 g de propileno y la cantidad deseada de H_2 (ajustada para alcanzar MIL = 25 g/10, véase Tabla 5). El autoclave se calentó hasta los 68°C en aproximadamente 10 minutos y 500 ml de propileno se añadieron rápidamente al reactor junto con 5 g de etileno. La polimerización se llevó a cabo a 70°C durante 1 hora y se añadieron continuamente propileno y etileno durante este tiempo con una alimentación constante de 240 g/h y con una composición de alimentación igual a $\text{C}_2/\text{C}_2+\text{C}_3 = 0,03$ p/p. Al final, se purgan los monómeros y el propano. Después de la purga completa de los monómeros, el polímero se recuperó y se secó al vacío en un horno a 80°C.

Procedimiento general para la preparación de un copolímero heterofásico de propileno y etileno

Se hicieron reaccionar aproximadamente 30-40 mg del precursor de catalizador sólido con 0,76 g de TEA y 380 mg de dicitopentil dimetoxisilano (Al/ED = 4 mol/mol) en aproximadamente 10 ml de isohexano. El catalizador activado se transfirió a un autoclave de acero inoxidable de 4,5 l a temperatura ambiente y, después de cerrar el reactor, se agregaron 700 g de propano, 38 g de propileno y la cantidad deseada de H_2 (ajustada para alcanzar MIL = 25 g/10, véase Tabla 6). El autoclave se calentó hasta 70°C en aproximadamente 10 minutos y se añadieron rápidamente al reactor 500 ml de propileno. La polimerización se realizó a 70°C durante 1 hora. Al finalizar de este tiempo, se purgaron el monómero y el propano y la temperatura disminuyó, sin control, a aproximadamente 35-40°C. Después de la purga completa de la fase líquida, se inició el procedimiento para la reacción en fase gaseosa: se añadió la cantidad deseada de hidrógeno y, al mismo tiempo que se calentó el autoclave a 60°C, se alimentaron 16 g de etileno y 124 g de propileno. Se eligieron las condiciones para alcanzar simultáneamente la temperatura interna del autoclave de 60°C y el final de la alimentación del monómero. Este momento se definió como el tiempo de inicio de la copolimerización en fase gaseosa. El tiempo de la etapa de transición fue de 11 minutos. La copolimerización se llevó a cabo por alimentación de la mezcla de etileno y propileno en una relación de 30/70 p/p para mantener la presión constante e igual a 18 barg. La polimerización se detuvo cuando se alcanzó un 30% en peso estimado de separación de copolímero. Este valor de separación se aproximó a partir de la cantidad de monómeros alimentados durante la polimerización en fase gaseosa y de la cantidad de homopolímeros producida durante la polimerización en fase líquida. Esta última se determinó en circulaciones independientes de homopolímero.

Al final, se purgan los monómeros. Después de la purga completa de los monómeros, el polímero se recuperó y se secó al vacío en un horno a 80°C.

Procedimiento general de polimerización de etileno

- 5 En un autoclave de acero inoxidable de 4 litros desgasificado bajo corriente de N₂ a 70°C durante una hora, se introdujeron 0,02 g de componente catalizador, 13,7 mg de ciclohexilmetil dimetoxisilano y 0,5 g de AlEt₃ a temperatura ambiente.

- 10 El autoclave se cerró y luego se añadieron 250 ml de propano y 20 g de propileno y se mantuvo la temperatura a 30°C. La etapa de polimerización se detuvo después de 45 minutos y se descargó totalmente el propano y propileno. Después de la introducción de 1,6 litros de propano se elevó la temperatura a 75°C y se introdujeron en el reactor 3 bar de H₂ y 7 bar de etileno. Durante la polimerización se alimentó etileno para mantener la presión constante. Después de 3 horas se interrumpió la polimerización y se recogió el polímero esférico, el que se secó a 70°C bajo un flujo de nitrógeno.

Ejemplos inventivos de componentes del catalizador sólido

- 15 Se prepararon ocho componentes catalizadores sólidos (de conformidad con la presente invención) con el procedimiento general descrito anteriormente, de conformidad con las condiciones indicadas en la Tabla 1. En el Ejemplo 2 se usaron tiempos de sedimentación cortos en las diversas etapas de titanación. En el Ejemplo 8 se cargó parte del donante diéter en la primera titanación, a Mg/ID = 7,5 molar. La segunda parte se cargó en la segunda titanación, a Mg/ID = 15 molar. La cantidad total de succinato se cargó en la primera titanación.

Tabla 1. Ejemplos de componentes de catalizador sólido (de conformidad con la invención)

Ej.	Titanación 1		Titanación 2	Caracterización del catalizador			porosidad
	Mg/succ	T_donador	Mg/diéter	Ti	ID/Ti	Diéter/succinato	
	Relación molar	°C.	molar	% en peso	molar	Molar	
1	15	70	5	3,0	0,50	1,39	0,439
2	15	70	5	3,2	0,59	1,71	0,402
3	15	40	5	2,9	0,70	1,21	0,442
4	11	0	7	3,0	0,69	0,79	0,498
5	11	40	7	3,2	0,59	1,06	0,480
6	11	70	7	2,8	0,63	1,09	s.d.
7	7,5	0	7,5	2,8	0,57	0,72	s.d.
8	15	40	7,5 + 15	3,2	0,45	1,49	s.d.
s.d. No determinado							

Ejemplos comparativos de componentes del catalizador sólido

Se prepararon tres componentes catalizadores sólidos (ejemplos comparativos) con el procedimiento general descrito anteriormente, de conformidad con las condiciones indicadas en la Tabla 2. En todos los casos, el donante interno se cargó solamente en la primera etapa de titanación, en la cantidad y a la temperatura indicadas en la Tabla 2. Las tres etapas de titanación se realizaron a la temperatura y en las duraciones indicadas en la misma tabla.

- 25 Los donantes internos utilizados en los Ejemplos C1, C2 y C3 fueron respectivamente ftalato de diisobutilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo y 9,9-bis (metoximetil) fluoreno. Las composiciones y la porosidad medida de los sólidos resultantes se incluyen en la Tabla 2.

Tabla 2. Ejemplos de componentes del catalizador sólido (comparativos)

Ej.	Condiciones de preparación				Caracterización		
	Donador	Mg/ ID	T_ID	T/t titanaciones	Ti	ID/Ti	porosidad
			°C.	°C./hrs	% en peso	molar	cm ³ /g
C1	DIBP	8	0	100/2-120/1-120/0,5	2,3	0,43	0,709
C2	succ	7,5	40	120/2-100/1-100/0,5	2,9	0,53	s.d.
C3	diéter	6	0	100/2-110/1-110/1	6,0	0,08	s.d.
s.d. No determinado							

Polimerización en masa de propileno

- 5 Los componentes catalizadores sólidos listados anteriormente se usaron para la homopolimerización de propileno en fase de masa, mediante el método general descrito anteriormente. Los resultados de las circulaciones de polimerizaciones se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de la homopolimerización en propileno en masa

	Sólido	Ext	H ₂	Millaje	XI	MIL	BDP
Ej.	componente	donador	NL	kg/g	% en peso	g/10'	kg/L
9	1	D	2	24	97,5	7,5	0,36
10	2	D	2	20	97,8	7,2	0,37
11	3	D	2	21	97,9	6,3	0,34
12	4	D	2	25	98,2	3,4	0,34
13	5	D	2	26	98,0	2,9	0,33
14	6	D	2	28	98,1	5,5	0,36
15	7	D	2	31	98,2	3,2	0,35
16	4	D	5	27	98,1	37	0,37
17	4	D	8	24	97,6	66	0,36
18	4	D	10	21	98,4	107	0,36
19	4	P	2	26	98,0	9	0,34
20	4	P	5	27	97,8	43	0,36
21	4	P	10	24	98,1	100	0,37
C4	C1	D	2	37	97,7	4,2	0,33
C5	C2	D	2	28	97,7	2,7	0,31
C6	C3	D	2	24	90,7	20	0,37
Donador externo:							
D-diciclopentil dimetoxisilano							
P-diisopropil dimetoxisilano							

Polimerización en masa de propileno con posterior extracción de éter

- 10 Se usó una selección de los componentes catalizadores sólidos listados anteriormente para la homopolimerización de propileno en fase de masa, mediante el método general descrito anteriormente. Se caracterizaron los polímeros flexibles,

incluida la determinación de la solubilidad en éter, mediante el procedimiento general descrito anteriormente. Los resultados de las polymerizaciones y caracterizaciones se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Síntesis y caracterización de muestras homopolímeras

							Análisis de los solubles en DEE		
	Componente sólido	H ₂	Millaje	MIL	XI	DEE-S	Mw (GPC)	Mw/Mn	mmmm (¹³ C NMR)
Ej.		NL	kg/g	g/10'	% en peso	% en peso	g/mole	(GPC)	%
C7	C1	7	29	28,5	97,7	1,1	5540	5,3	36,4
22	8	4,2	24	26,5	97,1	1,9	9830	4,2	34,0
23	7	4,5	27	22,0	98,0	1,2	9340	4,5	33,0

5 Copolimerización aleatoria de etileno y propileno

Se usó una selección de los componentes catalizadores sólidos antes mencionados para la copolimerización aleatoria de etileno y propileno, mediante el método general para copolimerización aleatoria descrito anteriormente. Los catalizadores utilizados y los resultados de caracterización obtenidos se enumeran en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de la copolimerización aleatoria de etileno y propileno

	Componente sólido	H ₂	Millaje	XI	MIL	C2 (¹³ C NMR)	r ₁ r ₂ (¹³ C NMR)
Ej.		NL	kg/g	% en peso	g/10'	% en peso	
C8	C1	7,5	5,7	94,0	27	3,3	2,6
24	3	5,0	5,9	93,4	26	2,8	2,6
25	5	4,7	6,5	93,4	24	3,0	2,4

10

Copolimerización heterofásica de etileno y propileno

Para la preparación de un copolímero heterofásico de etileno y propileno se utilizó una selección de los componentes catalizadores sólidos antes mencionados mediante el método general para el copolímero heterofásico descrito anteriormente. Los catalizadores utilizados y los resultados de caracterización obtenidos se enumeran en la Tabla 6.

15

Tabla 6. Síntesis y caracterización de muestras HECO

Compuesto sólido	Primera etapa - fase líquida				Segunda etapa - fase gaseosa			Caracterización del copolímero heterofásico					
	H ₂	Millaje	MIL	XI	T _{GP}	H ₂	tGP	Millaje	MIL	XI	C2 (NMR)	Separación bipolar	C2 en bipolar
	NL	kg/g	g/10'	%	°C.	NL	min	kg/g	g/10'	%	% en peso	%	% en peso
C1	4,0	3,5	23	98,1	60	1	70	11,8	1,1	40,8	21,1	27,0	28,9
3	2,3	3,2	22	98,0	60	0,75	63	12,5	1,1	41,0	19,7	25,4	26,4
5	2,6	3,5	22	98,0	60	0,9	70	12,0	1,1	41,1	20,6	29,0	29,0

Polimerización en suspensión de etileno

Los componentes de catalizador sólido preparados de conformidad con los ejemplos 7 y 8 se usaron para la preparación de polímeros de etileno mediante el método general descrito anteriormente. Los catalizadores utilizados y los resultados de caracterización obtenidos se enumeran en la Tabla 7.

5

TABLA 7

Cat. Ej.	Prueba de polimerización					
	Mil.	MIE	MIF	F/E	BDP	APS
	Kg/g	g/10'	g/10'		g/cc	mic
7	20,4	0,22	6,1	27,7	0,356	3328
8	20,5	0,19	5,1	26,8	0,331	3171

REVINDICACIONES

1. Un componente catalizador sólido que comprende:

- (i) un haluro de magnesio,
- (ii) un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno,

5 (iii) un primer donador de electrones interno, y

(iii) un segundo donador de electrones interno,

donde el primer compuesto donador de electrones interno es un 1,3-diéter, y donde el segundo donador de electrones interno es un succinato,

10 donde el primer donador de electrones interno y el segundo donador de electrones interno tienen una relación molar de donador de electrones interno y la relación molar interna de electrones interna respecto a Ti es de 0,30 a 0,90,

donde el primer donador de electrones interno y el segundo donador de electrones interno están presentes en una relación molar superior o igual a 0,6

donde el componente catalizador sólido tiene un radio de poro de al menos 0,30 cm³/g, basado en poros con un radio igual o inferior a 1µm presente en el componente catalizador sólido.

15 2. El componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1, donde la relación molar interna de electrones con respecto a Ti es de 0,45 a 0,75.

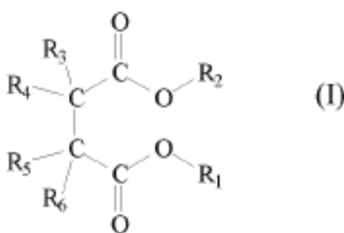
3. El componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1, donde el primer donador de electrones interno y el segundo donador de electrones interno están presentes en una relación molar de 0,80 a 2.

20 4. El componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 3, donde el primer donador de electrones interno y el segundo donador de electrones interno están presentes en una relación molar de 1 a 1,80.

5. El componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1, donde la porosidad es superior a 0,35 cm³/g.

6. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde el succinato se selecciona de la fórmula (I):

25



30 donde los radicales R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, son un grupo alquilo, alquenoilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos; los radicales R₃ a R₆, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o un grupo alquilo, alquenoilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos y los radicales R₃ a R₆ que se unen al mismo átomo de carbono de la cadena succinato pueden estar unidos entre sí para formar un ciclo.

35 7. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde el 1,3 - diéter tiene una fórmula (III):



5

Donde R^I y R^{II} son iguales o diferentes y son hidrógeno o grupos hidrocarbonados C_1-C_{18} lineales o ramificados, que también pueden formar una o más estructuras cíclicas; los grupos R^{III} , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{18} ; los grupos R^{IV} , iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado de R^{III} , excepto que no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos R^I a R^{IV} puede contener heteroátomos seleccionados entre halógenos, N, O, S y Si.

10

8. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde el componente catalizador sólido está soportado sobre un haluro de Mg en forma activa.

15

9. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 8, donde el compuesto de titanio se selecciona entre $TiCl_4$ y $TiCl_3$.

10. Catalizador para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, que comprende el producto de la reacción entre:

el componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1 y

un compuesto de aluminio alquilo.

20

11. El catalizador de conformidad con la reivindicación 10, que comprende además un compuesto donador de electrones externo.

25

12. El catalizador de conformidad con la reivindicación 11, donde el compuesto donador de electrones externo se selecciona de compuestos de silicio de fórmula $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$, donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma $(a + b + c)$ es 4; R^5 , R^6 , y R^7 son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos.

13. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, 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

30

(iii) opcionalmente, un compuesto donador de electrones externo.