(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 626 273**

(51) Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2012** **PCT/EP2012/061466**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012** **WO12175425**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2012** **E 12728505 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017** **EP 2723780**

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

(30) Prioridad:

24.06.2011 EP 11171281
27.06.2011 US 201161501443 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MIGNOGNA, ALESSANDRO;
BALBONI, DAVIDE;
CRISTOFORI, ANTONIO;
GUIDOTTI, SIMONA;
MORINI, GIAMPIERO y
PATER, JOACHIM, T. M.

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 626 273 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 soporte en base a dihaluro de Mg en el cual están soportados átomos de Ti y al menos un donante de electrones seleccionado de una clase específica de compuestos donantes de electrones. La presente invención se refiere además a los catalizadores obtenidos a partir de dichos componentes y a sus usos en procesos para la polimerización de olefinas en particular propileno.

Los componentes de los catalizadores del tipo Ziegler-Natta para la polimerización estereoespecífica de olefinas son ampliamente conocidos en la técnica. Los catalizadores más recientemente desarrollados para la polimerización de propileno comprenden un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el cual están soportados un compuesto de titanio y un compuesto donante de electrones interno, usado en combinación con un compuesto de Al-alquilo y a menudo con un donante externo que se necesita con el fin de obtener una isotacticidad más alta. Una de las clases preferidas de donantes internos está constituida por los ésteres de ácido ftálico, siendo el diisobutilftalato el más usado. Los ftalatos se usan como donantes internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donante externo. Este sistema catalizador es capaz de proporcionar buenos rendimientos en términos de actividad y polímeros de propileno con alta isotacticidad e insolubilidad en xileno dotados con una distribución de peso molecular intermedia.

Sin embargo, se ha encontrado recientemente que el uso de algunos ftalatos acarrea posibles problemas de toxicidad y, por lo tanto, la actividad de investigación se ha dedicado a encontrar clases alternativas de donantes capaces de reemplazar los ftalatos en términos de rendimientos y calidad del producto.

Una de las clases más interesantes es la descrita en el documento US7.388.061 que divulga ésteres que pertenecen a la fórmula R_1-CO-O-CR_3R_4-A-CR_5R_6-O-CO-R_2 en la cual grupos R_1 y R_2, que pueden ser idénticos o diferentes, pueden ser hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene 1 a 20 átomos de carbono, grupos R_3-R_6, que pueden ser idénticos o diferentes, pueden ser seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno o hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene 1 a 20 átomos de carbono, grupos R_1-R_6 opcionalmente contienen uno o más hetero-átomos que reemplazan el átomo de carbono, hidrógeno o ambos, dicho hetero-átomo se selecciona del grupo que consiste en un átomo de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y halógeno, dos o más grupos R_3-R_6 pueden unirse para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado; A es un enlace único o grupo enlazante bivalente con longitud de cadena entre dos radicales libres siendo 1-10 átomos, en donde dicho grupo enlazante bivalente se selecciona del grupo que consiste en radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, y puede portar sustituyentes lineales o ramificados C1-C20; uno o más átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno en el grupo enlazante bivalente antemencionado y los sustituyentes pueden ser reemplazados por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y halógeno, y dos o más de dichos sustituyentes en el grupo enlazante así como los grupos R_3-R_6 antemencionados pueden estar unidos para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.

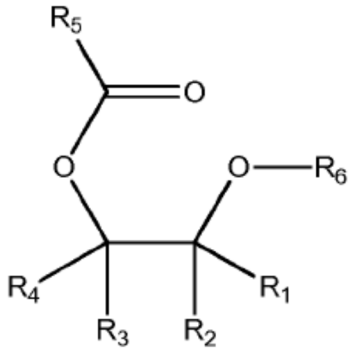
Los ejemplos informados en el documento parecen mostrar en general, la capacidad de producir polímeros con una distribución de peso molecular amplia, con una actividad de polimerización y estereoespecificidad en el rango de rendimiento muy malo (ver ejemplo 68 y 86) a bueno. Observando el resultado de la tabla 1 los catalizadores en base a los diésteres de 1,2 dioles (ejemplos 1-4) parecen en general dotados con un equilibrio de actividad/estereoespecificidad inferior con respecto a los catalizadores en base a diéster de 1,3 dioles. Más aun, al evaluar las series de ejemplos 5, 9-12 y la serie de ejemplos 24-26 y 28 resulta claramente que la presencia de un sustituyente en el anillo de fenilo del resto benzoico del donante empeora los rendimientos del catalizador, particularmente en términos de estereoespecificidad.

Los derivados de 1,2 dioles en los cuales un grupo hidroxilo se esterifica con un grupo benzoico y el otro se eterifica tampoco parecen muy prometedores. El documento WO2011/106500 describe el uso de benzoato de 1-metoxipropan-2-ilo siempre en combinación con ésteres de amida actuando como donantes internos primarios. La evaluación de un catalizador en base a benzoato de 1-metoxipropan-ilo solo llevada a cabo por el solicitante arrojó resultados no completamente satisfactorios.

Tampoco se obtuvieron resultados muy satisfactorios al evaluar otro monoéter/monoéster de 1,2 diol, a saber, benzoato de 2-metoxietilo. El uso de este donante se describió en el documento CN101914172A para la preparación de un catalizador usado para la polimerización de buteno-1. Los malos resultados que se mostraron para la polimerización de buteno-1 se han confirmado cuando se evaluaron para la polimerización de propileno.

También se obtuvieron resultados insatisfactorios en el documento USP4.563.436 usando benzoato de 2-etoxietilo. En base a lo anterior ha sido muy sorprendente observar que fue posible mejorar la clase de monoéteres/monoésteres de 1,2 dioles por una sustitución específica del anillo de fenilo del resto benzoico. Dichas estructuras modificadas, de hecho, pueden generar catalizadores que muestran un equilibrio excelente de alta estereoespecificidad y alta actividad para hacer que sean aptas como reemplazos de donantes de ftalato.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es un componente catalizador para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti y un compuesto donante de electrones de la siguiente fórmula (I)



(I)

En la cual

Los grupos R_1 a R_4, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15}, que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, los grupos R_6 se seleccionan de los grupos hidrocarburo C_1-C_{15} que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, y R_5 se selecciona de grupos fenilo mono o poli sustituidos con halógenos, dichos grupos R_1-R_4 también estando unidos opcionalmente para formar un mono o policiclo saturado o insaturado.

Preferiblemente, los grupos R_1 a R_4 son, independientemente, hidrógeno o grupos alquilo C_1-C_{10}. Más preferiblemente R_1 a R_3 son hidrógeno y R_4 es un grupo alquilo C_1-C_{10}.

Preferiblemente, los grupos R_6 se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{10} y, más preferiblemente, de grupos alquilo C_1-C_6. En una realización especialmente preferida, R_4 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_6 lineales o ramificados mientras que R_6 es preferiblemente metilo.

Los grupos R_5 se sustituyen preferiblemente en la posición meta y/o para. Sustituyentes de halógeno preferidos son Cl, Br y F siendo Cl el más preferido. Una vez al menos un halógeno está presente en dicha posición meta y/o para una o más de las otras posiciones disponibles del anillo pueden contener otros sustituyentes seleccionados de halógenos y grupos hidrocarburo C_1-C_{15}.

Entre los grupos hidrocarburo los grupos alquilo C_1-C_{10}, grupos cicloalquilo C_3-C_{15} y grupos arilalquilo o alquilarilo C_7-C_{15} son preferidos. En el caso de la sustitución con grupos alquilo, la sustitución con grupos alquilo lineales C_1-C_5 es preferida. En caso de una sustitución adicional con halógeno Cl, Br y F son preferidos siendo Cl el más preferido.

Particularmente, las estructuras preferidas son aquellas en las cuales R_4 es metilo y R_5 es un grupo fenilo sustituido por halógeno en la posición para y aquellas en las cuales R_4 es n-butilo y R_5 es un grupo fenilo sustituido por halógeno en la posición meta.

Por motivos de claridad, se especifica que los términos ”meta” y/o ”para” se determinarán con referencia al átomo de carbono del anillo de fenilo unido al grupo carbonilo de la fórmula (I).

Debido a que el donante de electrones de la fórmula (I) puede tener una tendencia más o menos pronunciada a proporcionar productos de transesterificación con grupos alcoxi presentes posiblemente durante la preparación del componente catalizador puede ser posible recuperar en el componente catalizador sólido también el compuesto donante de electrones de la fórmula R_5COOR_7 donde R_5 tiene el mismo significado dado anteriormente y R_7 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono preferiblemente seleccionados de etilo, propilo, isopropilo, butilo, i-butilo, t-butilo, 2-etil-hexilo y n-octilo.

Ejemplos no taxativos de estructuras (II) son los siguientes: 3-clorobenzoato de 1-(benciloxi)-3,3-dimetilbutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-(benciloxi)-3-metilbutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-(benciloxi)-3-fenilpropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-(benciloxi)-4-metilpentan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-(benciloxi)butan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-(benciloxi)hexan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-(benciloxi)octan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-(benciloxi)pentan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-(benciloxi)propan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-butoxi-3,3-dimetilbutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-butoxi-3-metilbutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-butoxi-3-fenilpropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-butoxi-4-metilpentan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-butoxibutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-butoxihexan-2-ilo, 3-clorobenzoato

de 1-butoxioctan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-butoxipentan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-butoxipropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-etoxi-3,3-dimetilbutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-etoxi-3-metilbutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-etoxi-3-fenilpropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-etoxi-metilpentan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-etoxibutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-etoxihexan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-etoxioctan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-etoxipentan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-etoxipropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-isobutoxi-3,3-dimetilbutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-isobutoxi-3-metilbutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-isobutoxi-3-fenilpropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-isobutoxi-4-metilpentan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-isobutoxibutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-isobutoxihexan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-isobutoxioctan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-isobutoxipentan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-isobutoxipropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-metoxi-3,3-dimetilbutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-metoxi-3-metilbutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-metoxi-3-fenilpropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-metoxi-4-metilpentan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-metoxibutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-metoxioctan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-metoxipentan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-fenoxi-3-fenilpropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-fenoxibutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-fenoxihexan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-fenoxioctan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-fenoxipentan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-fenoxipropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-fenil-2-propoxietilo, 3-clorobenzoato de 1-fenil-3-propoxipropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-propoxibutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-propoxihexan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-propoxioctan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 1-propoxipentan-2-il, 3-clorobenzoato de 1-propoxipropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 2-(benciloxi)-1-feniletilo, 3-clorobenzoato de 2-(benciloxi)etilo, 3-clorobenzoato de 2-butoxi-1-feniletilo, 3-clorobenzoato de 2-butoxietilo, 3-clorobenzoato de 2-etoxi-1-feniletilo, 3-clorobenzoato de 2-etoxietilo, 3-clorobenzoato de 2-isobutoxi-1-feniletilo, 3-clorobenzoato de 2-isobutoxietilo, 3-clorobenzoato de 2-metoxi-1-feniletilo, 3-clorobenzoato de 2-metoxietilo, 3-clorobenzoato de 2-fenoxi-1-feniletilo, 3-clorobenzoato de 2-fenoxietilo, 3-clorobenzoato de 2-propoxietilo, 3-clorobenzoato de 3,3-dimetil-1-fenoxibutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 3,3-dimetil-1-propoxibutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 3-metil-1-fenoxibutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 3-metil-1-propoxibutan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 4-metil-1-fenoxipentan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 4-metil-1-propoxipentan-2-ilo, 3,4-dibromobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo, 3,4-diclorobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo, 3,4-difluorobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo, 3,4-dibromobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 3,4-diclorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 3,4-difluorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 3-bromo-4-clorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 4-bromobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo, 4-fluorobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo, 4-yodobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo, 4-bromobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 4-fluorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 4-yodobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 2-metoxifenilo, 3-clorobenzoato de 5-(terc-butil)-2-metoxifenilo, 3-clorobenzoato de 3,5-di-terc-butil-2-metoxifenilo, 3-clorobenzoato de 5-(terc-butil)-2-metoxi-3-metilfenilo, 3-clorobenzoato de 3,5-diisopropil-2-metoxifenilo, 4-clorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 3-bromobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 3,5-difluorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 4-clorobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo, 3,5-diclorobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo, 3-yodobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 2,4-diclorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo, 3-clorobenzoato de 2-metoxietilo.

Tal como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores de la invención comprenden, además de los donantes de electrones anteriores, Ti, Mg y halógeno. En particular, los componentes catalizadores comprenden un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y los compuestos donantes de electrones mencionados anteriormente soportados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es, preferiblemente, $MgCl_2$ en forma activa, el cual es ampliamente conocido en la literatura de patentes como soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en la catálisis de Ziegler-Natta. Se sabe, gracias a estas patentes, que los dihaluros de magnesio en forma activa, usados como soporte o co-soporte en componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, se caracterizan por espectros de rayos X en los cuales la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo ve su intensidad disminuida y es sustituida por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia los ángulos inferiores, en comparación con los de la línea más intensa.

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

La preparación del componente catalizador sólido puede ser llevada a cabo según varios métodos.

De acuerdo con uno de estos métodos, el dicloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donantes de electrones se muelen juntos en condiciones en las cuales ocurre la activación del dicloruro de magnesio. Los productos obtenidos de ese modo pueden ser tratados 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 acuerdo con un método adicional, el producto obtenido por molienda en conjunto del cloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donadores de electrones se tratan con hidrocarburos halogenados tales como 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorometano, etc. El tratamiento se lleva a cabo durante un período de 1 a 4 horas y a una temperatura a partir de 40°C hasta el punto de ebullición del hidrocarburo halogenado. Otro método comprende la reacción entre alcoholatos o cloroalcoholatos de magnesio (en particular cloroalcoholatos preparados de acuerdo con el documento USP 4.220.554) y un exceso de $TiCl_4$ en presencia de los compuestos donantes de electrones a una temperatura en el rango de 80 a 120°C.

De acuerdo con un método preferido, el componente catalizador sólido puede ser preparado mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_{q-y}X_y$, donde q es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y q, preferiblemente $TiCl_4$, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula $MgCl_2.pROH$, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente de 2 a 3,5, y R es un radical hidrocarburo que tiene de a 1 a 18 átomos de carbono. El aducto puede ser preparado adecuadamente en forma esférica mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Luego, la emulsión se inactiva rápidamente, lo que causa la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con este procedimiento se describen en los documentos USP 4.399.054 y USP 4.469.648. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con un compuesto de Ti o puede ser sometido previamente a una desalcoholización controlada térmicamente (80-130°C) con el fin de obtener un aducto en el que la cantidad de moles de alcohol sea en general inferior a 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede ser llevada a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholizado o como tal) en $TiCl_4$ frío (en general a 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ puede ser llevado a cabo una o más veces. Los compuestos donantes de electrones pueden ser agregados en las relaciones deseadas durante el tratamiento con $TiCl_4$. La preparación de componentes catalizadores en forma esférica se describe, por ejemplo, en las Solicitudes de Patente Europea EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 y WO98/44001.

El componente catalizador sólido obtenido de acuerdo con el método anterior muestra un área superficial (por método B.E.T.) en general entre 20 y 500 m^2/g y preferiblemente entre 50 y 400 m^2/g, y una porosidad total (por método B.E.T.) mayor que 0,2 cm^3/g, preferiblemente entre 0,2 y 0,6 cm^3/g. La porosidad (método Hg) debido a los poros con un radio de hasta 10.000 Å en general oscila entre 0,3 y 1,5 cm^3/g, preferiblemente entre 0,45 y 1 cm^3/g.

El componente catalizador sólido tiene un tamaño de partícula promedio en el rango de 5 a 120 µm y más preferiblemente de 10 a 100 µm.

Como se mencionó, en cualquiera de estos métodos de preparación los compuestos donantes de electrones deseados pueden agregarse como tales o, en una manera alternativa, pueden obtenerse in situ al usar un precursor apropiado capaz de ser transformado en el compuesto donante de electrones deseado por medio, por ejemplo, de reacciones químicas conocidas tales como eterificación, alquilación, esterificación y transesterificación.

Independientemente del método de preparación usado, la cantidad final del compuesto donante de electrones de la fórmula (I) es tal que su relación molar con respecto a $MgCl_2$ es de 0,01 a 1, preferiblemente de 0,05 a 0,5.

Los componentes catalizadores sólidos de acuerdo con la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas al hacerlos reaccionar con compuestos de organoaluminio de acuerdo con métodos conocidos.

En particular, un objeto de la presente invención es un catalizador para la polimerización de olefinas CH_2=CHR, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido por poner en contacto:

(i) el componente catalizador sólido como se divulgó anteriormente y

(ii) un compuesto de alquilaluminio.

El compuesto de alquilo-Al (ii) se elige preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$, posiblemente mezclados con los trialquilaluminios citados anteriormente.

Compuestos donantes de electrones externos adecuados incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas. Otra clase de compuestos donantes externos preferidos es la de los compuestos de silicio de la fórmula $(R_6)_a(R_7)_bSi(OR_8)_c$, 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_6, R_7, y R_8 son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Particularmente preferidos son los compuestos de silicio en los cuales 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 3-10 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos y R_8 es un grupo alquilo C_1-C_{10}, en particular metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donante de C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano (donante de D), (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)texildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano. Más aun, también son preferidos los compuestos de silicio en los cuales a es 0, c es 3, R_7 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos, y R_8 es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

El compuesto donante de electrones (iii) se usa en una cantidad tal que proporcione una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donante de electrones (iii) de 0,1 a 500, preferiblemente de 1 a 300 y más preferiblemente de 3 a 100.

Por lo tanto, constituye un objeto adicional de la presente invención un proceso para la (co)polimerización de olefinas CH_2=CHR en las cuales R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo 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 donante de electrones (donante externo).

El proceso de polimerización puede llevarse a cabo de acuerdo con técnicas conocidas, por ejemplo, una polimerización en suspensión usando como diluyente un disolvente de hidrocarburos inerte o polimerización a granel usando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como un medio de reacción. Además, es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa, trabajando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados de forma mecánica.

La polimerización en general se lleva a cabo a una temperatura de entre 20 y 120ºC, preferiblemente de entre 40 y 80ºC.

Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión de trabajo es en general de entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente de entre 1 y 4 MPa. En la polimerización a granel, la presión de trabajo es en general de entre 1 y 8 MPa, preferiblemente de entre 1,5 y 5 MPa.

Los siguientes ejemplos se proporcionan a los efectos de ilustrar más detalladamente la invención.

Caracterizaciones

Determinación de Ti

La determinación del contenido de Ti en el componente catalizador sólido se ha llevado a cabo a través de espectroscopía de plasma acoplado por inducción en un espectrómetro I.C.P de ARL Accuris.

La muestra se preparó pesando analíticamente, en un crisol de platino Fluxy, 0,1 ÷ 0,3 gramos de catalizador y 3 gramos de mezcla 1/1 de metaborato/tetraborato de litio. El crisol se colocó en una llama de mechero Bunsen débil para el paso de quemado y después de la adición de algunas gotas de solución de KI insertadas en un aparato especial Claisse Fluxy para la combustión completa. El residuo se recoge con un 5% v/v de solución de HNO_3 y después se analizó el titanio a través de ICP a una longitud de onda de 368,52 nm.

Determinación del contenido de donante interno

La determinación del contenido de donante interno en el compuesto catalítico sólido se realizó a través de cromatografía gaseosa. El componente sólido se disolvió en agua. La solución se extrajo con acetato etílico, se agregó un estándar interno y se analizó una fase orgánica en un cromatógrafo de gases para determinar la cantidad de donante presente en el compuesto catalizador de partida.

Determinación de X.I.

Se colocaron 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo equipado con un enfriador y un condensador de reflujo y esto se mantuvo en nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó hasta 135°C y se mantuvo en agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar hasta 25°C en agitación continua y luego se filtró el polímero insoluble. A continuación, el filtrado se evaporó en una corriente 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 X.I. %.

Velocidad de flujo en estado fundido (MFR)

La velocidad de flujo en estado fundido MIL del polímero se determinó de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg).

Ejemplos

Procedimiento para la preparación del aducto esférico

Una cantidad inicial de $MgCl_2$•-2,8C_2H_5OH microesferoidal se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009, pero operando a gran escala. El aducto de soporte tenía un P50 de aproximadamente 25 micrones y un contenido de etanol de aproximadamente 56% p.

Procedimiento general para la preparación del componente catalizador sólido

250 ml de $TiCl_4$ se introdujeron a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después del enfriamiento a 0°C, mientras se agitaba, se agregó secuencialmente en el matraz donante interno y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente). La cantidad de donante interno cargado era tal de modo de cargar una relación molar de Mg/donante de 6. La temperatura se aumentó hasta 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Después se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100ºC. Luego de eliminar el sobrenadante, se agregó $TiCl_4$ nuevo adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 ml) en un gradiente de temperatura descendente hasta 60°C y una vez (100 ml) a temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó. La composición medida del sólido se representó en la Tabla 1.

Procedimiento general para la polimerización de propileno

Un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación de catalizadores, líneas de alimentación de monómeros y camisa termostática, se purgó con una corriente de nitrógeno a 70°C durante una hora. Luego, a los 30°C, en una corriente de propileno, se cargaron secuencialmente 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de $AlEt_3$, 0,076 g de diciclopentildimetoxisilano (donante de D) y 0,006 ÷ 0,010 g de componente catalizador sólido. El autoclave se cerró; posteriormente se añadió 2,0 N1 de hidrógeno. Luego, en agitación, se introdujeron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó a 70°C en cinco minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante dos horas. Al finalizar la polimerización, se eliminó el propileno sin reaccionar; el polímero se recuperó y se secó a 70°C al vacío durante tres horas. A continuación, el polímero se pesó y se fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de la fracción de xileno insoluble (X.I.).

Ejemplos 1-20 y Ejemplos comparativos 1-7

Se usaron varios donantes en la preparación del componente catalizador sólido, siguiendo la descripción dada anteriormente. Los donantes usados se enumeran en la Tabla 1.

Se analizó la composición de los componentes catalizadores sólidos obtenidos de este modo y éstos se evaluaron en la polimerización de propileno, usando el método descrito anteriormente. El contenido de titanio y donante interno de los componentes catalizadores sólidos y su rendimiento en la polimerización también se muestran en la Tabla 1.

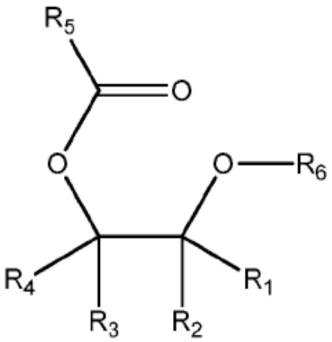
Tabla 1. Composición y rendimiento de los catalizadores ejemplificados

Ej.	Nombre de donante interno	p.%	%p. de Ti	Rendimiento kg/g	%p. de XI	MIL g/10'
1	3-clorobenzoato de 1-metoxibutan-2-ilo	10,2	3.7	63	96.9	5.9
2	3-clorobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo	11,6	3.5	71	97.3	2.2
3	3-clorobenzoato de 1-metoxi-4-metilpentan-2-ilo	13,2	3.8	49	96.5	4.6
4	3,5-difluorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo	10,6	3,3	51	97,1	6,7
5	3-clorobenzoato de 1-metoxioctan-2-ilo	13,4	3,5	78	96,7	4,6
6	4-fluorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo	7,4	3,7	53	96,6	3,6
7	3-clorobenzoato de 2-metoxietilo	8,4	3	41	95,5	8,2
8	4-bromobenzoato de 1 -metoxipropan-2-ilo	10,7	3,6	49	97,1	5,8
9	3-clorobenzoato de 1 -metoxipropan-2-ilo	8,6	3,5	69	97,4	4,2
10	3-bromobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo	10,8	3,6	54	97,3	5
11	3,4-diclorobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo	14,4	3,6	77	96,6	3,2
12	4-clorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo	9,4	3,7	58	97,9	4,4

13	3-clorobenzoato de 1-metoxi-3-metilbutan-2-ilo	11,4	3,3	56	96,1	5,1
14	3,5-diclorobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo	14,8	3,4	65	96,4	4,6
15	3-yodobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo	11,8	3,6	48	96,2	5,1
16	3,4-difluorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo	12,5	3,5	69	97,7	4,5
17	4-clorobenzoato de 1-metoxihexan-2-ilo	11,9	3,7	58	96,8	3
18	3-clorobenzoato de 1-metoxipentan-2-ilo	10,9	3,6	77	96,7	3,9
19	2,4-diclorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo	N.D.	3,8	61	96,1	5
20	3,4-diclorobenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo	15,1	3,8	71	97,8	4,4
C1	benzoato de 1-metoxipropan-2-ilo	4,6	4,2	52	95,8	2,7
C2	benzoato de 1-metoxihexan-2-ilo	5,9	4,3	66	95,1	9,4
C3	4-propilbenzoato de 1-metoxipropan-2-ilo	3,1	4,9	64	95,2	7,7
C4	4-(terc-butil)benzoato de 1-metoxipropan-2-ilo	2,8	4,5	51	95,4	5.8
C5	dibenzoato de propano-1,2-diilo	N.D.	3,9	17	94,2	3,7
C6	3-metilbutanoato de 1-metoxipropan-2-ilo	1,6	5,2	52	92,4	7,5
C7	benzoato de 2-metoxietilo	N.D.	3,6	39	94,7	8,8
N.D. no hay datos						

REIVINDICACIONES

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



(I)

en la cual

los grupos R_1 a R_3, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, grupos hidrocarburo C_1-C_{15}, que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, R_5 se selecciona de grupos fenilo mono o poli sustituidos por halógenos, R_4 y R_6 se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{10} y los grupos R_1-R_4 también están unidos opcionalmente para formar un mono o policiclo saturado o insaturado.

2. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el cual R_4 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_6 lineales o ramificados y R_6 es metilo.

3. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el cual R_5 está sustituido en la posición meta y/o para.

4. El componente catalizador de la reivindicación 3, en el cual el halógeno se selecciona de Cl, Br y F.

5. El componente catalizador de la reivindicación 4, en el cual el halógeno es Cl.

6. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el cual R_4 es metilo y R_5 es un grupo fenilo sustituido por halógeno en la posición para.

7. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el cual R_4 es n-butilo y R_5 es un grupo fenilo sustituido por halógeno en la posición meta.

8. El componente catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual R_5 tiene un halógeno en dicha posición meta y/o para y una o más de las otras posiciones disponibles del anillo contienen sustituyentes seleccionados de halógenos y grupos hidrocarburo C_1-C_{15}.

9. Un catalizador para la (co)polimerización de olefinas CH_2=CHR, en el cual R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono que comprende el producto obtenido al poner en contacto:

(i) el componente catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1;

(ii) un compuesto de alquilaluminio y

(iii) opcionalmente un compuesto donante de electrones (donante externo).

10. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia del catalizador de acuerdo con la reivindicación 9.