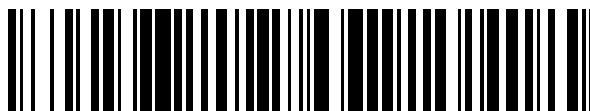


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 928**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06	(2006.01)
C01F 5/30	(2006.01)
C08F 4/634	(2006.01)
C08F 4/654	(2006.01)
C08F 4/631	(2006.01)
C08F 4/651	(2006.01)
C08F 4/628	(2006.01)
C08F 4/648	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2011 PCT/EP2011/066956**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12041944**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2011 E 11763925 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2621964**

54 Título: **Aductos de dicloruro de magnesio-alcohol y componentes catalíticos obtenidos**

30 Prioridad:

05.10.2010 US 404518 P
30.09.2010 EP 10183309

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

COLLINA, GIANNI;
EVANGELISTI, DANIELE;
GADDI, BENEDETTA y
FAIT, ANNA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 627 928 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

Aductos de dicloruro de magnesio-alcohol y componentes catalíticos obtenidos

5 La presente invención se refiere a aductos de dicloruro de magnesio/alcohol que contienen cantidades específicas de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga o sales metálicas de estos. Los aductos de la presente invención son particularmente útiles como precursores en la preparación de componentes catalíticos para la polimerización de olefinas que tienen un tamaño de partícula reducido y/o una dispersión de tamaño de partícula estrecha.

10 El uso de catalizadores de polimerización que tienen un tamaño de partícula reducido es cada vez más solicitado en ciertas tecnologías de polimerización, particularmente en la polimerización en suspensión. De hecho, cuando se transporta una partícula sólida en un flujo líquido, por ejemplo, en dirección vertical hacia arriba, la eficiencia del transporte depende de las propiedades del líquido y de la partícula sólida. Considerando que una partícula esférica se transporta en una corriente líquida que fluye hacia arriba, la diferencia de velocidad entre el líquido y la partícula sólida (la "velocidad de deslizamiento") es, en este caso, igual a la llamada "velocidad terminal" de esa partícula. La velocidad terminal V_t se determina mediante la siguiente fórmula:

$$V_t = \sqrt{\frac{4gd}{3C_d} \left(\frac{\rho_s - \rho}{\rho} \right)}$$

15 donde

d = diámetro del objeto esférico

g = aceleración gravitatoria,

p = densidad del fluido,

ρ_s = densidad del objeto,

20 $A = \pi d^2/4$ = área proyectada de la esfera,

C_d = coeficiente de arrastre.

Está claro que para una densidad dada de líquido y partícula, la velocidad terminal se reduce a partir del menor diámetro de partícula. Esto significa que reducir el tamaño de una partícula disminuye la diferencia de velocidad entre esa partícula y el líquido de transporte, lo que produce que el transporte sea más eficiente.

25 A su vez, el tamaño de partícula del polímero es función del tamaño de partícula original del catalizador en vista del fenómeno de réplica. Por lo tanto, esta es la razón por la que es deseable tener componentes de catalizador con un tamaño de partícula reducido.

30 Una forma de preparar este tipo de catalizador es partir del precursor del catalizador que ya tiene un tamaño de partícula pequeño. Los aductos de $MgCl_2$ ·alcohol y su uso como precursores de catalizadores de componentes catalíticos para la polimerización de olefinas son bien conocidos en la técnica.

35 En el documento WO98/44009 se describen aductos de $MgCl_2$ ·alcohol que tienen características mejoradas y se caracterizan por un espectro de difracción de rayos X en particular, en el que, en el intervalo de ángulos de difracción 2θ entre 5° y 15° , las tres líneas de difracción principales están presentes en ángulos de difracción 2θ de $8,8 \pm 0,2^\circ$, $9,4 \pm 0,2^\circ$ y $9,8 \pm 0,2^\circ$, donde las líneas de difracción más intensas son las de $2\theta = 8,8 \pm 0,2^\circ$ y la intensidad de las otras dos líneas de difracción es menor que 0,2 veces la intensidad de la línea de difracción más intensa. Dichos aductos pueden ser de fórmula $MgCl_2 \cdot mEtOH \cdot nH_2O$, donde el valor de m es de entre 2,2 y 3,8 y el valor de n es de entre 0,01 y 0,6. Estos aductos se obtienen por métodos de preparación específicos que implican la reacción entre $MgCl_2$ y alcohol en condiciones específicas, tales como tiempos de reacción largos, ausencia de diluyentes inertes o uso de alcohol vaporizado.

40 El aducto fundido se mezcla entonces con un aceite inmiscible con él, para crear una emulsión que posteriormente se enfría con hidrocarburos líquidos fríos.

45 El tamaño de partícula del aducto (precursor) es función de la energía suministrada al sistema de emulsión y, manteniéndose constantes todas las otras características (forma del tanque y agitador, tipo de aceite), está inversamente relacionado con la intensidad de agitación. Por lo tanto, para producir un precursor con un tamaño de partícula reducido debe proporcionarse una mayor cantidad de energía, en particular, una agitación más alta.

Como alternativa, como se describe en el documento WO05/039745, se pueden usar dispositivos específicos para preparar emulsiones que tienen las partículas de la fase dispersada en un tamaño pequeño adecuado.

Ambos casos implican una complicación del proceso y, por lo tanto, sería aconsejable encontrar una manera más fácil de disponer de precursores de catalizador disponibles con un tamaño de partícula reducido.

5 En diversas preparaciones precursoras de catalizadores que implican cloruro de magnesio y alcohol tales como EP-A-086288, se han usado tensioactivos no iónicos del tipo estearato de sorbitán como auxiliares de disolución para cloruro de magnesio. Sin embargo, su uso en relación con la preparación del precursor de catalizador sólido de alcohol de cloruro de magnesio no afecta al tamaño de partícula que se puede obtener. El solicitante descubrió ahora que se pueden obtener aductos a base de alcohol y cloruro de magnesio, incluida una cantidad específica de ciertos ácidos carboxílicos o sus sales metálicas, con un tamaño de partícula más pequeño, mediante el uso de exactamente las mismas condiciones utilizadas para la preparación de los precursores sin tales ácidos carboxílicos o sus sales. Además, se ha descubierto que dichos ácidos o sus sales metálicas también pueden ser eficaces para reducir la dispersión del tamaño de partícula de esos aductos.

10 Por lo tanto, la presente invención se refiere a aductos sólidos que comprenden $MgCl_2$, un alcohol ROH donde R es un grupo hidrocarburo C_1-C_{10} , presente en una relación molar con $MgCl_2$, entre 0,5 y 5 y menos del 15% en peso, basado en el peso total del aducto, de un ácido carboxílico alifático que tiene de 8 a 22 átomos de carbono o de su sal metálica.

15 Preferiblemente, R se elige entre grupos hidrocarbonados C_1-C_8 lineales o ramificados y más preferiblemente entre los grupos hidrocarbonados C_1-C_4 lineales. Se prefiere especialmente el etanol. Preferiblemente, la cantidad de moles de alcohol por mol de $MgCl_2$ varía entre 0,8 y 4 y más preferiblemente, entre 1 y 3,5. La relación molar de alcohol/Mg de 1,5 a 3 es especialmente preferida.

20 El ácido carboxílico alifático o la sal metálica está preferiblemente presente en cantidades que oscilan entre 0,1 y menos de 10%, más preferiblemente entre 0,1 y menos de 7%, y especialmente entre 0,3 y 5% en peso basado en el peso total del aducto.

25 Cuando se utiliza una sal metálica, se selecciona preferiblemente de sales metálicas en las que el metal pertenece al Grupo 1-13 de la tabla periódica de elementos (nueva notación). Entre ellos, los preferidos son Na, Li, K, Mg, Ca, Zn, Al; las sales de Na, K, Mg y Al son las más preferidas.

30 El ácido carboxílico alifático y la sal metálica derivante se seleccionan preferiblemente de ácidos carboxílicos que tienen átomos de carbono de $C_{12}-C_{20}$, más preferiblemente átomos de carbono de $C_{14}-C_{20}$. Entre ellos, se prefieren los ácidos carboxílicos de cadena lineal. Los ácidos pueden ser saturados o insaturados. Ejemplos no limitantes son ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido linoleico y ácido araquidónico. Ejemplos específicos de sales metálicas son estearato de Mg, oleato de Mg, palmitato de Mg y las correspondientes sales de calcio, potasio, sodio, aluminio y cinc. Particularmente preferido es el estearato de Mg que está disponible comercialmente. También los ácidos están disponibles comercialmente, ya sea puros o más comúnmente en forma de mezclas en proporciones variables. Particularmente preferidas son las mezclas disponibles comercialmente de ácidos palmítico, esteárico y oleico. Las sales correspondientes son también comerciales pero también pueden obtenerse por saponificación de dichos ácidos.

35 El aducto o los precursores de la presente invención se pueden preparar de conformidad con diferentes técnicas. De conformidad con un método, dicho aducto se obtiene mediante la adición de $MgCl_2$ y alcohol menos de 15% en peso, basado en el peso total del aducto, el ácido o la sal descrito anteriormente. Dicho procedimiento comprende poner en contacto la cantidad adecuada de cloruro de magnesio, ácido carboxílico (o su sal metálica) y alcohol, calentar el sistema hasta que se forma un aducto fundido y luego enfriar rápidamente el sistema con el fin de solidificar las partículas preferiblemente en forma esférica.

40 El contacto entre cloruro de magnesio, ácido carboxílico (sal metálica) y alcohol puede producirse en presencia o en ausencia de un líquido inerte inmiscible con el aducto fundido y químicamente inerte a él. Si el líquido inerte está presente se prefiere que se añada la cantidad deseada de alcohol en fase vapor. Esto aseguraría una mejor homogeneidad del aducto formado. El líquido en el que el aducto se dispersa puede ser cualquier líquido inmiscible con el aducto fundido y químicamente inerte a él. Por ejemplo, se pueden usar hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, así como aceites de silicona. Particularmente se prefieren hidrocarburos alifáticos, como aceite de vaselina. Después de las partículas de $MgCl_2$, el alcohol y la sal metálica de ácido carboxílico se dispersan en la fase líquida, la mezcla se calienta a una temperatura a la cual el aducto alcanza su estado fundido. Esta temperatura depende de la composición del aducto y generalmente oscila entre 100 y 150°C. Como se ha mencionado anteriormente, la temperatura se mantiene a valores a los que el aducto está completamente fundido. Preferiblemente, el aducto se mantiene en estado fundido en condiciones de agitación, durante un periodo de tiempo igual o superior a 5 horas, preferiblemente de 10 a 150 horas, más preferiblemente de 20 a 100 horas.

50 Con el fin de obtener partículas sólidas discretas del aducto con morfología adecuada, es posible operar de diferentes maneras. Una de las posibilidades preferidas es la emulsión del aducto en un medio líquido que es inmiscible a un inerte químicamente a él, seguido (fase oleosa) por el enfriamiento efectuado mediante contacto de la emulsión con un líquido refrigerante inerte, obteniéndose así la solidificación de partículas del aducto en forma esférica.

De conformidad con un procedimiento alternativo, se pone en contacto un aducto de $MgCl_2 \cdot nROH$ ya preformado donde n es entre 0,5 y 5 y entra en contacto con el ácido carboxílico (sal metálica) en presencia de la fase aceitosa inmiscible con el aducto. Se eleva la temperatura hasta que se funde el aducto y así se obtienen dos fases líquidas inmiscibles. En este punto se puede llevar a cabo la misma etapa de enfriamiento con el líquido de refrigeración descrito anteriormente.

Después de la solidificación, las partículas pueden recuperarse, lavarse con disolventes hidrocarbonados y secarse al vacío.

Por lo tanto, constituye otro objeto de la invención un procedimiento para la preparación de aductos sólidos que comprenden $MgCl_2$ y un alcohol ROH donde R es un grupo hidrocarbonado C_1-C_{10} presente en una relación molar con $MgCl_2$ que oscila entre 0,5 y 5, que comprende:

- poner en contacto $MgCl_2$, el alcohol ROH y un ácido carboxílico alifático que tiene de 8 a 22 átomos de carbono o de su sal metálica en una cantidad de menos de 15% en base al peso total de $MgCl_2$ y ROH y dicho ácido o sal;

- calentar el sistema a una temperatura que se obtiene una fase líquida que comprende $MgCl_2$, alcohol y dicha sal de ácido o metal;

- emulsionar dicha fase líquida en un medio líquido que es inmiscible con ella;

- enfriar la emulsión obtenida mediante contacto con un líquido de enfriamiento inerte y así obtener la solidificación de la fase emulsionada en partículas esféricas.

Por medio de estos métodos es posible obtener partículas de aducto en forma esférica o esferoidal. Esas partículas esféricas tienen una relación entre el diámetro máximo y el diámetro mínimo inferior a 1,5 y preferiblemente inferior a 1,3. El aducto de la invención se puede obtener en una amplia gama de tamaños de partícula, es decir, de 5 a 150 micras, preferiblemente de 10 a 100 micras y más preferiblemente de 12 a 80 micras. Aunque la dimensión de partícula específica depende estrictamente de la energía proporcionada durante la etapa de emulsión (extensión de agitación) o la etapa de pulverización, se ha descubierto que el uso de dicha sal metálica de ácido carboxílico permite obtener partículas de aducto que tienen tamaño de partícula menor que el aducto que no contiene la sal metálica de ácido carboxílico preparada en las mismas condiciones. Dicha reducción del tamaño de partícula no se obtiene mediante los tensioactivos no iónicos conocidos en la técnica.

Se ha descubierto que los aductos de la invención, particularmente cuando se preparan en presencia de ácidos carboxílicos, pueden mostrar para un valor similar de P50, una distribución de tamaño de partícula más estrecha (PSD) con respecto a los aductos donde dicho ácido carboxílico está ausente. La respiración del PDS se puede calcular de acuerdo con la fórmula

$$\frac{P90 - P10}{P50}$$

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

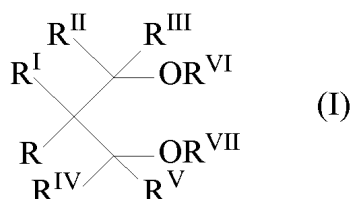
El aducto de la invención puede contener también algo de agua, preferiblemente en una cantidad inferior al 3% en peso. La cantidad de agua puede controlarse si se atiende al contenido de agua de los reactivos. Tanto $MgCl_2$ como EtOH son de hecho muy higroscópicos y tienden a incorporar agua en su estructura. Como resultado, si el contenido de agua de los reactivos es relativamente alto, los aductos finales de $MgCl_2 \cdot EtOH$ pueden tener un contenido de agua demasiado alto incluso si no se ha añadido agua como un componente separado. Los medios para controlar o disminuir el contenido de agua en sólidos o fluidos son conocidos en la técnica. El contenido de agua en $MgCl_2$ puede reducirse, por ejemplo, por secado en un horno a altas temperaturas o por reacción con un compuesto que es reactivo frente al agua. Como ejemplo, se puede usar una corriente de HCl para eliminar el agua del $MgCl_2$. El agua de los fluidos puede eliminarse mediante diversas técnicas, como destilación, o por contacto de los fluidos con sustancias capaces de sustraer agua, como tamices moleculares. Una vez que se han tomado estas precauciones, la reacción entre el cloruro de magnesio y el etanol y los compuestos inorgánicos para producir los aductos de la invención puede llevarse a cabo de conformidad con los métodos descritos anteriormente.

Los aductos de la invención se convierten en componentes catalizadores para la polimerización de olefinas haciéndolos reaccionar con un compuesto de metal de transición de uno de los grupos IV a VI de la Tabla Periódica de Elementos.

Los compuestos de metales de transición particularmente preferidos incluyen compuestos de titanio de fórmula $Ti(OR)_nX_y$ donde n está comprendido entre 0 e y; y es la valencia de titanio; X es halógeno y R es un radical alquilo que tiene 1-8 átomos de carbono o un grupo COR. Entre ellos, particularmente se prefieren los compuestos de titanio que tienen al menos un enlace Ti-halógeno, como tetrahaluros de titanio o alcoholes halogenados. Los

compuestos de titanio específicos preferidos son $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)_3Cl$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo mediante la suspensión del aducto en $TiCl_4$ frío (generalmente $0^\circ C$); a continuación, la mezcla así obtenida se calienta a $80-130^\circ C$ y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. Después, se elimina el exceso de $TiCl_4$ y se recupera el componente sólido. El tratamiento con $TiCl_4$ se puede llevar a cabo una o más veces.

La reacción entre el compuesto de metal de transición y el aducto también se puede llevar a cabo en presencia de un compuesto donador de electrones (donador interno), en particular, cuando se va a preparar un catalizador estereoespecífico para la polimerización de olefinas. Dicho compuesto donador de electrones se puede seleccionar de ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas. En particular, se prefieren los ésteres de alquilo y arilo de ácidos mono o policarboxílicos, como ésteres de ácido benzoico ftálico, malónico y succínico. Los ejemplos específicos de dichos ésteres incluyen talato de n-butilo, ftalato de di-isobutilo, ftalato de di-n-octilo, 2,2-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,2-diciclohexilsuccinato de dietilo, etilbenzoato y p-etoxietilbenzoato. También se incluyen los ésteres de dioles descritos en la patente de los EE.UU. 7.388.061. Entre esta clase, son particularmente preferidos los derivados de 2,4-pentanodiol dibenzoato. Además, los 1,3-diésteres de la fórmula pueden ser ventajosamente utilizados:



donde R, R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} y R^V son iguales o diferentes entre sí, son radicales de hidrógeno o hidrocarburo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, y R^{VI} y R^{VII} , iguales o diferentes unos de otros, tienen el mismo significado de $R-R^V$, excepto que no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos $R-R^{VII}$ pueden estar enlazados para formar un ciclo. Se prefieren particularmente los 1,3-diésteres en los que R^{VI} y R^{VII} se seleccionan entre radicales alquilo C_1-C_4 .

El compuesto donador de electrones está generalmente presente en una relación molar con respecto al magnesio entre 1:4 y 1:60.

Preferiblemente, las partículas de los componentes catalizadores sólidos tienen sustancialmente el mismo tamaño y la misma morfología que los aductos de la invención generalmente comprendidos entre 5 y 150 μl .

Se ha observado que esta forma preferida de preparar el componente catalizador produce la disolución de la sal metálica de ácido carboxílico en los reactivos líquidos y disolventes y, por lo tanto, ya no está presente en el componente catalizador sólido final.

Antes de la reacción con el compuesto de metal de transición, los aductos de la presente invención también pueden someterse a un tratamiento de desalcoholización destinado a reducir el contenido de alcohol y aumentar la porosidad del aducto. La desalcoholización se puede llevar a cabo de conformidad con metodologías conocidas, como las descritas en el documento EP-A-395083. Dependiendo del avance del tratamiento de desalcoholización, se pueden obtener aductos parcialmente desalcoholados que tienen un contenido de alcohol que oscila generalmente entre 0,1 y 2,6 moles de alcohol por mol de $MgCl_2$. Después del tratamiento de desalcoholización, los aductos se hacen reaccionar con el compuesto de metal de transición, de conformidad con las técnicas descritas anteriormente, a fin de obtener los componentes catalizadores sólidos.

Los componentes catalizadores sólidos de conformidad con la presente invención muestran un área superficial (por el método BET) generalmente entre 10 y 500 m^2/g y preferiblemente entre 20 y 350 m^2/g y una porosidad total (por el método BET) superior a 0,15 cm^3/g , preferiblemente entre 0,2 y 0,6 cm^3/g .

La cantidad del compuesto de titanio en el componente catalítico final oscila entre 0,1 y 10% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 5% en peso.

Los componentes catalizadores de la invención forman catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas $CH_2 = CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1-12 átomos de carbono, por reacción con compuestos Al-alquilo. El compuesto Al-alquilo puede ser de la fórmula $AlR_{3-z}X_z$ anterior, donde R es un radical alquilo C_1-C_{15} hidrocarbonado, X es halógeno preferiblemente cloro y z es un número $0 < z < 3$. El compuesto Al-alquilo se elige preferiblemente entre los compuestos de trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$, opcionalmente en mezcla con los compuestos de trialquilaluminio mencionados anteriormente.

La relación Al/Ti es mayor que 1 y está generalmente oscila entre 50 y 2000.

Es posible utilizar en el sistema de polimerización un compuesto donador de electrones (donador externo) que puede ser igual al compuesto que puede usarse como donador interno descrito anteriormente o distinto de él. En caso de que el donador interno sea un éster de un ácido policarboxílico, en particular un ftalato, el donador externo se selecciona preferiblemente a partir de compuestos de silano que contienen al menos un enlace Si-OR, que tiene la fórmula $R_a^1 R_b^2 Si(OR^3)_c$, donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma (a + b + c) es 4; R^1 , R^2 , y R^3 son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono. Son particularmente preferidos los compuestos de silicio en los que a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R^1 y R^2 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono y R^3 es un grupo alquilo C_1 - C_{10} , en particular, metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano. Además, también se prefieren los compuestos de silicio en los que a es 0, c es 3, R^2 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado y R^3 es metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos incluyen ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y metiltrimetoxisilano. También se pueden usar como donadores externos los éteres cíclicos, como tetrahidrofurano, y los 1,3 diéteres que tienen la fórmula descrita anteriormente

Como se ha indicado previamente, los componentes de la invención y los catalizadores obtenidos a partir de ellos encuentran aplicaciones en los procesos para la (co) polimerización de olefinas de fórmula $CH_2 = CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1-12 átomos de carbono.

Los catalizadores de la invención se pueden usar en cualquiera de los procesos de polimerización de olefinas conocidos en la técnica. Pueden utilizarse, por ejemplo, en 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, pueden utilizarse en el procedimiento de polimerización que produce en fase gaseosa, que opera en uno o más reactores de lecho fluidificado o agitado mecánicamente.

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

Los catalizadores de la invención son muy útiles para la preparación de una amplia gama de productos de poliolefina. Los ejemplos específicos de los polímeros olefinicos que se pueden preparar incluyen: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad superior a 0,940 g/cm³), que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, que tienen una densidad inferior a 0,940 g/cm³) y muy baja densidad y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad inferior a 0,920 g/cm³, a 0,880 g/cm³), que consisten en copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, que contienen de 3 a 12 átomos de carbono y presentan un contenido molar de unidades derivadas del etileno superior al 80%; polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas, que tienen un contenido en peso de unidades derivadas de propileno mayor que 85%; copolímeros de propileno y 1-buteno, que tienen un contenido en peso de unidades derivadas de 1-buteno comprendido entre 1 y 40%; copolímeros heterofásicos, que comprenden una matriz de polipropileno cristalino y una fase amorfa que comprende copolímeros de propileno con etileno y/u otras alfa-olefinas.

En particular, se ha observado que los componentes de catalizador obtenidos a partir de dichos aductos generan durante la polimerización partículas poliméricas de menor diámetro, lo que facilita el control del proceso de suspensión.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para una mejor ilustración, sin limitar en modo alguno la propia invención.

Caracterización

Las propiedades que se informan a continuación se determinaron de conformidad con los siguientes métodos:

Fracción soluble en xileno (XS) La solubilidad en xileno a 25°C se determinó de conformidad con el siguiente método: 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 agitación continua y 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.

Tamaño de partícula promedio del aducto y los catalizadores

Determinado por un método basado en el principio de la difracción óptica de luz láser monocromática con el aparato "Malvern Instr. 2600". El tamaño promedio se identifica como P50. P10 y P90 también se determinan con este método.

$$\frac{P90 - P10}{P50}$$

La distribución del tamaño de partícula (SPAN) se calcula con la fórmula

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

5

El analizador de tamaño de partículas Mastersizer 2000 se divide normalmente en tres unidades:

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

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

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

15 Descripción del método

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

La celda de medición se carga con el agente de dispersión y la velocidad de la bomba/el agitador se configura en 2205 RPM. Luego se toma la medición de fondo. Posteriormente se carga la muestra con una carga dedicada media para sólidos o suspensiones. En ese punto, antes de estar sujeta a la determinación de PS, la muestra se somete a un tratamiento de ultrasonido de 30 segundos. Posteriormente, se toma la medida.

20

Tamaño promedio de partícula de los polímeros

Determinado a través del uso de Tyler Testing Sieve Shaker RX-29 Modelo B, de Combustion Engineering Endecott, provisto de un conjunto de seis tamices, de conformidad con ASTM E-11-87, de número 5, 7, 10, 18, 35 y 200 respectivamente.

25 Determinación del contenido de sal metálica de ácidos carboxílicos

Las sales de metales diferentes de Mg se han determinado mediante el análisis del contenido de metal a través de espectroscopia de emisión de plasma acoplado inductivamente en "TCP Spectrometer ARL Accuris".

30 La muestra se preparó por peso analítico, en un crisol de platino "Fluxy", 0,1 \pm 0,3 gramos de catalizador y 3 gramos de mezcla de metaborato de litio/tetraborato 1/1 (tetraborato de sodio cuando se usa estearato de Li en la preparación del aducto). El crisol se coloca sobre una llama Bunsen débil para el paso de combustión y, después de la adición de algunas gotas de la solución KI, se inserta en un aparato especial "Claisse Fluxy" para una combustión completa. El residuo se recoge con una solución de HNO₃ al 5% v/v y después se somete a medición por ICP.

35 A partir del contenido de metal en el sólido final y la cantidad inicial y el tipo de sal metálica de ácido carboxílico utilizadas en la preparación, es posible calcular el porcentaje de recuperación y, a su vez, el contenido de sal metálica de ácido carboxílico en el sólido.

Cuando se ha utilizado sal de magnesio, la determinación se lleva a cabo mediante espectroscopia ¹H de RMN de los aductos sólidos obtenidos mediante un espectrómetro Bruker AV200, que funciona en el modo de transformada de Fourier a temperatura ambiente a 200,13 MHz.

40 La prueba se lleva a cabo sobre una muestra de aductos que se trata de 60°C a 150°C (130°C de temperatura interna) al vacío bajo y corriente mínima de nitrógeno (0,2 bar de vacío residual) durante 37 horas, hasta la eliminación virtualmente total de etanol, y se maximiza la concentración de ácido alifático/sal. Posteriormente, el precursor desalcoholado se disolvió en D-acetona y ácido D-trifluoroacético y se analizó para H-MR.

EJEMPLOS**EJEMPLO 1**

5 Se cargó un reactor de 5 litros con 557 g de MgCl₂ anhidro, 805 g de EtOH y 6,8 g de estearato de Mg (grado Aldrich 26454). La temperatura se elevó a 125°C y se mantuvo en este valor durante 8 horas. Luego, la masa fundida resultante se emulsionó con aceite de vaselina ROL OB55 AT introducido continuamente a 125°C en un emulsionante, la agitación se llevó a 2800 rpm y se mantuvo a ese valor durante cinco minutos mientras se alimentaba continuamente la emulsión obtenida en un reactor de agitación que contenía hexano frío en agitación a 500 rpm.

10 El precursor de catalizador sólido esférico posteriormente se cristaliza, lava y seca, y se obtiene un material que tiene una composición de 0,45% de estearato de Mg, 57,5% de EtOH, 10,3% de Mg, 30% de Cl, 1,1% de H₂O y un P50 de 27,3 micras.

EJEMPLO 2

15 Se repitió el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizaron 652 g de MgCl₂ anhidro, 919 g de EtOH y 23,6 g de estearato de Mg (grado Aldrich 26454). El precursor de catalizador sólido esférico que se obtuvo tiene una composición de 1,3% de estearato de Mg, 57% de EtOH, 10,3% de Mg, 30,2% de Cl, 0,8% de H₂O y un P50 de 23,8 micras.

EJEMPLO 3

Se repitió el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizaron 557 g de MgCl₂ anhidro, 805 g de EtOH y 34 g de estearato de Mg (grado Aldrich 26454).

20 El precursor de catalizador sólido esférico que se obtuvo tiene una composición de 2,4% de estearato de Mg, 55% de EtOH, 10,3% de Mg, 30,3% de Cl, 1,3% de H₂O y un P50 de 21,9 micras.

EJEMPLO 4

25 Se repitió el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la diferencia de que se utilizaron 557 g de MgCl₂ anhidro, 805 g de EtOH y 68 g de estearato de Mg (grado Aldrich 26454). El precursor de catalizador sólido esférico que se obtuvo tiene una composición de 55,3% de EtOH, 10,2 % de Mg, 29,3% de Cl, 1,25% de H₂O, 4,0% de esterato y un P50 de 20,9 micras; la distribución de tamaño de partículas fue de 1,15.

EJEMPLO 5

30 En un recipiente cilíndrico de 250 cc equipado con una turbina de cuchilla de 4 cabezales, se cargaron a temperatura ambiente 130 g de aceite ROL OB 55AT, 30 g de un aducto MgCl₂/EtOH que contenía 57% en peso de EtOH y 0,6 g de ácido esteárico. La temperatura se elevó a 125°C en agitación (200 RPM) y se mantuvo a este nivel durante 30 minutos. Después de este tiempo, la emulsión se transfirió a un recipiente de 3 l equipado con un agitador, operado a 500 rpm, con 1,6 l de isohexano frío. Después de la transferencia de la emulsión, la temperatura en el recipiente se elevó hasta temperatura ambiente en aproximadamente 30 minutos y se mantuvo durante 2 horas. Después de este tiempo, el sólido obtenido se lavó con isohexano fresco, se secó y se analizó con un Malvern Mastersizer 2000.

35 La distribución del tamaño de partícula mostró un P50 de 40,3 micras y una distribución de tamaño de partícula de 1,48.

EJEMPLO 6

40 Se siguió el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 5 con una cantidad diferente de ácido esteárico: 0,4 g en lugar de 0,6. La distribución del tamaño de partícula del sólido obtenido en este caso tenía un P50 de 73,9 micras y una distribución de tamaño de partícula de 1,70.

EJEMPLO COMPARATIVO 7

Se repitió el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la diferencia de que no se usó el estearato de Mg. El precursor de catalizador sólido esférico que se obtuvo tiene una composición de 56,1% de EtOH, 10,8% de Mg, 31,2% de Cl, 0,45% de H₂O y un P50 de 32,7 micras con una distribución de tamaño de partícula de 1,23.

EJEMPLO COMPARATIVO 8

45 Se repitió el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 3, con la diferencia de que se utilizó estearato de sorbitán (SPAN 65) en lugar de estearato de Mg: 653 g de MgCl₂ anhidro, 921 g de EtOH y 39 g de SPAN 65 (Aldrich Sigma 85547). El precursor de catalizador sólido esférico que se obtuvo tenía una composición de 58,2 % de EtOH, 10,5 % de Mg, 30,6% de Cl y un P50 de 34,8 micras.

EJEMPLO COMPARATIVO 9

La preparación de un precursor esférico basado en $MgCl_2$ mediante el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 5 pero sin añadir ácido esteárico produjo la formación de un sólido con un P50 de 83,1 micras y una distribución de tamaño de partícula de 1,77.

5 EJEMPLO 10 Y EJEMPLO COMPARATIVO 11Preparación del componente catalizador sólido

Los precursores obtenidos en el ejemplo 4 y el ejemplo comparativo 7 se convirtieron en componentes catalizadores de conformidad con el siguiente procedimiento.

10 En un reactor de acero de 2 litros provisto de un agitador, se introdujeron 1000 cm^3 de $TiCl_4$ a 0°C ; a temperatura ambiente y mientras se agitaban, se introdujeron 30g del aducto junto con una cantidad de ftalato de diisobutilo (DIBP) como donador interno en una relación molar Mg/donador de 8. El conjunto se calentó a 100°C durante 90 minutos y estas condiciones se mantuvieron durante 60 minutos. Se detuvo la agitación y después de 15 minutos la fase líquida se separó del sólido asentado y la temperatura se mantuvo a 100°C . Se llevó a cabo un tratamiento adicional del sólido y se añadieron 1000 cm^3 de $TiCl_4$, la mezcla se calentó a 110°C durante 10 min. y se
15 mantuvieron dichas condiciones durante 30 minutos en condiciones de agitación (500 rpm). Luego se discontinuó la agitación y después de 15 minutos la fase líquida se separó del sólido asentado y la temperatura se mantuvo a 100°C . Se llevó a cabo un tratamiento adicional del sólido y se añadieron 1000 cm^3 de $TiCl_4$, la mezcla se calentó a 120°C durante 10 min. y se mantuvieron dichas condiciones durante 30 minutos en condiciones de agitación (500 rpm). Se interrumpió la agitación y después de 15 minutos la fase líquida se separó del sólido asentado y se
20 mantuvo la temperatura a 120°C . Posteriormente, se realizaron 3 lavados con 1500 cm^3 de hexano anhidro a 60°C y 3 lavados con 1000 cm^3 de hexano anhidro a temperatura ambiente. El componente de catalizador sólido obtenido luego se secó al vacío en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura que oscilaba entre 40 y 45°C .

Prueba de polimerización de propileno

25 Se utilizó un autoclave de acero de 4 litros, equipado con agitador, manómetro, termómetro, sistema catalizador de alimentación, líneas de alimentación de monómero y camisa termostática. El reactor se cargó con 0,01g del componente catalizador sólido de 0,76 g de TEAL, 0,06g de ciclohexilmetildimetoxisilano, 3,21 de propileno y 2,01 de hidrógeno. El sistema se calentó a 70°C durante 10 min. con agitación y se mantuvo en estas condiciones durante 120 min. Al final de la polimerización, el polímero se recuperó mediante la eliminación de los monómeros que no habían reaccionado y se secó al vacío. Los resultados se informan en la Tabla 1.

30 EJEMPLO COMPARATIVO 12

Se cargó un reactor agitado con camisa de 500 ml con 100 ml de aceite ROL OB55 AT y luego con 99 g de $MgCl_2$ anhidro. Una vez que los cristales de $MgCl_2$ se dispersaron homogéneamente en el aceite, de modo de conseguir una mejor mezcla y manipulación del comportamiento exotérmico, se cargaron rápidamente 143 g de EtOH en el reactor en agitación vigorosa. Mientras que la temperatura interna se elevó naturalmente desde la temperatura
35 ambiente hasta aproximadamente 80°C como resultado de la reacción exotérmica, el reactor con camisa cuidadosamente taponado se calentó hasta 125°C , obteniéndose así la fusión del complejo de alcohol $MgCl_2$ que se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas. Posteriormente, la masa fundida se transfirió cuantitativamente a una etapa de emulsión que contenía ya 1000 ml de aceite ROL OB55 AT a 125°C (reactores robustos de 3 litros, que tenían una cabeza de acero que sostenía en posición una delgada tubería de transferencia de aluminio de 1,8 mm de diámetro interno). La masa fundida se emulsionó entonces con aceite de vaselina mediante un agitador que funcionaba a 1500 rpm durante el tiempo necesario para alimentar la emulsión a la etapa de enfriamiento (aproximadamente 2-3 minutos). Después de 1 minuto de agitación, se aplicó una presión de nitrógeno (0,3 bar) al reactor de emulsión para conseguir una transferencia continua de la mezcla emulsionada a través de la tubería delgada a un reactor de 10 litros que contenía 7 litros de hexano frío a -7°C , para obtener el enfriamiento del material fundido y lograr la solidificación de las esferas, sin sobrepasar los 0°C . El precursor de catalizador esférico sólido se
45 cristalizó, se lavó y se secó y se obtuvieron 88 gramos de un material que tenía la composición y el tamaño indicados en la Tabla 2.

Ejemplos 13-20

50 Todas las pruebas se llevaron a cabo en las mismas condiciones descritas en el Ejemplo Comparativo 11, con la diferencia de que además de $MgCl_2$ y Etanol, se añadió también la cantidad de derivado de estearato indicada en la Tabla 2. En la misma tabla también se informan las características físicas y químicas del sólido obtenido.

El soporte preparado en los ejemplos 13-15, 19 y Ejemplo Comparativo 12 se usaron en la preparación del componente catalizador sólido de conformidad con el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 10 y después se utiliza en la polimerización de propileno de conformidad con el procedimiento general. Los resultados en términos de
55 tamaño promedio de partícula de polímero (APS) se presentan en la tabla 3.

TABLA 1

Ejemplo	Mg % en peso	Ti % en peso	DIBP % en peso	P50 µm	Actividad kg/g	Insoluble en xileno % en peso	APS µm
10	18	2,9	10,6	19,1	61,1	97,3	1130
Comp.11	19,4	2,9	10,8	33	60,6	97,1	1904

TABLA 2

Ejemplo	Preparación		Características del producto				
	X g	X Tipo	Mg % en peso	X % en peso	EtOH % en peso	P50 % en peso	Intervalo µm
Comp. 12			10,2		57,3	69,9	1,07
13	6,05	Mg	9,8	2,37	55,2	45,5	1,20
14	6,05	Ca	9,5	2,25	56,8	63,8	1,15
15	6,05	Al ^{3d}	9,8	2,42	55,5	44,1	1,09
16	6,10	Al ^{3t}	10,2	2,18	56,0	44,2	1,28
17	6,4	Na	9,9	2,37	54,5	38,2	1,3
18	6,6	Zn	10	2,39	56,1	52,2	1,02
19	6,05	Li	9,9	2,15	57,4	49,8	0,99
20	6,7	K	10	2,77	55,9	43,1	1,14

Mg = estearato de magnesio

Ca = estearato de calcio

Al^{3d} = diestearato de monohidroxi de aluminio

Al^{3t} = estearato de aluminio

Na = estearato de sodio

Zn = estearato de cinc

Li = estearato de litio

K = estearato de potasio

TABLA 3

Ejemplo	Mg % en peso	Ti % en peso	DIBP % en peso	P50 µm	APS µm
13	19,8	2,7	11,3	39	1842
14	20,4	2,6	10,5	51	1865
15	19,7	3,1	11,1	41	1694
19	17,2	2,2	n/a	41	1783
Comp. 12	19,2	2,5	10,2	67	2575

REIVINDICACIONES

1. Aductos sólidos que comprenden:
- $MgCl_2$
 - un alcohol ROH, donde R es un grupo hidrocarburo C_1-C_{10} , presente en una relación molar con $MgCl_2$ comprendido entre 0,5 y 5;
 - un ácido carboxílico alifático que tiene de 8 a 22 átomos de carbono o su sal metálica presente en una cantidad inferior al 15% en peso, basado en el peso total del aducto.
2. Aductos sólidos de conformidad con la reivindicación 1, donde R se elige entre grupos hidrocarbonados lineales o ramificados C_1-C_8 .
3. Aductos sólidos de conformidad con la reivindicación 1 o 2, donde la cantidad de moles de alcohol por mol de $MgCl_2$ oscila entre 0,8 y 4.
4. Aductos sólidos de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que contienen el ácido carboxílico alifático o la sal metálica en una cantidad que oscila entre 0,1 y menos de 10%.
5. Aductos sólidos de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el ácido carboxílico alifático y la sal metálica derivada se seleccionan de ácidos carboxílicos que tienen átomos de carbono $C_{12}-C_{20}$.
6. Aductos sólidos de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el metal de la sal se selecciona entre Na, Li, K, Mg, Ca, Zn y Al.
7. Aductos sólidos de conformidad con la reivindicación 6, donde el metal se selecciona entre Na, K, Mg y Al.
8. Aductos de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde el ácido carboxílico alifático se selecciona entre ácidos carboxílicos de cadena lineal.
9. Aductos de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde la sal metálica del ácido carboxílico alifático se selecciona entre estearato de Mg, oleato de Mg y palmitato de Mg.
10. Aductos de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que están en forma esférica o esferoidal.
11. Un procedimiento para la preparación de aductos sólidos que comprenden $MgCl_2$ y un alcohol ROH, donde R es un grupo hidrocarbonado C_1-C_{10} presente en una relación molar con $MgCl_2$ que oscila entre 0,5 y 5, que comprende:
- poner en contacto $MgCl_2$, el alcohol ROH y un ácido carboxílico alifático que tiene de 8 a 22 átomos de carbono o de su sal metálica en una cantidad de menos del 15% en base al peso total de $MgCl_2$ y ROH y dicho ácido o sal;
 - calentar el sistema a una temperatura de modo de obtener una fase líquida que comprende $MgCl_2$, alcohol y dicha sal de ácido o metal;
 - emulsionar dicha fase líquida en un medio líquido que es inmisible con ella;
 - enfriar la emulsión obtenida mediante contacto con un líquido de enfriamiento inerte y así obtener la solidificación de la fase emulsionada en partículas esféricas.
12. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 11, donde el ácido carboxílico alifático o la sal metálica se utiliza en una cantidad que oscila entre 0,1 y menos de 10% en base al peso total del aducto y se selecciona entre ácidos carboxílicos que tienen átomos de carbono $C_{12}-C_{20}$.
13. Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas obtenidas mediante la reacción de los aductos de cualquiera de las reivindicaciones 1-12 con un compuesto de metal de transición de uno de los grupos IV a VI de la Tabla Periódica de Elementos.
14. Catalizador para la polimerización de alfa-olefinas $CH_2 = CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1-12 átomos de carbono, obtenido mediante la reacción de los componentes catalizadores de la reivindicación 13 con compuestos Al-alquilo, opcionalmente en presencia de un donador de electrones externo compuesto.
15. Proceso para la polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia del catalizador de la reivindicación 14.