

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 138**

51 Int. Cl.:

C08F 110/08 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2013 PCT/EP2013/061158**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13182474**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2013 E 13725706 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2859026**

54 Título: **Componentes catalizadores para la polimerización de buteno-1**

30 Prioridad:

08.06.2012 EP 12171236
08.06.2012 US 201261657058 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MIGNOGNA, ALESSANDRO;
ESPOSITO, SIMONA;
GUIDOTTI, SIMONA;
MORINI, GIAMPIERO;
PATER, JOACHIM T. M.;
PIEMONTESI, FABRIZIO y
VITALE, GIANNI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 634 138 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 buteno-1

La presente invención se relaciona con un proceso para preparar polibuteno-1 con alta actividad y estereoregularidad utilizando un componente catalizador Ziegler-Natta específico que comprende un soporte a base de dihaluro de Mg en el que se soportan átomos de Ti y al menos un donador de electrones seleccionado de una clase específica.

Los (co)polímeros de polibuteno-1 (PB-1) son bien conocidos en la técnica. Sobre la base de sus buenas propiedades en términos de resistencia a la presión, resistencia al deslizamiento y resistencia al impacto, se utilizan principalmente en la fabricación de tubos que se utilizarán en el reemplazo de tubos metálicos. En general, los (co)polímeros de polibuteno-1 se preparan polimerizando buteno-1 en presencia de catalizadores a base de Ziegler-Natta. Sin embargo, no todos los catalizadores ZN son capaces de producir polibuteno-1 con las características solicitadas en términos de actividad, estereoespecificidad, peso molecular y distribución del peso molecular para hacerlo susceptible a la explotación industrial. Típicamente, un catalizador adecuado para la producción industrial de PB-1 comprende (A) un componente sólido que comprende un compuesto de Ti y un ftalato como un compuesto donador de electrones soportado en $MgCl_2$; (B) un compuesto de alquilaluminio y, (C) un compuesto donador de electrones externo seleccionado de alquilalcoxisilanos.

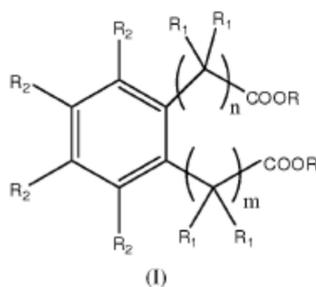
El polibuteno-1 producido con este tipo de catalizador se divulga por ejemplo en EP-A-172961, WO99/45043 y WO03/099883.

Sin embargo, recientemente el uso de algunos ftalatos se ha tratado como si implicara problemas potenciales de toxicidad y, por ende, se han realizado actividades de investigación intensas para encontrar clases alternativas de donadores capaces de reemplazar ftalatos en términos de rendimientos en la polimerización y calidad del producto polimérico.

El problema de encontrar un reemplazo adecuado para los ftalatos en la producción de PB-1 no tiene una solución fácil dado que el nivel de rendimientos de los catalizadores ZN en la polimerización de propileno no es absolutamente predecible respecto del nivel de rendimientos en la polimerización de buteno-1. De hecho, varias clases de diésteres, por ejemplo, aquellos divulgados en US 7,388,061 y WO2010/078494, han demostrado la posibilidad de generar rendimientos de buen nivel en la polimerización de propileno a la vez que han demostrado, sorprendentemente, ser mucho más inferiores en la polimerización de buteno-1 tornando infructuoso el intento de predicción sobre la base de los datos de polimerización del propileno. Es por ello que fue sorprendente descubrir que la clase de diésteres de la presente invención era tan efectiva en la producción de PB-1 altamente isotáctico. Esta clase se mencionó en forma genérica en USP 4,725,656 como útil en la producción de PP, aunque sin reportar un ejemplo concreto. Por otro lado, USP 4,522,930, la cual no describe generalmente la clase de diéster de la presente invención, informa la prueba de polimerización de propileno específica de un catalizador que incluye, como donador de electrones, un miembro de la presente clase, a saber, diacetato de diisobutil o-fenileno. Los resultados en la polimerización de propileno no fueron particularmente buenos dado que este donador generó una actividad muy baja y estereoespecificidad.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un proceso para la polimerización de buteno-1 llevado a cabo en presencia de un catalizador que comprende:

1. (a) un componente catalizador sólido que comprende Mg, Ti, y un compuesto donador de electrones de la



siguiente fórmula (I)

En donde los grupos R iguales o diferentes entre sí son grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , los grupos R_1-R_2 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, n y m son números enteros entre 0 y 3 siempre que al menos uno de ellos sea diferente de 0;

(b) un cocatalizador de alquil aluminio y

(c) un donador de electrones externo.

Preferentemente, los grupos R se seleccionan de grupos hidrocarburo C₁-C₁₀, más preferentemente grupos alquilo C₁-C₅, especialmente lineales como metilo, etilo o n-butilo. Preferentemente, los grupos R se seleccionan entre grupos alquilo C₁-C₄ lineales y específicamente de grupos alquilo C₁-C₃. Preferentemente, la suma de n+m es 2 y más preferentemente tanto n como m son 1.

- 5 En un aspecto preferido de la presente invención, los grupos R₁ y R₂ se seleccionan de hidrógeno y grupos alquilo C₁-C₅. Preferentemente, no son simultáneamente grupos alquilo y más preferentemente son hidrógeno. Los ejemplos de estructuras (I) son los siguientes:

2-(2-(2-etoxi-2-oxoetil)fenil)acetato de butilo, 2-(2-(2-isobutoxi-2-oxoetil)fenil)acetato de butilo,
 2-(2-(2-metoxi-2-oxoetil)fenil)acetato de butilo, 2-(2-(2-oxo-2-propoxietil)fenil)acetato de butilo, 2,2'-(1,2-fenileno)
 10 diacetato de dibutilo, 2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de diisobutilo,
 2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dimetilo, 2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dipropilo,
 2-(2-(2-isobutoxi-2-oxoetil)fenil)acetato de etilo, 2-(2-(2-metoxi-2-oxoetil)fenil)acetato de etilo,
 2-(2-(2-oxo-2-propoxietil)fenil)acetato de etilo, 2-(2-(2-metoxi-2-oxoetil)fenil)acetato de isobutilo,
 2-(2-(2-oxo-2-propoxietil)fenil)acetato de isobutilo, 2-(2-(2-oxo-2-propoxietil)fenil)acetato de metilo,
 15 2,2'-(4-(1-feniletil)-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-(2-fenilpropan-2-il)-1,2-fenileno)diacetato de dietilo,
 2,2'-(4-(terc-butil)-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-butil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo,
 2,2'-(4-ciclohexil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-ciclopentil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo,
 2,2'-(4-etil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-isobutil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo,
 2,2'-(4-isopropil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-metil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo,
 20 2,2'-(4-propil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-cloro-1,2-fenileno)diacetato de dietilo,
 2,2'-(1,2-fenileno)bis(3-metilbutanoato) de dietilo, 2,2'-(1,2-fenileno)dipropanoato de dietilo,
 2-(2-(1-etoxi-1-oxopropan-2-il)fenil)-3-metilbutanoato de etilo, 2,2'-(3,4,5,6-tetrametil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo,
 2,2'-(3,5-di-terc-butil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(3,5-diisopropil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo,
 2,2'-(3,5-dimetil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4,5-dimetil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo,
 25 2,2'-(5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-2,3-diil)diacetato de dietilo,
 2,2'-(5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(naftaleno-2,3-diil)diacetato de dietilo,
 2-(3-butoxi-3-oxopropil)benzoato de butilo, 2-(3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo,
 2-(3-isobutoxi-3-oxopropil)benzoato de isobutilo, 2-(3-metoxi-3-oxopropil)benzoato de metilo,
 2-(2-(etoxicarbonil)-3,3-dimetilbutil)benzoato de etilo, 2-(2-(etoxicarbonil)-3-metilbutil)benzoato de etilo,
 30 2-(2-(etoxicarbonil)-4-metilpentil)benzoato de etilo, 2-(2-(etoxicarbonil)butil)benzoato de etilo,
 2-(2-(etoxicarbonil)hexil)benzoato de etilo, 2-(3-etoxi-2-metil-3-oxopropil)benzoato de etilo,
 2-(1-(3,4-diclorofenil)-3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo, 2-(1-(3,4-dimetilfenil)-3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de
 etilo, 2-(1-etoxi-1-oxoheptan-3-il)benzoato de etilo, 2-(1-etoxi-1-oxopentan-3-il)benzoato de etilo,
 2-(1-etoxi-4,4-dimetil-1-oxopentan-3-il)benzoato de etilo, 2-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-3-il)benzoato de etilo,
 35 2-(1-etoxi-5-metil-1-oxohexan-3-il)benzoato de etilo, 2-(3-etoxi-3-oxo-1-fenilpropil)benzoato de etilo,
 2-(4-etoxi-4-oxobutan-2-il)benzoato de etilo, 2-(3-etoxi-3-oxopropil)-5-etilbenzoato de etilo,
 2-(3-etoxi-3-oxopropil)-5-isobutilbenzoato de etilo, 2-(3-etoxi-3-oxopropil)-5-isopropilbenzoato de etilo,
 2-(3-etoxi-3-oxopropil)-5-metilbenzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-(3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo,
 5-cloro-2-(3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo, 2-(3-etoxi-3-oxopropil)-4-isopropilbenzoato de etilo,
 40 2-(3-etoxi-3-oxopropil)-4-metilbenzoato de etilo, 4-(terc-butil)-2-(3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo,
 4-cloro-2-(3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo, 2-(2-(etoxicarbonil)ciclohexil)benzoato de etilo,
 3-(3-etoxi-3-oxopropil)-2-naftoateo de etilo.

Como se explicó anteriormente, el componente catalizador (a) de la invención comprende, además de los donadores
 45 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 donadores de electrones anteriormente
 mencionados soportados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferentemente MgCl₂ en forma activa, el
 cual es ampliamente conocido a partir de la bibliografía de patente como un soporte para 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
 50 catalizadores Ziegler-Natta. A partir de estas patentes se sabe que los dihaluros de magnesio en forma activa
 utilizados como soporte o co-soporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se
 caracterizan por espectros de rayos X en donde la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del
 haluro no activo disminuye en intensidad y es reemplazada por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia los
 ángulos inferiores en relación con aquellos de la línea más intensa.

Los compuestos de titanio preferidos utilizados en el componente catalizador de la presente invención son TiCl₄ y
 55 TiCl₃; además, se pueden utilizar los Ti-haloalcoholatos de fórmula Ti(OR)_q-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 entre 1 y 10 átomos de carbono.

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

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

De conformidad con un método preferido, el componente catalizador sólido se puede preparar mediante 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, preferentemente $TiCl_4$, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferentemente entre 2 y 3,5 y R es un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 18 átomos de carbono. El aducto se puede preparar adecuadamente en forma esférica mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, que funciona en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Posteriormente, la emulsión se enfría rápidamente, solidificando el aducto en la forma de partículas esféricas. Los ejemplos de aductos esféricos preparados de conformidad con este procedimiento se describen en USP 4,399,054 y USP 4,469,648. El aducto obtenido puede reaccionar directamente con un compuesto de Ti o se puede someter previamente a desalcoholación controlada térmica (80-130°C) para obtener un aducto en el que el número de moles del alcohol es generalmente inferior a 3, preferentemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti se puede realizar suspendiendo el aducto (desalcoholado o como tal) en $TiCl_4$ frío (generalmente 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-135°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ se puede producir una o más veces. Los compuestos donadores de electrones se pueden agregar en relaciones deseadas durante el tratamiento con $TiCl_4$. La preparación de los 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 WO98/44009.

Los componentes catalizadores sólidos obtenidos de conformidad con el método anterior muestran un área de superficie (mediante el método B.E.T.) generalmente entre 20 y 500 m^2/g , y preferentemente entre 50 y 400 m^2/g , y una porosidad total (mediante el método B.E.T.) mayor que 0,2 cm^3/g , preferentemente entre 0,2 y 0,6 cm^3/g . La porosidad (método Hg) debido a los poros con un radio hasta 10.000Å oscila generalmente entre 0,3 y 1,5 cm^3/g , preferentemente entre 0,45 y 1 cm^3/g .

El componente catalizador sólido tiene una granulometría promedio que oscila entre 5 y 120 μm y más preferentemente entre 10 y 100 μm .

Como se mencionó, en cualquiera de estos métodos de preparación, los compuestos donadores de electrones deseados se pueden agregar como tales, o en forma alternativa, se pueden obtener in situ utilizando un precursor adecuado capaz de transformarse en el compuesto donador de electrones deseado mediante, por ejemplo, reacciones químicas conocidas como eterificación, alquilación, esterificación, transesterificación. Independientemente del método de preparación utilizado, la cantidad final del compuesto donador de electrones de fórmula (I) es tal que su relación molar con respecto a los átomos Ti oscila entre 0,01 y 3, preferentemente entre 0,2 y 2, más preferentemente entre 0,3 y 1,5.

El compuesto Al-alquilo (b) se elige preferentemente de compuestos de trialquil aluminio como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$, posiblemente en mezcla con los trialquilaluminios anteriormente citados.

Los compuestos donadores de electrones externos (c) incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas. Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es aquella de compuestos de sílice de fórmula $(R_6)_a(R_7)_bSi(OR_8)_c$, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 4 y la suma de (a+b+c) es 4; R_6 , R_7 , y R_8 , son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con entre 1 y 18 átomos de carbono que contienen, opcionalmente, heteroátomos. Se prefieren particularmente en la preparación de polibuteno-1 compuestos de sílice en donde al menos uno de R_6 y R_7 se selecciona de grupos alquilo o cicloalquilo ramificados con 3 a 10 átomos de carbono y R_8 es un grupo alquilo C_1 - C_{10} en particular metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son diisopropilmetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano y dicitlopentildimetoxisilano.

El compuesto donador de electrones (c) se utiliza en una cantidad tal para generar una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones (iii) entre 0,1 y 500, preferentemente entre 1 y 300 y más preferentemente entre 3 y 150.

5 El proceso de polimerización se puede producir de conformidad con técnicas conocidas, por ejemplo, la polimerización de solución o suspensión utilizando como disolvente o diluyente un hidrocarburo inerte o polimerización de solución utilizando por ejemplo el buteno-1 líquido como medio de reacción. Además, también puede ser posible llevar a cabo el proceso de polimerización en la fase gaseosa, funcionando en uno o más reactores de lecho fluidizado o mecánicamente agitado. Se prefiere polimerización llevada a cabo en el buteno-1 líquido como un medio de reacción.

10 La polimerización se produce, generalmente, a una temperatura entre 20 y 120°C, preferentemente entre 40 y 90°C. En la polimerización a granel, la presión de funcionamiento se produce generalmente entre 0,1 y 6 MPa, preferentemente entre 1,0 y 4 MPa. La polimerización se produce en uno o más reactores que pueden funcionar en condiciones de reacción iguales o diferentes, como concentración del regulador del peso molecular, concentración de monómero, temperatura, presión. Trabajar en más de un reactor en condiciones diferentes puede derivar en la preparación de polibutenos con diferente peso molecular promedio en los dos reactores y por ende con una MWD más amplia, opcionalmente del tipo bimodal. Además, trabajar en más de un reactor en condiciones diferentes tiene la ventaja de que las distintas etapas de polimerización se pueden modular adecuadamente para adaptar adecuadamente las propiedades del polímero final.

15 Asimismo, para que el catalizador sea particularmente adecuado para la etapa de polimerización, es posible prepolimerizar el catalizador en una etapa de prepolimerización. Dicha prepolimerización se puede llevar a cabo en fase líquida (suspensión o solución) o en fase gaseosa, a temperaturas generalmente inferiores a 100°C, preferentemente entre 20 y 70 °C. La etapa de prepolimerización se realiza con cantidades pequeñas de monómeros durante el tiempo que sea necesario para obtener el polímero en cantidades entre 0,5 y 2000g por gramo del componente catalizador sólido, preferentemente entre 5 y 500 y más preferentemente, entre 10 y 100g por gramo de componente catalizador sólido. El monómero utilizado en la prepolimerización puede ser buteno-1 y/u otra α -olefina que tiene entre 2 y 10 átomos de carbono. Preferentemente, la prepolimerización se realiza con propileno. En este caso, es particularmente preferible llevara cabo la prepolimerización con cantidades monómeras y tiempos de polimerización necesarios para obtener un contenido de polipropileno de entre un 0,5 y un 20%, preferentemente entre un 1 y un 15% sobre la base del peso del producto de polibuteno-1 final. Aunque las mezclas del reactor son preferibles en términos de homogeneidad del polímero, se pueden obtener buenos resultados mezclando el polibuteno-1 de la invención con una cantidad de homopolímero o copolímero de propileno que oscila entre un 0,5% y un 20% en peso de la composición resultante.

20 Los polibutenos de la invención se pueden utilizar como tal en todas las aplicaciones para las cuales se emplean generalmente polibutenos. Sin embargo, como los expertos en la técnica saben, y como se puede determinar fácilmente mediante pruebas de rutina, es posible agregar otros componentes poliméricos, aditivos (como estabilizadores, antioxidantes, anticorrosivos, agentes nucleantes, auxiliares de procesamiento) y rellenos orgánicos e inorgánicos que pueden generar propiedades específicas a los productos de la invención.

25 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la invención sin limitarla. Como se explicó, el catalizador muestra rendimientos muy interesantes en la polimerización de propileno, pero también en la polimerización del buteno-1 siendo capaz de generar polibuteno-1 en altos rendimientos y alta estereoespecificidad.

Los siguientes ejemplos se brindan para ilustrar mejor la invención.

CARACTERIZACIONES

40 Determinación de Ti

La determinación del contenido de Ti en el componente catalizador sólido se ha producido mediante espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente en un espectómetro "I.C.P Spectrometer ARL Accuris".

45 La muestra se preparó ponderando analíticamente, en un crisol de platino «fluyente», 0,1±0,3 gramos de catalizador y 3 gramos de una mezcla 1/1 de metaborato de litio/tetraborato El crisol se colocó en una llama Bunsen débil para la etapa de quemado y posteriormente después de la adición de algunas gotas de solución KI se insertó en un aparato especial "Claisse Fluxy" para el quemado completo. El residuo se recolectó con un 5% v/v de solución de HNO₃ y el titanio se analizó mediante ICP en una longitud de onda de 368,52 nm.

Determinación del contenido del donador interno

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

Determinación de X.I.

55 Se colocaron 2,5 gramos y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo proporcionado con un refrigerador y un condensador de reflujo y se mantuvieron en nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó a 135°C y se mantuvo bajo

agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar a 0°C bajo agitación continua, y el polímero insoluble se filtró posteriormente a 0°C. El filtrado se evaporó en un flujo de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de la fracción soluble en xileno se expresó como un porcentaje de los 2,5 gramos originales, y luego, por diferencia, el % de X.I.

5 Determinación del índice isotáctico (% de mmmm) mediante ^{13}C NMR

La medición se realizó en la fracción insoluble de xileno (obtenida como se describe en la sección previa «Determinación de X.I.») mediante la preparación de una solución de un 8% en peso de polímero en $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$ y registrando el espectro a una temperatura de 120°C con un espectrómetro Bruker AV-600 equipado con criosonda, que funciona a 160,91 MHz en el modo de transformación de Fourier a 120°C. Cada espectro se adquirió con un pulso de 90°, 15 segundos de demora entre pulsos y desacoplamiento de pulsos del compuesto (CPD) para eliminar el acoplamiento de ^1H - ^{13}C . Se almacenaron alrededor de 512 transitorios en puntos de datos de 64K utilizando una ventana espectral de 9000 Hz.

La cesión de las señales pentadas en la región de los carbonos de metileno ramificado se produjo de conformidad con la cesión espectral NMR de carbono-13 de cinco poliolefinas determinadas del cálculo de desviación química y el mecanismo de polimerización, T. Asakura y otros, *Macromolecules* 1991, 24 2334-2340.

El índice isotacticidad del polibuteno se evalúa como el porcentaje de mmmm pentadas en la fracción insoluble de xileno y se calculó integrando toda la región de pentadas de los carbonos de metileno ramificados de 28,15 ppm a 26,4 ppm (I_{tot}), el pico mmmm a 27,7 ppm se utilizó como referencia interna. El pico mmmm (I_{mmmm}) se integró cortando la línea integral en el mínimo (aproximadamente 27,5 ppm) de la línea espectral entre la banda lateral mmmm del campo mayor debido a un acoplamiento ^{13}C - ^{13}C y el pico mmmr.

$$\text{mmmm \%} = 100 (I_{\text{mmmm}} / I_{\text{tot}})$$

Determinación de la viscosidad intrínseca (IV)

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

30 Cristalinidad polimérica mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Los puntos de fusión de los polímeros (T_m) se midieron mediante calorimetría de barrido diferencial (D.S.C.) en un calorímetro Perkin Elmer DSC-1, calibrado previamente ante puntos de fusión de indio. El peso de las muestras en cada crisol de DSC se mantuvo a $6,0 \pm 0,5$ mg.

Para obtener el punto de fusión de Forma II, la muestra ponderada se selló en recipientes de aluminio y se calentó a 180°C a 10°C/minuto. La muestra se mantuvo a 180°C durante 5 minutos para permitir una fusión completa de todos los cristalitas, posteriormente se enfrió a 20°C a 10°C/minuto. Después de reposar durante 2 minutos a 20°C, la muestra se calentó una segunda vez a 180°C a 10°C/minuto. En este segundo calentamiento, la temperatura pico se tomó como la temperatura de fusión de la Forma II.

EJEMPLOS

40 Procedimiento para la preparación del aducto esférico

Se preparó una cantidad inicial de $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microsferoide de conformidad con el método que se describe en el Ejemplo 2 de WO98/44009, pero operando a una escala mayor. El aducto de soporte tuvo un P50 de aproximadamente 25 micrones y un contenido de etanol de aproximadamente un 56% en peso.

Procedimiento general para la preparación del componente catalizador sólido

45 Se introdujeron 250 ml de TiCl_4 en un matraz redondo de cuatro cuellos de 500 ml, purgado con nitrógeno. a 0°C. Durante la agitación, se agregaron 10 g del aducto preparado como se describió anteriormente. El matraz se enfrió a 0°C y se agregó un compuesto donador de electrones interno indicado, para alcanzar la relación molar indicada Mg/ID. La temperatura se elevó al valor indicado y se mantuvo durante el tiempo de titanación. Se discontinuó con la agitación, el sólido se dejó reposar y se obtuvo el sobrenadante líquido.

50

Se agregó TiCl₄ fresco en una cantidad para alcanzar el nivel líquido inicial. La temperatura se mantuvo a la temperatura indicada durante el tiempo indicado y se repitió la desviación. Opcionalmente, se aplica una tercera etapa de titanación. El sólido obtenido se lavó seis veces con hexano anhidro (6 x 100 ml) a 60°C y posteriormente se secó al vacío.

5 Procedimiento para la polimerización a granel de buteno-1

10 En un autoclave de 4 litros, purgado con flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora, se introdujeron 12 ml de hexano anhidro que contenía 3,5 mmol de triisobutilaluminio en un flujo de nitrógeno de 30°C. Posteriormente, se agregaron 1,35 kg de buteno-1 líquido, la temperatura se elevó a 75°C y se incorporó hidrógeno (cantidad indicada en la Tabla 2). Para comenzar con la polimerización, se inyectaron 50 ml de suspensión catalizadora en hexano anhidro, la suspensión contenía 3,5 mmol de triisobutilaluminio, 6 mg de componente catalizador sólido y donador externo del tipo indicado en la Tabla 2, en una cantidad suficiente para alcanzar Mg/ED como se indica en la misma tabla. La polimerización se realizó a 75°C durante 2 horas. El polímero de poli-buteno-1 se recolectó mediante expansión del monómero de buteno-1 residual. El polímero se secó en nitrógeno durante la noche 70°C. Las condiciones de polimerización y los resultados específicos se enumeran en la Tabla 2.

15 Ejemplos 1 a 4, y ejemplos comparativos C1 y C2

Se prepararon los componentes catalizadores sólidos, utilizando el método general anteriormente descrito. En los ejemplos, se cambiaron las condiciones de titanación, como se indica en la Tabla 1. A diferencia de los otros, el sólido del Ejemplo 3 se lavó dos veces con heptano a 90°C, seguido de cuatro lavados con hexano a 60°C.

20 Los sólidos obtenidos se secaron como se describe anteriormente, y se caracterizaron utilizando los métodos anteriormente descritos. Los resultados de esta caracterización se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

	Donador interno		Titanaciones			Composición	
	Tipo	Mg/ID	1ra tit.	2da tit.	2ra tit.	Ti	ID
		molar	T / t	T / t	T / t	% en peso	% en peso
Ej. 1	DEPDA	6	100°C / 2hs	120°C / 1hs	-	2,6	15,4
Ej. 2	DEPDA	6	120°C / 2hs	120°C / 1hs	-	2,6	12,6
Ej. 3	DEPDA	7	120°C / 1hs	120°C / 0,5hs	120°C / 0,5hs	2,7	13,0
Ex.4	EEOB	6	100°C / 2hs	120°C / 1hs		3,3	ND
C1	TMPDB	6	100°C / 2hs	120°C / 1hs	-	4,1	16,7
C2	PDBPB	8	100°C / 2hs	120°C / 1hs	-	3,8	15,1
DEPDA 2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dietilo PDBPB pentano-2,4-diil bis(4-propilbenzoato) TMPDB dibenzoato de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno EEOB 2-(3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo							

Ejemplos 5 a 13, y ejemplos comparativos C3 y C4

25 Los componentes catalizadores sólidos anteriormente ejemplificados se utilizaron en la homopolimerización de 1-buteno, utilizando la descripción general previamente brindada. Las condiciones de polimerización (cantidad de hidrógeno y donador externo, y tipo de donador externo) se modificaron, de conformidad con la descripción en la Tabla 2.

Los polímeros obtenidos se caracterizaron utilizando los procedimientos generales anteriormente indicados. Los resultados de estas caracterizaciones aparecen en la Tabla 2.

30

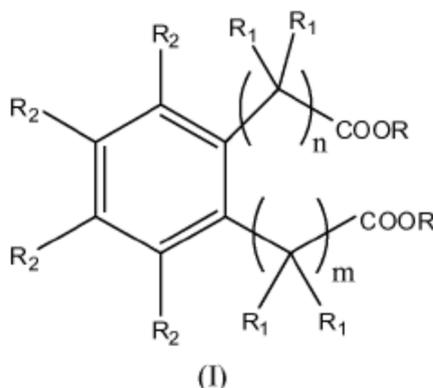
Tabla 2

	Condiciones de polimerización				Resultados de polimerización				
	Cat	ED	Al/ED	H ₂	Kilometraje	XI	mmmm	IV	Tm
			molar	mL	kg/g	% en peso	%	dL/g	°C
Ej 5	Ej 1	T	40	1000	15	98,5	n.d.	1,85	117,8
Ej 6	Ej 2	T	40	1000	20	98,2	n.d.	1,79	117,0
Ej 7	Ej 3	T	40	1000	32	98,4	97,2	1,82	117,6
Ej 8	Ej 3	T	80	1000	36	98,3	96,8	1,82	117,4
Ej 9	Ej 3	T	150	1000	39	96,0	94,9	1,83	116,2
Ej 10	Ej 3	T	40	8000	31	96,8	96,2	0,80	116,4
Ej 11	Ej 3	T	40	6000	35	97,6	n.d.	0,89	116,9
Ej 12	Ej 3	T	40	200	24	98,4	n.d.	2,83	117,3
Ex.13	Ex.4	T	40	1000	15	97,8	95,5	1,69	116,8
C3	C1	T	40	1000	26	93,5	n.d.	1,93	115,1
C4	C2	T	40	1000	22	90,9	94,1	1,76	112,5
T texiltrimetoxisilano n.d. = no determinado									

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la polimerización de buteno-1 llevado a cabo en presencia de un catalizador que comprende:

(a) un componente catalizador sólido que comprende Mg, Ti, y un compuesto donador de electrones de la siguiente



fórmula (I)

- 5 en donde los grupos R iguales o diferentes entre sí son grupos hidrocarburo C₁-C₁₅, los grupos R₁-R₂, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C₁-C₁₅, que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, n y m son números enteros entre 0 y 3 siempre que al menos uno de ellos sea diferente de 0;
- (b) un co-catalizador de alquil aluminio y
- 10 (c) un donador de electrones externo.
2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde los grupos R se seleccionan de grupos alquilo lineales C₁-C₅.
3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde la suma de n+m es 2.
4. El proceso de conformidad con la reivindicación 3, en donde n y m son 1.
- 15 5. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde R₁ y R₂ se seleccionan de hidrógeno y grupos alquilo C₁-C₅.
6. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde R₁ y R₂ no son simultáneamente grupos alquilo.
7. El proceso de conformidad con la reivindicación 6, en donde R₁ y R₂ son hidrógeno.
- 20 8. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el compuesto alquil-A1 (b) se elige entre compuestos de trialquil aluminio.
9. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde el donador de electrones externo se selecciona de compuestos de sílice de fórmula (R₆)_a(R₇)_bSi(OR₈)_c, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 4 y la suma de (a+b+c) es 4; R₆, R₇, y R₈, son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con entre 1 y 18 átomos de carbono que contienen, opcionalmente, heteroátomos.
- 25 10. El proceso de conformidad con la reivindicación 9, en donde al menos uno de R₆ y R₇ se selecciona de grupos alquilo o cicloalquilo ramificados con 3 a 10 átomos de carbono y R₈ es un grupo alquilo C₁-C₁₀.