

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 325**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2012 PCT/EP2012/056843**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2012 WO12143303**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2012 E 12714009 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 2699605**

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

30 Prioridad:

18.04.2011 EP 11162836

19.04.2011 US 201161476888 P

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

28.06.2018

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)

Via Pontaccio 10

20121 Milano, IT

72 Inventor/es:

**GADDI, BENEDETTA;
EVANGELISTI, DANIELE y
COLLINA, GIANNI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 674 325 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,

ρ = 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.

50 También se ha propuesto el uso de tensioactivos en una determinada etapa del procedimiento con el objeto de dirigir la producción de las partículas de aducto esféricas que tienen características especiales en términos de tamaño de

partícula y distribución. En US 7,135,531 se utiliza un tensioactivo en una reacción que incluye dicloruro de magnesio, alcohol, un éter y un silicato de alquilo, para producir un precursor catalizador de gran tamaño. Se prefieren los tensioactivos poliméricos tipo poliacrilatos, polimetacrilatos y polialquilmecrilatos. Se prefieren, particularmente, los tensioactivos vendidos con la marca Viscoplex® y especialmente aquellos que tienen la designación 1-254 y 1-256.

- 5 La comparación de los ejemplos 1 y 2 indica que el aumento de Viscoplex 1-254 causa un aumento del tamaño de partícula del precursor.

El solicitante ha descubierto un proceso simple para preparar aductos a base de cloruro de magnesio-alcohol que tienen un tamaño de partícula particularmente pequeña y una distribución del tamaño de partícula limitada caracterizadas por el uso de un tipo particular de polialquilmecrilatos.

- 10 Por lo tanto, constituye un objeto de la presente invención un proceso para preparar partículas sólidas de aducto de alcohol y cloruro de magnesio que comprenden (a) formar una emulsión entre un aducto de $MgCl_2$ - alcohol en forma fundida y una fase líquida que es inmisible con el aducto en presencia de polialquil-metacrilato utilizado como una solución que tiene una viscosidad que oscila entre 100 y 5000 mm^2/s , y (b) enfriar rápidamente la emulsión para solificar la fase dispersa y recolectar las partículas de aducto sólido.

- 15 Preferentemente, la solución de polialquil-metacrilato tiene una viscosidad que oscila entre 300 y 3000 mm^2/s . En una realización preferida, dicha solución comprende el polialquil-metacrilato disuelto en aceite mineral a una concentración que oscila entre un 10 y un 90%, preferentemente, entre un 20 y un 80% y más preferentemente entre un 30 y un 70% en peso. Los co-disolventes adicionales también pueden estar presentes. Las soluciones de este tipo se pueden preparar permitiendo que el polialquilmecrilato se disuelva en el aceite, preferentemente, bajo agitación.
- 20 Las soluciones preformadas también están disponibles comercialmente. Como ejemplo, son comercializados, actualmente por la empresa Evonik con la marca Viscoplex®.

- Preferentemente, el polialquil metacrilato tiene un peso molecular mayor que 100.000, más preferentemente, mayor que 150.000 y especialmente mayor que 300.000. Preferentemente, se selecciona de polialquil metacrilatos donde el alquilo tiene entre 1 y 15 átomos de carbono, más preferentemente, entre 2 y 10 y aún más preferentemente entre 2 y 8 átomos de carbono. Entre ellos, se prefieren los poli-n-butilmecrilatos.
- 25

- Se ha descubierto que el uso del proceso anteriormente mencionado permite la producción de un aducto de cloruro de magnesio y alcohol en partículas que tienen un tamaño de partícula menor respecto de aquellas que se obtienen en ausencia de dichos polialquil metacrilatos. Además, se ha descubierto que los polialquilmecrilatos también pueden ser efectivos en limitar la dispersión del tamaño de partícula de dichos aductos. Las partículas de aductos sólidas comprenden $MgCl_2$, y un alcohol ROH en donde R es un grupo hidrocarburo C_1-C_{10} , presente en una relación molar con $MgCl_2$ que oscila entre 0,1 y 6. Pueden estar representados por la fórmula $MgCl_2-mROH-nH_2O$ en donde m oscila entre 0,1 y 6, n oscila entre 0 y 0,7 y R es un grupo alquilo que contiene entre 1 y 10 átomos de carbono.
- 30

- 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.
- 35

- En una realización preferida del proceso de la invención, $MgCl_2$ y el alcohol se ponen en contacto y calientan hasta formar un aducto fundido. El contacto entre el cloruro de magnesio y el alcohol también puede tener lugar en presencia de un líquido inerte. La temperatura de fusión depende de la composición del aducto y oscila, generalmente, entre 100 y 150°C. Como se mencionó anteriormente, la temperatura se mantiene en valores tales que el aducto se funde completamente. Preferentemente, el aducto se mantiene en el estado fundido bajo condiciones de agitación, durante un período igual o mayor que 2 horas, preferentemente entre 5 y 100 horas, más preferentemente entre 10 y 70 horas.
- 40

- Pasado ese plazo, se obtiene una emulsión dispersando el aducto fundido en un líquido inmisible con, y químicamente inerte al, aducto fundido (líquido emulsionante) bajo condiciones de agitación y en presencia de los polialquil-mecrilatos.
- 45

La solución de polialquil-mecrilatos se puede introducir en la etapa de preparación del aducto fundido o se puede agregar al líquido inmisible con el aducto fundido.

- 50 Cuando se agrega la solución de polialquil-mecrilato a la etapa de formación del aducto fundido, se utiliza preferentemente también una cantidad relativamente baja de dispersión del medio de hidrocarburo. Preferentemente, el medio de dispersión es el mismo que se utiliza como líquido inmisible que forma la emulsión. La alternativa de agregar polialquil metacrilato al líquido inmisible con el aducto fundido es la preferida dada su facilidad de manejo.

- Las soluciones de polialquil metacrilato se utilizan, preferentemente, en cantidades que oscilan entre menos de un 10%, más preferentemente menos de un 5%, y especialmente entre un 0,1 y un 3% en peso sobre la base del peso del inmisible en fase líquida con el aducto fundido.
- 55

El líquido inmiscible en el aducto fundido se puede elegir entre muchas alternativas. Por ejemplo, se puede elegir entre el grupo que consiste de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, cicloparafinas, aceites de silicona, ésteres orgánicos, polímeros líquidos o mezclas de estos compuestos. Los medios del líquido emulsionante que son particularmente preferidos comprenden parafina líquida o aceites de silicona con una viscosidad de más de 20 cSt a temperatura ambiente y preferentemente, entre 30 cSt y 300 cSt. En general, los líquidos emulsionantes particularmente preferidos son aquellos con una viscosidad η_L , de forma tal que la relación η_L/η_A , en donde η_A es la viscosidad del aducto, es de aproximadamente 1. Se prefiere particularmente el uso del aceite OB55 ROL comercializado por Conqord, que tiene una viscosidad 55 cSt a 40°C.

La formación de la emulsión se puede llevar a cabo en un mezclador, como, por ejemplo, un mezclador estático, un mezclador rotor/estator o un recipiente equipado con un sistema de agitación que puede proporcionar al sistema resistencias de corte de energía alta manteniendo, en el mezclador, condiciones para tener un número Reynolds (Re_M) de 10.000 y 80.000, preferentemente entre 30.000 y 80.000.

El tipo de flujo de un líquido dentro de un mezclador se describe mediante el número Reynolds (Re_M) modificado anteriormente mencionado que se define con la fórmula $Re = NL^2-d/\eta$ en donde N es el número de revoluciones del agitador por unidad de tiempo, L es la longitud característica del agitador mientras que d es la densidad de la emulsión y η es la viscosidad dinámica. Debido a lo que se describió anteriormente, resulta que uno de los métodos para reducir el tamaño de partícula de las gotas de emulsión, manteniendo las otras condiciones intactas, es aquel que aumenta el número de revoluciones del agitador.

La transferencia de la emulsión a la sección de solidificación puede tener lugar permitiendo que la emulsión fluya al tubo. Para mantener el tamaño de las gotas de emulsión intacto se sugiere utilizar las condiciones de transferencia que incluyen números Reynolds altos.

Como se mencionó anteriormente, la emulsión se solidifica posteriormente en la etapa de enfriamiento (b). La etapa de enfriamiento puede tener lugar sumergiendo uno de los extremos del tubo de transferencia que contiene la emulsión en el baño de enfriamiento donde el líquido de enfriamiento está en movimiento. Preferentemente, el líquido de enfriamiento se mantiene en movimiento dentro de una zona tubular. De conformidad con la presente invención, el término "zona tubular" tiene el significado ordinario de una zona que tiene la forma de un tubo. Los ejemplos particularmente preferidos de dichas zonas son los tubos o los reactores tubulares. Al entrar en contacto con el líquido de baja temperatura, la emulsión que contiene las gotas del aducto fundido se enfría, solidificando las gotas en partículas sólidas, que luego se puede recolectar, por ejemplo, mediante centrifugación o filtración. El líquido de enfriamiento puede ser cualquier líquido que es inerte respecto del aducto y en el que el aducto es sustancialmente insoluble. Por ejemplo, este líquido se puede seleccionar del grupo que consiste de hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Los compuestos preferidos son hidrocarburos alifáticos que contienen entre 4 y 12 átomos de carbono y en particular, hexano y heptano. La temperatura del líquido de enfriamiento entre -20°C y 20°C genera resultados satisfactorios en términos de solidificación rápida de las gotas. En el caso del aducto de $MgCl_2 \cdot nEtOH$, en donde n está entre 2 y 4, la temperatura del líquido de enfriamiento oscila, preferentemente entre -10°C y 20°C y más preferentemente entre -5°C y 15°C.

Las partículas de aducto obtenidas tienen un tamaño de partícula (P_{50}) determinado con el método descrito en la sección de caracterización a continuación entre 5 y 150 micrones, preferentemente entre 10 y 100 micrones y más preferentemente entre 10 y 80 micrones. Con el uso de las condiciones de agitación alta, ha sido posible preparar partículas de aducto entre 5 y 45 μm , preferentemente entre 5 y 30 μm , y en cualquier caso con un tamaño de partícula menor que el obtenido en las mismas condiciones, pero el uso de polialquilacrilato. Las partículas de aducto sólidas se obtienen típicamente con un valor de distribución de tamaño de partícula (SPAN) menor que 1,5, calculado con la fórmula

$$\frac{P_{90} - P_{10}}{P_{50}}$$

donde, en una curva de distribución de partícula determinada de conformidad con el mismo método, donde P_{90} es el valor del diámetro, de modo que el 90% del total de partículas tiene un diámetro inferior a dicho valor; P_{10} es el valor del diámetro, de modo que el 10% del total de partículas tiene un diámetro inferior a dicho valor y P_{50} es el valor del diámetro, de modo tal que el 50% del total de partículas tiene un diámetro inferior a ese valor.

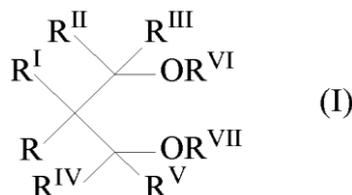
El aducto de la invención puede contener también algo de agua, preferiblemente en una cantidad inferior al 3% en peso. La cantidad de agua puede controlarse si se atiende al contenido de agua de los reactivos. Tanto $MgCl_2$ como $EtOH$ son de hecho muy higroscópicos y tienden a incorporar agua en su 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 tetraháluros de titanio o alcoholes halogenados. Los compuestos de titanio específicos preferidos son $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu_3)Cl$. 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-*isobut*ilo, 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 $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$, 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, dicitlopentildimetoxisilano. 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 (ULDPE y VLDPE, 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.

50 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

5 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.

Tamaño promedio de partícula de los polímeros

10 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.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

15 Se cargó un reactor de 1 litro con 99 g de MgCl₂ anhidro, 143 g de EtOH y 100 ml de OB 55. La temperatura se elevó hasta 125°C y se mantuvo a este valor durante 8 horas. Después de ello, la fusión resultante se emulsionó con 900 ml de aceite de vaselina ROL OB55 AT introducido continuamente a 125°C en un emulsionante que contiene 1% en peso de formulado Viscoplex 6-700 que contiene una viscosidad de 1300mm²/s. La agitación pasó a 1500 rpm y se mantuvo en dicho valor durante cinco minutos mientras se colocaba, en forma continua, la emulsión obtenida en un reactor agitado que contiene hexano frío bajo agitación a 950 rpm.

20 El precursor catalizador sólido esférico se cristalizó, y secó, recolectando un material que tiene una composición de un 60% de EtOH, un 9,9% de Mg, un 0,4% de H₂O y P50 de 14µm.

EJEMPLO 2

El mismo procedimiento divulgado en el Ejemplo 1 se repitió con la diferencia de que se utilizó un 3% en peso de Viscoplex 6-700. El precursor catalizador sólido esférico que se recolectó tuvo la siguiente composición de 57,6% de EtOH, un 9,3% de Mg, un 0,8% de H₂O y P50 de 16 µm.

25 EJEMPLO 3

Se repitió el mismo procedimiento divulgado en el Ejemplo 1 con la diferencia de que se utilizó un 0,5% en peso de Viscoplex 6-700. El precursor catalizador sólido esférico que se recolectó tuvo la siguiente composición de un 56,5% de EtOH, un 9,9% de Mg, un 0,5% de H₂O y P50 de 19 µm.

EJEMPLO 4

30 Se repitió el mismo procedimiento divulgado en el Ejemplo 1 con la diferencia de que se utilizó un 1% en peso de Viscoplex 8-800 (viscosidad 1000mm²/s) en lugar de Viscoplex 6-700. El precursor catalizador sólido esférico que se recolectó tuvo la siguiente composición de un 58,8% de EtOH, un 9,3% de Mg, un 0,9% de H₂O y P50 de 31 µm.

EJEMPLO 5

35 Se repitió el mismo procedimiento divulgado en el Ejemplo 4 con la diferencia que se utilizó un 2% en peso de Viscoplex 8-800. El precursor catalizador sólido esférico que se recolectó tuvo la siguiente composición de un 58,2% de EtOH, un 0,6% de Mg, un 0,6% de H₂O y P50 de 36 µm.

EJEMPLO 6

40 Se repitió el mismo procedimiento divulgado en el Ejemplo 1 con la diferencia que se agregó la misma cantidad de Viscoplex 6-700 en la fusión. El precursor catalizador sólido esférico que se recolectó tuvo la siguiente composición de un 59% de EtOH, un 9,9% de Mg, un 0,6% de H₂O y P50 de 15 µm.

EJEMPLO 7

Se repitió el mismo procedimiento divulgado en el Ejemplo 1 con la diferencia de que se utilizó un 1% en peso de Viscoplex 6.565 (viscosidad de 2000mm²/s) en lugar de Viscoplex 6-700. El precursor catalizador sólido esférico que se recolectó tuvo la siguiente composición de un 58,9% de EtOH, un 9,9% de Mg, un 0,3% de H₂O y P50 de 23 µm.

45 EJEMPLO 8

Se repitió el mismo procedimiento divulgado en el Ejemplo 1 con la diferencia de que se utilizó un 1% en peso de Viscoplex 6-054 (poli-n-butil-metacrilato, Mw 400.000; viscosidad de 500mm²/s) en lugar de Viscoplex 6-700. El

precursor catalizador sólido esférico que se recolectó tuvo la siguiente composición de un 59,5% de EtOH, un 9,9% de Mg, un 0,5% de H₂O y P50 de 20 µm.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

- 5 Se repitió el mismo procedimiento en el Ejemplo 1 con la diferencia de que no se utilizó Viscoplex. El precursor catalizador sólido esférico que se recolectó tuvo la siguiente composición de un 56,5% de EtOH, un 10,4% de Mg, un 0,5% de H₂O y P50 de 40 µm.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

- 10 Se repitió el mismo procedimiento divulgado en el Ejemplo 1 con la diferencia de que se utilizó un 1% en peso de Viscoplex 1-254 (viscosidad de 95mm²/s) en lugar de Viscoplex 6-700. El precursor catalizador sólido esférico que se recolectó tuvo la siguiente composición de un 56,5% de EtOH, un 10,2% de Mg, un 1,4% de H₂O y P50 de 56 µm.

EJEMPLO 9 Y EJEMPLO COMPARATIVO 3-4

Preparación 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.

- 15 En un reactor de acero de 2 litros provisto de un agitador, se introdujeron 1000 cm³ de TiCl₄ 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 cm³ de TiCl₄, la mezcla se calentó a 110°C durante 10 min. y se 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 cm³ de TiCl₄, 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 mantuvo la temperatura a 120°C. Posteriormente, se realizaron 3 lavados con 1500 cm³ de hexano anhidro a 60°C y 3 lavados con 1000 cm³ 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

- 30 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.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la preparación de partículas sólidas de un aducto de cloruro de magnesio y alcohol que comprende (a) formar una emulsión entre un aducto de $MgCl_2$ y alcohol en forma fundida y una fase líquida que es inmisible con dicho aducto en presencia de un polialquil metacrilato utilizado como una solución que tiene una viscosidad entre 100 y 5000 mm^2/s y (b) enfriar rápidamente la emulsión para solidificar la fase dispersa y recolectar las partículas de aducto sólidas.
2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de polialquil metacrilato tiene una viscosidad que oscila entre 300 y 3000 mm^2/s .
- 10 3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la solución comprende polialquil-metacrilato disuelto en aceite mineral a una concentración que oscila entre un 10 y un 90% en peso.
4. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el polialquil-metacrilato se selecciona de aquellos en donde los alquilos tienen entre 1 y 15 átomos de carbono.
5. El proceso de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque el polialquil metacrilato se selecciona de poli-n-butilmetacrilatos.
- 15 6. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el polialquil metacrilato tiene un peso molecular mayor que 100.000.
7. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde el aducto de $MgCl_2$ y alcohol tiene la fórmula $MgCl_2 \cdot mROH \cdot nH_2O$ en donde m oscila entre 0,1 y 6, n oscila entre 0 y 0,7 t R es un grupo alquilo que contiene entre 1 y 10 átomos de carbono.
- 20 8. El proceso de conformidad con la reivindicación 7, donde R es etanol.
9. El proceso de conformidad con una o más de las reivindicaciones 8 y 9, donde el número de moles de alcohol por mol de $MgCl_2$ oscila entre 1 y 3,5.
10. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de polialquil-metacrilato se agrega en el líquido inmisible con el aducto fundido.
- 25 11. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde las soluciones de polialquil-metacrilato se utilizan en cantidades menores que un 10% sobre la base del peso del inmisible de fase líquida con el aducto fundido.
12. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde el inmisible líquido con el aducto fundido se selecciona de parafina líquida o aceites de silicona con una viscosidad mayor que 20 cSt a temperatura ambiente.
- 30 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.
- 35 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.