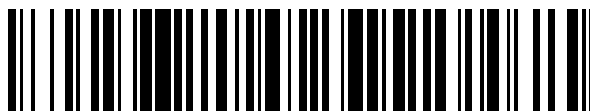


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 300**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2006 PCT/US2006/008021**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.10.2006 WO06110234**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2006 E 06737221 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 1866347**

54 Título: **Componente donante para catalizador de polimerización de propileno**

30 Prioridad:

08.03.2005 US 659645 P

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

26.09.2018

73 Titular/es:

**INEOS TECHNOLOGIES USA LLC (100.0%)
3030 Warrenville Road, Suite 650
Lisle, Illinois 60532, US**

72 Inventor/es:

**UHRHAMMER, ROGER y
LALKA, JOHN, P.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

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

ES 2 683 300 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

Componente donante para catalizador de polimerización de propileno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a componentes útiles en catalizadores de polimerización de propileno, y particularmente se refiere a componentes donantes de electrones utilizados en combinación con componentes de catalizador que contienen titanio soportado que contienen magnesio.

Antecedentes de la invención

10 El uso de componentes de catalizador de polimerización de olefinas a base de un metal de transición sólidos son bien conocidos en la técnica, incluyendo dichos componentes sólidos soportados en un óxido metálico, haluro u otra sal, tales como componentes de catalizador a base de haluro de titanio que contienen magnesio ampliamente descritos. Dichos componentes de catalizador se denominan "soportados". Aunque se han descrito numerosos procedimientos de polimerización y copolimerización y sistemas catalizador para polimerizar o copolimerizar alfa-olefinas, es ventajoso adaptar un procedimiento y un sistema catalizador para obtener un conjunto específico de propiedades de un producto polimérico o copolimérico resultante. Por ejemplo, en ciertas aplicaciones, se requiere una combinación de actividad aceptablemente alta, buena morfología, distribución de tamaño de partículas deseado, densidad aparente aceptable y similares junto con características poliméricas tales como estereoespecificidad, distribución del peso molecular y similares.

15 Normalmente, los componentes de catalizador soportado útiles para polimerizar propileno y alfa-olefinas superiores así como para polimerizar propileno y olefinas superiores con cantidades menores de etileno y otras alfa-olefinas contienen un componente donante de electrones como un modificador interno. Tal modificador interno es una parte integral del componente soportado sólido y se distingue de un componente donante de electrones externo, que junto con un componente de alquilaluminio, comprende el sistema catalizador. Normalmente, el modificador externo y el alquilaluminio se combinan con el componente soportado sólido poco antes de que la combinación se ponga en contacto con un monómero de olefinas o en presencia de un monómero de olefinas.

25 La selección del modificador interno puede afectar el rendimiento del catalizador y el polímero resultante formado a partir de un sistema catalizador. En general, los donantes de electrones orgánicos se han descrito como útiles en la preparación de los componentes de catalizador soportado estereoespecíficos que incluyen compuestos orgánicos que contienen oxígeno, nitrógeno, azufre y/o fósforo. Tales compuestos incluyen ácidos orgánicos, anhídridos de ácidos orgánicos, ésteres de ácidos orgánicos, alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, aminas, óxidos de aminas, amidas, tioles, diversos ésteres y amidas de ácidos de fósforo y similares. Las mezclas de donantes de electrones orgánicos se han descrito como útiles para incorporarse en componentes de catalizador soportado. Los ejemplos de donantes de electrones orgánicos incluyen ésteres dicarboxílicos tales como ftalato de alquilo y ésteres de succinato.

30 En la práctica actual, los ésteres de alquilftalato se utilizan comúnmente como un donante de electrones como modificador interno en los sistemas catalizador de polimerización de propileno comerciales. Sin embargo, se han planteado ciertas cuestiones ambientales con respecto al uso continuado de derivados de ftalato en aplicaciones de contacto humano.

35 Se han descrito numerosos procedimientos o etapas de procedimiento individuales para producir catalizadores de copolimerización o polimerización de olefinas que contienen un donante de electrones que contienen titanio y contienen magnesio soportados mejorados. Por ejemplo, Arzoumanidis *et al.*, patente de Estados Unidos n.º 4.866.022 desvela un método de formación de un catalizador o un componente de catalizador de polimerización o copolimerización de alfa-olefina ventajoso que implica una secuencia específica de etapas de procedimiento individuales específicas de manera que el catalizador o el componente de catalizador resultante tenga una actividad y estereoespecificidad excepcionalmente altas combinada con una muy buena morfología. Un catalizador o componente de catalizador de polimerización o copolimerización de alfa-olefinas insoluble en hidrocarburos sólido con características de actividad superior, estereoespecificidad y morfología se desvela por comprender el producto formado por 1) formación de una solución de una especie que contiene magnesio a partir de hidrocarbilarcarbonato de magnesio o carboxilato de magnesio; 2) precipitación de partículas sólidas de dicha solución que contiene magnesio por tratamiento con un haluro de metal de transición y un organosilano; 3) re-precipitación de tales partículas sólidas a partir de una mezcla que contiene un éter cíclico; y 4) tratamiento de las partículas re-precipitadas con un compuesto de metal de transición y un donante de electrones.

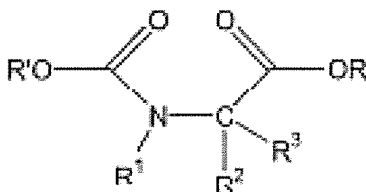
40 Arzoumanidis *et al.*, patente de Estados Unidos n.º 4.540.679, desvela un procedimiento de preparación de un hidrocarbilarcarbonato de magnesio haciendo reaccionar una suspensión de un alcoholato de magnesio en un alcohol con dióxido de carbono y haciendo reaccionar el hidrocarbilarcarbonato de magnesio con un componente de metal de

transición.

Arzoumanidis *et al.*, patente de Estados Unidos n.º 4.612.299, desvela un procedimiento de preparación de un carboxilato de magnesio haciendo reaccionar una solución de un compuesto de hidrocarbilmagnesio con dióxido de carbono para precipitar un carboxilato de magnesio y haciendo reaccionar el carboxilato de magnesio con un componente de metal de transición. El documento US 5552359 desvela componentes de catalizador útiles en la polimerización de olefinas que contienen magnesio, titanio y halógeno y que además comprenden una diamina de la estructura $R^1R^2N-C(R^3R^4)-C(R^5R^6)-C(R^7R^8)-NR^9R^{10}$ en la que los grupos R son hidrógeno o alquilo. El documento US 6436864 desvela sistemas catalizador Ziegler-Natta soportado en los que el donante de electrones tiene la estructura general $R^1N=C(R^2)-C(R^3R^4)_m-C(R^5)-X(R^6R^7)$ en la que X puede ser N, O, S o P y los grupos R son hidrógeno o hidrocarbilo opcionalmente sustituido.

Los usos particulares de los polímeros de propileno dependen de las propiedades físicas del polímero, tales como peso molecular, viscosidad, rigidez, módulo de flexión e índice de polidispersidad (distribución del peso molecular (M_w/M_n)). Además, la morfología de polímero o copolímero a menudo es crítica y normalmente depende de la morfología del catalizador. La buena morfología del polímero generalmente implica la uniformidad del tamaño y la forma de las partículas, la resistencia al desgaste y una densidad aparente aceptablemente alta. La minimización de partículas muy pequeñas (finos) normalmente es importante especialmente en polimerizaciones o copolimerizaciones en fase gaseosa con el fin de evitar la transferencia o reciclado de la conexión de línea.

La invención descrita se define en y por las reivindicaciones adjuntas. Un componente de catalizador sólido, insoluble en hidrocarburos útil en la polimerización de olefinas que contiene magnesio, titanio y halógeno, contiene además un donante de electrones interno que es un compuesto que contiene sustituyentes donantes de electrones con la estructura:



en la que R, R¹, R², y R³, son individualmente grupos hidrocarbonados o hidrocarbonados sustituidos que contienen de 1 a 20 carbonos átomos y R¹, R², y R³ pueden ser hidrógeno; y en la que los grupos R¹ y R² y/o los grupos R² y R³ se pueden unir para formar una estructura cíclica, los componentes donantes de electrones internos se incorporan en el componente de catalizador soportado sólido en una cantidad total de 0,001 a 0,6 moles por gramo de átomos de titanio en el compuesto de titanio.

Los compuestos donantes de electrones de la presente invención son ésteres alquílicos de un derivado de aminoácidos ilustrado anteriormente, en el que los grupos donante son ésteres alquílicos de ácido carboxílico. Para la presente invención, los grupos alquilo incluyen grupos cicloalquilo tales como ciclohexilo. Dichos alquilos contienen normalmente al menos dos y preferentemente al menos tres átomos de carbono. Los alquilos adecuados también pueden contener hasta 12 y, normalmente, hasta 8 átomos de carbono. Otros alquilos adecuados contienen de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos típicos de ésteres alquílicos útiles en la presente invención incluyen ésteres etílicos, propílicos, isopropílicos, n-butílicos, isobutílicos, s-butílicos, t-butílicos, n-pentílicos, isopentílicos, hexílicos, 2-etilhexílicos, ciclohexílicos, ciclopentílicos y octílicos. Los alquilos especialmente adecuados son isopropilo, n-butilo, s-butilo y t-butilo.

En otras realizaciones de la presente invención, el sustituyente en el nitrógeno (R¹) también incluye grupos acilo sustituidos con alquilo, alquilarilo, arilalquilo y arilo que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, prefiriéndose de 1 a 8 átomos de carbono. Los sustituyentes de hidrocarbilo (R² y R³) también incluyen grupos acilo sustituidos con alquilo, alquilarilo, arilalquilo y arilo que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, prefiriéndose de 1 a 8 átomos de carbono. Los grupos alquilo (R² y R³) o grupos alquilo (R¹ y R²) se pueden unir para formar estructuras cíclicas con 4 a 7 (preferentemente 5 a 6) estructuras cíclicas de átomo preferentes.

En otra realización de la presente invención, el sustituyente R³ puede contener de 1 a 20 átomos de carbono con 1 a 8 átomos de carbono preferentes y los sustituyentes de alquilo pueden unirse para formar estructuras cíclicas con 4 a 7 (preferentemente 5 a 6) estructuras cíclicas de átomo preferentes.

Las estructuras cíclicas también pueden contener heteroátomos tales como nitrógeno y/u oxígeno y pueden contener insaturación interna. Aunque los grupos alquilo que forman ésteres alquílicos de ácido dicarboxílico de la presente invención pueden ser idénticos, la invención incluye ésteres alquílicos de ácido dicarboxílico que tienen diferentes grupos alquilo.

Los grupos alquilo utilizados en la presente invención también pueden sustituirse con grupos compatibles que contienen heteroátomos que incluyen nitrógeno, fósforo, silicio y halógenos. De este modo, un grupo hidrocarbonado utilizado en la presente invención puede estar sustituido con un grupo amina, amida, cloro, bromo o sililo. Las estructuras cíclicas que pueden incorporarse en compuestos donantes pueden contener heteroátomos, tales como nitrógeno, silicio y fósforo.

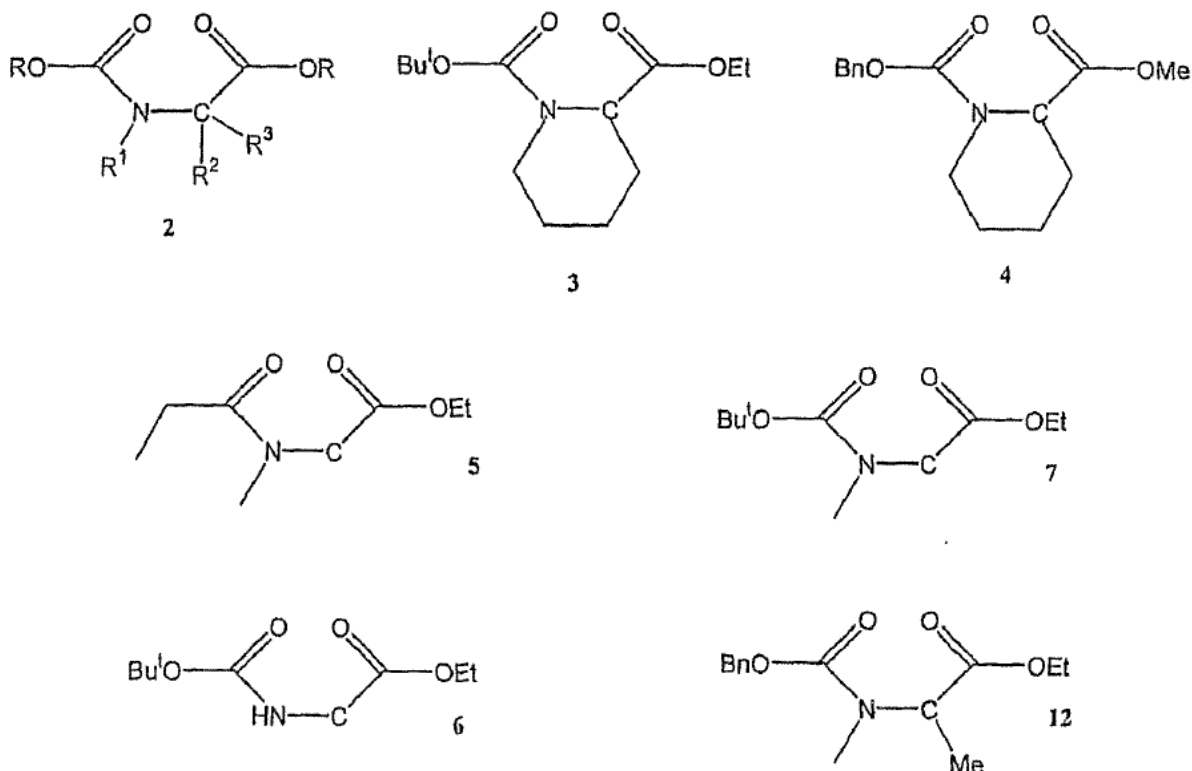
Los ejemplos representativos de compuestos donantes de derivados de aminoácidos de la presente invención incluyen derivados de glicina ($R^1 = H$) tales como una alquil N-t-butoxicarbonilglicina. Normalmente, el grupo alquilo (R) contiene de 1 a 8 átomos de carbono y preferentemente incluye etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y s-butilo. Un sustituyente donante en estas estructuras incluye "t-butoxicarbonilo" o el éster t-butílico de un grupo ácido carboxílico ($R = t$ -butilo), que a veces se representa como "Boc" o "BOC" en fórmulas estructurales. Otros compuestos donantes de la presente invención con estructuras similares incluyen sustituyentes donantes en los que el derivado de éster de ácido carboxílico tiene preferentemente R que contiene de 1 a 10 átomos de carbono e incluye alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y grupos arilalquilo que contienen normalmente al menos 7 y pueden contener hasta aproximadamente 20, preferentemente hasta 15, átomos de carbono tales como bencilo ("Bn") o un grupo bencilo sustituido.

También se incluye en la presente invención un derivado de glicina en el que R^1 es un grupo alquilo tal como metilo, etilo, propilo, butilo y similares. Si R^1 es metilo, la estructura puede denominarse "sarcosina" tal como una alquilsarcosina que incluye una alquil N-Boc-sarcosina. De nuevo, el alquilo contiene preferentemente hasta aproximadamente 8 átomos de carbono e incluye etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y s-butilo. Otros ejemplos incluyen alquil N-acil-sarcosinas tales como etil N-propionil-sarcosina. Con referencia a las estructuras generales ilustradas anteriormente, en los miembros preferentes de estos compuestos, normalmente R son alquilos inferiores (C_1-C_8) tales como etilo, propilo, isopropilo y n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo y similares.

En otra estructura de la presente invención, los sustituyentes alquilo R^1 y R^2 se pueden unir para formar un compuesto cíclico tal como etil N-Boc-pipecolinato ($R^1 = t$ -butilo y $R^2 =$ etilo) que también se puede describir como una piperidina sustituida. Otro ejemplo es el éster metílico de N-carbobenciloxi-L-prolina ($R^1 =$ bencilo y $R^2 =$ metilo), que también se puede describir como un derivado de pirrolidina.

En muchos aspectos, los compuestos donantes de la presente invención se describen como derivados de aminoácidos.

Los ejemplos de estructuras (con hidrógenos no mostrados) incluidos en la presente invención incluyen:



Los componentes que contienen titanio soportados de alta actividad (CAA) útiles en la presente invención se soportan generalmente sobre compuestos que contienen magnesio, insolubles en hidrocarburos en combinación con un compuesto donante de electrones. Tal componente de catalizador de polimerización de olefinas que contiene titanio soportado se forma normalmente haciendo reaccionar un haluro de titanio (IV), un compuesto donante de electrones orgánico y un compuesto que contiene magnesio. Opcionalmente, dicho producto de reacción que contiene titanio soportado puede tratarse o modificarse adicionalmente mediante un tratamiento químico adicional con donantes de electrones adicionales o especies de ácido de Lewis.

Los compuestos adecuados que contienen magnesio incluyen haluros de magnesio; un producto de reacción de un haluro de magnesio tal como cloruro de magnesio o bromuro de magnesio con un compuesto orgánico, tal como un alcohol o un éster de ácido orgánico, o con un compuesto organometálico de metales de los grupos I-III; alcoholatos de magnesio; o alquilos de magnesio.

Se preparan ejemplos de catalizadores soportados haciendo reaccionar un cloruro de magnesio, cloruro de alcoxi-magnesio o cloruro de ariloxi-magnesio con un haluro de titanio, tal como tetracloruro de titanio, y la incorporación adicional de un compuesto donante de electrones. En una preparación preferente, el compuesto que contiene magnesio se disuelve, o está en una suspensión, en un medio líquido compatible, tal como un hidrocarburo para producir partículas de componente de catalizador adecuadas.

Los posibles componentes de catalizador sólidos enumerados anteriormente solo son ilustrativos de muchos componentes de catalizador insolubles en hidrocarburos sólidos, a base de haluro de titanio que contienen magnesio útiles en la presente invención y conocidos en la técnica. La presente invención no está limitada a un componente de catalizador soportado específico.

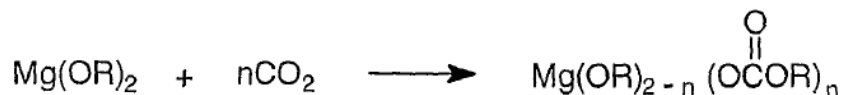
En un catalizador soportado típico de la presente invención, la relación de átomos de magnesio a titanio está normalmente por encima de 0,5 a 1 y puede oscilar entre 20 y 1. Pueden emplearse mayores cantidades de magnesio sin afectar adversamente el rendimiento del componente de catalizador, pero normalmente no hay necesidad de exceder una relación de magnesio a titanio de 20:1. Más preferentemente, la relación de magnesio a titanio oscila de 2:1 a 15:1. Los componentes donantes de electrones internos se incorporan normalmente en el componente catalizador soportado sólido en una cantidad total que varía hasta 1 mol por gramo de átomos de titanio en el compuesto de titanio, y preferentemente de 0,001 a 0,6 moles por gramo de átomos de titanio en el compuesto de titanio. Las cantidades típicas de donante interno son al menos 0,01 moles por gramo de átomos de titanio, preferentemente por encima de 0,05 y normalmente por encima de 0,1 moles por gramo de átomos de titanio. También, normalmente, la cantidad de donante interno es inferior a 1 mol por gramo de átomo de titanio, y preferentemente inferior a 0,5, y más preferentemente inferior a 0,3 moles por gramo de átomos de titanio.

Los componentes de catalizador soportado conocidos en la técnica se pueden utilizar con los donantes internos descritos en la presente invención. Normalmente, el material donante de electrones interno de la presente invención se incorpora en un componente de catalizador soportado sólido durante la formación de dicho componente. Normalmente, dicho material donante de electrones se agrega con, o en una etapa separada, durante el tratamiento de un material sólido que contiene magnesio con un compuesto de titanio (IV). Más normalmente, una solución de tetracloruro de titanio y el material modificador del donante de electrones interno se pone en contacto con un material que contiene magnesio. Tal material que contiene magnesio está normalmente en forma de partículas discretas y puede contener otros materiales tales como metales de transición y compuestos orgánicos. Además, una mezcla de cloruro de magnesio, tetracloruro de titanio y el donante interno se puede formar en un componente de catalizador activo mediante molienda en molino de bolas.

El catalizador o componente de catalizador insoluble en hidrocarburos sólido preferente de la presente invención para la polimerización o copolimerización estereorregular de alfa-olefinas comprende el producto formado por un procedimiento, que comprende una primera etapa que consiste en formar una solución de una especie que contiene magnesio en un líquido en el que la especie que contiene magnesio se forma haciendo reaccionar un compuesto que contiene magnesio con dióxido de carbono o dióxido de azufre. El compuesto que contiene magnesio a partir del cual se forma la especie que contiene magnesio es un alcoholato de magnesio, un alcoholato de hidrocarbilmagnesio o un compuesto de hidrocarbilmagnesio. Cuando se utiliza dióxido de carbono, la especie que contiene magnesio es un carbonato de hidrocarbilo o un carboxilato. Cuando se emplea dióxido de azufre, la especie resultante que contiene magnesio es un hidrocarbilo sulfito (ROSO_2) o un hidrocarbilo sulfinato (RSO_2). Los componentes de catalizador preferidos se preparan de una manera similar a los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 4.946.816.

En general, el carbonato de hidrocarbilmagnesio se prepara haciendo reaccionar dióxido de carbono con un alcoholato de magnesio. Por ejemplo, el carbonato de hidrocarbilmagnesio se forma suspendiendo etóxido de magnesio en etanol y añadiendo dióxido de carbono hasta que el etóxido de magnesio se disuelva formando carbonato de etilmagnesio. Sin embargo, si el etóxido de magnesio se suspendiera en 2-etilhexanol, se pueden formar 2-etilhexilcarbonato de magnesio, etilcarbonato de magnesio y etil/2-etilhexilcarbonato de magnesio. Si el etóxido de magnesio se suspende en un hidrocarburo o halohidrocarburo líquido que está libre de alcohol, la adición

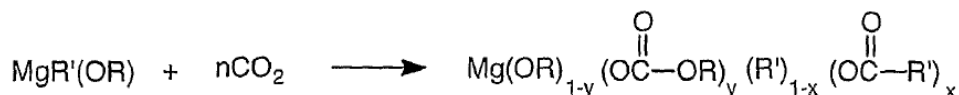
de dióxido de carbono da como resultado la ruptura de las partículas de etóxido de magnesio y el producto de reacción de carbonato de hidrocarbilmagnesio no se disuelve. La reacción de un alcoholato de magnesio con dióxido de carbono se puede representar como:



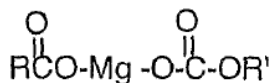
5 en el que n es un número entero o fracción hasta 2, y en el que R es un grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono. Además, se pueden emplear dos grupos hidrocarbilo diferentes antes mencionados que contienen alcoholato de magnesio. Desde el punto de vista del costo y la disponibilidad, los alcoholatos de magnesio que se prefieren para su uso según la presente invención son los de la fórmula Mg(OR)₂ en la que R es como se define a continuación. En términos de actividad catalítica y estereoespecificidad, los mejores resultados se obtienen mediante
10 el uso de alcoholatos de magnesio de la fórmula Mg(OR')₂ en la que R' es un radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un radical arilo de 6 a 12 átomos de carbono o un radical alcarilo o aralquilo de 7 a 12 átomos de carbono. El etóxido de magnesio es el más preferido.

Los ejemplos específicos de alcoholatos de magnesio que son útiles según la presente invención incluyen:
15 Mg(OCH₃)₂, Mg(OC₂H₅)₂, Mg(OC₄H₉)₂, Mg(OC₆H₅)₂, Mg(OC₆H₁₃)₂, Mg(OC₉H₁₉)₂, Mg(OC₁₀H₇)₂, Mg(OC₁₂H₉)₂, Mg(OC₁₂H₂₅)₂, Mg(OC₁₆H₃₃)₂, Mg(OC₁₈H₃₇)₂, Mg(OC₂₀H₄₁)₂, Mg(OCH₃)(OC₂H₅), Mg(OCH₃)(OC₆H₁₃), Mg(OC₂H₅)(OC₈H₁₇), Mg(OC₆H₁₃)(OC₂₀H₄₁), Mg(OC₃H₇)(OC₁₀H₇), Mg(OC₂H₄Cl)₂ y Mg(OC₁₆H₃₃)(OC₁₈H₃₇). Las mezclas de alcoholatos de magnesio también se pueden utilizar si se desea.

Un alcoholato de hidrocarbilmagnesio adecuado tiene la fórmula MgR(OR') en la que R y R' son como se definieron anteriormente para el alcoholato de magnesio. Cuando se utiliza alcohol como medio de suspensión para la reacción
20 entre el alcoholato de hidrocarbilmagnesio y dióxido de carbono o dióxido de azufre, el alcoholato de hidrocarbilmagnesio es un equivalente funcional del alcoholato de magnesio ya que el alcoholato de hidrocarbilmagnesio se convierte en alcoholato de magnesio en alcohol. Sin embargo, cuando el medio de suspensión no contiene alcohol, el alcoholato de hidrocarbilmagnesio reacciona con el dióxido de carbono como:



25 en el que y + x = n ≥ 2 e y = 0 para x = n ≤ 1,0. En el caso de y + n = 2,



es la especie resultante que contiene magnesio.

30 Cuando el compuesto de magnesio a partir del cual se forma la especie que contiene magnesio es un compuesto de hidrocarbilmagnesio que tiene la fórmula XMgR, en la que X es un halógeno y R es un grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono, la reacción del compuesto de hidrocarbilmagnesio con dióxido de carbono forma un carboxilato de magnesio y se puede representar de la siguiente manera:



Si el compuesto de hidrocarbilmagnesio contiene dos grupos hidrocarbilo, la reacción se representa como:



en el que R es como se define para X-MgR.

Los compuestos de hidrocarbilmagnesio útiles en la presente invención tienen la estructura R-Mg-Q en la que Q es hidrógeno, halógeno o R' (cada R' es independientemente un grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono). Los ejemplos específicos de compuestos de hidrocarbilmagnesio útiles en la presente invención incluyen: Mg(CH₃)₂, Mg(C₂H₅)₂, Mg(C₄H₉)₂, Mg(C₆H₅)₂, Mg(C₆H₁₃)₂, Mg(C₉H₁₉)₂, Mg(C₁₀H₇)₂, Mg(C₁₂H₉)₂, Mg(C₁₂H₂₅)₂, Mg(C₁₆H₃₃)₂, Mg(C₂₀H₄₁)₂, Mg(CH₃)(C₂H₅), Mg(CH₃)(C₆H₁₃), Mg(C₂H₅)(C₈H₁₇), Mg(C₆H₁₃)(C₂₀H₄₁), Mg(C₃H₇)(C₁₀H₇), Mg(C₂H₄Cl)₂ y Mg(C₁₆H₃₃)(C₁₈H₃₇), Mg(C₂H₅)(H), Mg(C₂H₅)(Cl), Mg(C₂H₅)(Br), etc. Las mezclas de compuestos de hidrocarbilmagnesio también pueden emplearse si se desea. Desde el punto de vista del costo y la disponibilidad, los compuestos de dihidrocarbilmagnesio preferidos para su uso en la presente invención son los de la fórmula MgR₂ en la que R es como se ha definido anteriormente. En términos de actividad catalítica y estereoespecificidad, los mejores resultados se logran mediante el uso de compuestos de haluro de hidrocarbilmagnesio de fórmula MgR'Q' en la que R' es un radical alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, un radical arilo de 6 a 12 átomos de carbono o un radical alcarilo o aralquilo de 7 a 12 átomos de carbono y Q' es cloruro o bromuro.

Lo más preferentemente, el compuesto que contiene magnesio es un alcoholato de magnesio, y la especie resultante que contiene magnesio es un hidrocarbilmagnesio de magnesio.

Por ejemplo, se puede utilizar un alcoholato de magnesio que se prepara haciendo reaccionar torneados de metálicos de magnesio para compleción con un alcohol de bajo peso molecular, tal como metanol, etanol o 1-propanol, con o sin un catalizador, tal como yodo o tetracloruro de carbono, para formar un alcoholato de magnesio sólido. Cualquier exceso de alcohol se elimina por filtración, evaporación o decantación. El uso como el compuesto que contiene magnesio de un alcoholato de magnesio producido de esta manera proporciona una solución de la especie que contiene magnesio que tiene una viscosidad esencialmente reducida.

Los diluyentes o disolventes adecuados para su uso en la carbonatación de los compuestos de magnesio para formar las especies que contienen magnesio incluyen alcoholes que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, hidrocarburos no polares y derivados halogenados de los mismos, éteres y mezclas de los mismos que son esencialmente inertes a los reactivos empleados y, preferentemente, son líquidos a las temperaturas de uso. También se contempla llevar a cabo la reacción a presión elevada de manera que se puedan utilizar disolventes y diluyentes con bajo punto de ebullición incluso a temperaturas más altas. Los ejemplos de disolventes y diluyentes útiles incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, 1- o 2-propanol, alcohol t-butílico, alcohol bencílico, alcoholes amílicos, 2-etilhexanol y alcoholes ramificados que contienen de 9 o 10 átomos de carbono; alcanos tales como hexano, ciclohexano, etilciclohexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, y similares; haloalcanos tales como 1,1,2-tricloroetano, tetracloruro de carbono y similares; compuestos aromáticos tales como tolueno, xilenos y etilbenceno; y aromáticos halogenados e hidrogenados tales como clorobenceno, o-diclorobenceno, tetrahidronaftaleno y decahidronaftaleno.

La solución de la especie que contiene magnesio comprende normalmente al menos un alcohol monohidroxi que contiene de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente en una relación del número total de moles del al menos un alcohol al número de moles del compuesto que contiene magnesio antes mencionado en el intervalo de 1,45:1, más preferentemente de 1,6:1, a 2,3:1, más preferentemente a 2,1:1. Los alcoholes que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos que tienen la estructura HOR en la que R es un radical alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, un radical arilo de 6 a 12 átomos de carbono o un radical alcarilo o aralquilo de 7 a 12 átomos de carbono. Normalmente, se pueden utilizar uno o más alcoholes que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, tales como etanol, 1- o 2-propanol, alcohol t-butílico, ciclohexanol, 2-etilhexanol, alcoholes amílicos que incluyen alcohol isoamílico y alcoholes ramificados que tienen de 9 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, se emplea 2-etilhexanol o etanol.

Con algo más de detalle, la especie que contiene magnesio se prepara disolviendo o suspendiendo el compuesto que contiene magnesio en un líquido. Se emplean aproximadamente de 10 a 80 partes en peso del compuesto que contiene magnesio por 100 partes en peso de líquido. Se burbujea una cantidad suficiente de dióxido de carbono en la suspensión líquida para proporcionar de 0,1 a 4 moles de dióxido de carbono por mol del compuesto de magnesio con agitación suave. Normalmente, se añaden aproximadamente 0,3 a 4 moles de CO₂ a la solución o suspensión del compuesto que contiene magnesio con agitación a una temperatura de 0 a 100 °C durante un periodo de aproximadamente 10 minutos a 24 horas.

Independientemente de qué compuestos que contienen magnesio mencionado anteriormente se utilizan para formar las especies que contienen magnesio, se precipitan partículas sólidas a partir de la solución antes mencionada de la

especie que contiene magnesio por tratamiento con un metal de transición o haluro del grupo IV y de manera preferente adicionalmente con un agente de control de la morfología. El metal de transición o el haluro del grupo IV preferentemente es un titanio (IV) o haluro de silicio y más preferentemente es tetracloruro de titanio. Si bien se puede emplear cualquier agente de control de la morfología convencional conveniente, los organosilanos son particularmente adecuados para su uso como el agente de control de la morfología. Los organosilanos adecuados para este fin incluyen aquellos que tienen una fórmula: $R_nSiR'^{4-n}$, en la que $n = 0$ a 4 y en la que R es hidrógeno o un radical alquilo, alcoxi, haloalquilo o arilo que contiene de uno a diez átomos de carbono, o un radical haloalquilo o un radical haloalquilsililo que contiene de uno a ocho átomos de carbono, y R' es OR o un halógeno. Normalmente, R es un radical alquilo o cloroalquilo que contiene de uno a ocho átomos de carbono y de uno a cuatro átomos de cloro, y R' es cloro o un radical $-OR$ que contiene de uno a cuatro átomos de carbono. Un organosilano adecuado puede contener diferentes grupos R' . Se pueden utilizar mezclas de organosilanos. Los organosilanos preferidos incluyen tri-metilclorosilano, trimetiletoxosilano, dimetildiclorosilano, metiltriclorosilano, tetraetoxisilano, tetraclorosilano y hexametildisiloxano. Normalmente, se pueden añadir uno o más alcoholes que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, tales como etanol, 1- o 2-propanol, alcohol t-butílico, ciclohexanol, 2-etilhexanol, alcoholes amílicos que incluyen alcohol isoamílico y alcoholes ramificados que tienen de 9 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, se emplea 2-etilhexanol o etanol.

En términos generales, según la presente invención, las partículas precipitadas se tratan con un compuesto de metal de transición y un donante de electrones. Los compuestos de metal de transición adecuados que pueden utilizarse para este fin incluyen compuestos representados por la fórmula $T_aY_bX_{c-b}$ en la que T_a es un metal de transición seleccionado entre los grupos IV-B, VB y VI-B de la tabla periódica de elementos, Y es oxígeno, OR' o NR'_2 ; en la que cada R' es independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono; X es halógeno, preferentemente cloro o bromo; c tiene un valor correspondiente a la valencia del metal de transición, T_a ; b tiene un valor de 0 a 5 con un valor de $c-b$ que va desde al menos 1 hasta el valor del estado de valencia del metal de transición T_a . Los compuestos de metales de transición adecuados incluyen compuestos de haluro de titanio, circonio, vanadio y cromo, tales como cloruro de cromo, oxiclорuro de vanadio, tetracloruro de circonio, tetracloruro de vanadio y similares.

Además de los componentes de catalizador soportado formados a partir de alcoholatos de magnesio o carbonatos de hidrocárbilmagnesio como se ha descrito anteriormente, otros componentes soportados que contienen magnesio pueden producirse haciendo reaccionar compuestos que contienen haluro de titanio con haluros de magnesio, tales como cloruro de magnesio, oxihaluros de magnesio, alcóxidos de magnesio y similares. En la preparación de catalizadores adecuados soportados útiles para la polimerización de olefinas, se añade un material donante de electrones durante la formación de dicho componente en el que se hace reaccionar un compuesto de magnesio con un compuesto que contiene haluro de titanio como se describe en la técnica. Independientemente del método de formación, los componentes de catalizador soportado de la presente invención incluyen el material donante de electrones interno descrito en la presente invención.

Los compuestos de titanio (IV) útiles en la preparación del catalizador o componente de catalizador de la presente invención son haluros de titanio y haloalcoholatos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono por grupo alcoholato tales como metoxi, etoxi, butoxi, hexoxi, fenoxi, decoxilo, naftoxi, dodecoxi y eicosoxi. Se pueden emplear mezclas de compuestos de titanio si se desea. Los compuestos de titanio preferidos son los haluros y haloalcoholatos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono por grupo alcoholato. Los ejemplos de tales compuestos incluyen $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(OC_6H_{13})Br_3$, $Ti(OC_8H_{17})Cl_3$, $Ti(OCH_3)_2Br_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_8H_{17})_2Br_2$, $Ti(OCH_3)_3Br$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_6H_{13})_3Br$ y $Ti(OC_8H_{17})_3Cl$. Los tetrahaluros de titanio y particularmente $TiCl_4$ son los más preferidos desde el punto de vista de alcanzar la máxima actividad y estereoespecificidad.

Las partículas formadas como se ha descrito anteriormente, el componente de haluro de titanio y los componentes donantes de electrones descritos en la presente invención se hacen reaccionar a temperaturas que varían de -10 °C a 170 °C, generalmente durante un periodo de varios minutos a varias horas.

Preferentemente, los compuestos donantes de electrones antes mencionados y el compuesto de titanio se ponen en contacto con las partículas sólidas precipitadas en presencia de un hidrocarburo inerte o diluyente halogenado, aunque se pueden emplear otras técnicas adecuadas. Los diluyentes adecuados son esencialmente inertes a los componentes empleados y son líquidos a la temperatura y presión empleadas.

Preferentemente, aunque opcional, las partículas precipitadas se vuelven a precipitar a partir de una solución que contiene, normalmente, un éter cíclico, y luego las partículas que se han precipitado de nuevo se tratan con un compuesto de metal de transición y un donante de electrones como se ha descrito anteriormente.

En un procedimiento de re-precipitación típico, las partículas precipitadas se solubilizan completamente en un disolvente de éter cíclico y luego se permite que las partículas se vuelvan a precipitar para formar partículas de tamaño uniforme. El éter preferido es tetrahidrofurano, aunque pueden utilizarse otros éteres cíclicos adecuados, tales como tetrahidropirano y 2-metiltetrahidrofurano, que pueden solubilizar las partículas. Además, se pueden

utilizar tioéteres tales como tetrahidrotiofeno. En algunos casos, tal como el uso de 2,2,5,5-tetrahidrofurano y tetrahidropiran-2-metanol, la re-precipitación ocurre al calentar a 55 °-85 °C. Se pueden utilizar otros compuestos que actúan de una manera equivalente, es decir, materiales que pueden solubilizar las partículas formadas en la Etapa B y a partir de la cual pueden re-precipitarse partículas sólidas uniformes, tales como óxido de ciclohexeno, ciclohexanona, acetato de etilo y acetato de fenilo. También se pueden utilizar mezclas de tales materiales adecuados.

Un diluyente adecuado que puede utilizarse en cualquiera de las etapas mencionadas anteriormente debe ser esencialmente inerte a los reactivos empleados y preferentemente es líquido a las temperaturas y presiones utilizadas. Se puede llevar a cabo una etapa particular a una presión elevada de manera que se puedan utilizar diluyentes de menor punto de ebullición a temperaturas más altas. Los diluyentes adecuados típicos son líquidos aromáticos o aromáticos sustituidos, aunque pueden utilizarse otros líquidos a base de hidrocarburos. Los hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y compuestos aromáticos sustituidos son útiles. Un diluyente especialmente adecuado es un aromático halogenado tal como clorobenceno o una mezcla de un aromático halogenado tal como clorobenceno y un alifático halogenado tal como dicloroetano. También son útiles los líquidos alifáticos de mayor punto de ebullición como el queroseno. Se pueden utilizar mezclas de diluyentes. Un componente diluyente útil es Isopar G® (ExxonMobil Chemical) que es un hidrocarburo isoparafínico con un promedio de C10 que hierve a 156-176 °C. Otros ejemplos de diluyentes útiles incluyen alcanos tales como hexano, ciclohexano, metilciclohexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, y similares; haloalcanos tales como 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, tetracloruro de carbono y similares; aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno; y aromáticos halogenados e hidrogenados tales como clorobenceno y o-di-clorobenceno.

Cada una de las etapas preparativas antes mencionadas se lleva a cabo en ausencia sustancial de agua, oxígeno, monóxido de carbono y otros materiales extraños capaces de afectar negativamente al rendimiento del catalizador o componente de catalizador de la presente invención. Tales materiales se excluyen convenientemente llevando a cabo los procedimientos en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno o argón, o mediante otros medios adecuados. Opcionalmente, todo o parte del procedimiento se puede llevar a cabo en presencia de una o más alfa-olefinas que, cuando se introducen en el sistema preparativo en forma gaseosa, pueden servir para excluir los venenos del catalizador. La presencia de una o más alfa-olefinas también puede dar como resultado una estereoespecificidad mejorada. Las alfa-olefinas útiles incluyen etileno, propileno, buteno-1, penteno-1,4-metilpenteno-1, hexeno-1 y mezclas de los mismos. Por supuesto, cualquier alfa-olefina empleada debería ser de pureza relativamente alta, por ejemplo, grado de polimerización o superior. Otras precauciones que ayudan a excluir venenos extraños incluyen la purificación de cualquier diluyente a emplear, tal como por percolación a través de tamices moleculares y/o gel de sílice antes del uso, y secado y/o purificación de otros reactivos.

Como resultado de las etapas de preparación descritas anteriormente, se obtiene un producto de reacción sólido adecuado para su uso como catalizador o componente de catalizador. Antes de tal uso, es deseable eliminar los materiales de partida que reaccionan de forma incompleta del producto de reacción sólido. Esto se lleva a cabo convenientemente lavando el sólido, después de la separación de cualquier diluyente preparativo, con un disolvente adecuado, tal como un hidrocarburo o clorocarbono líquido, preferentemente en un corto periodo de tiempo después de la compleción de la reacción preparativa debido al contacto prolongado entre el componente de catalizador y los materiales de partida sin reaccionar pueden afectar negativamente al rendimiento del componente de catalizador.

El producto de reacción sólido final preparado puede ponerse en contacto una o más veces con al menos un ácido de Lewis antes de la polimerización. Dichos ácidos de Lewis útiles según la presente invención son materiales que son líquidos o solubles en un diluyente líquido a temperaturas de tratamiento y tienen una acidez de Lewis suficientemente alta para eliminar impurezas tales como materiales de partida sin reaccionar y compuestos mal adheridos de la superficie del producto de reacción sólido. Los ácidos de Lewis preferidos incluyen haluros de metales del grupo III-V que están en el estado líquido a temperaturas de hasta 170 °C. Los ejemplos específicos de tales materiales incluyen BCl₃, AlBr₃, TiCl₄, TiBr₄, SiCl₄, GeCl₄, SnCl₄, PCl₃ y SbCl₅. Los ácidos de Lewis preferidos son TiCl₄ y SiCl₄. Se pueden emplear mezclas de ácidos de Lewis si se desea. Tal ácido de Lewis puede utilizarse en un diluyente compatible.

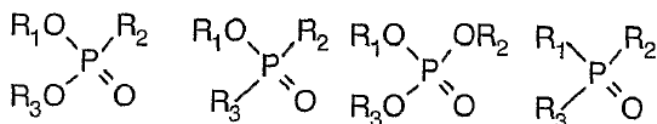
Aunque no se requiere, el producto de reacción sólido final puede lavarse con un hidrocarburo líquido inerte o hidrocarburo halogenado antes del contacto con un ácido de Lewis. Si se lleva a cabo tal lavado, se prefiere eliminar esencialmente el líquido inerte antes de poner en contacto el sólido lavado con ácido de Lewis.

En un procedimiento ventajoso, las partículas a base de cloruro de magnesio se tratan con tetracloruro de titanio y luego con tetracloruro de titanio en presencia de la mezcla de donantes de electrones una o más veces. Más preferentemente, el producto se trata una o más veces con un hidrocarburo aromático líquido tal como tolueno y finalmente con tetracloruro de titanio de nuevo. Dichos tratamientos se realizan a temperaturas elevadas, normalmente de 75 a 135 °C a presiones normales o ligeramente elevadas de 1 a 3 bar durante tres a seis veces. Los tiempos de tratamiento individual típicos pueden variar de varios minutos a varias horas, generalmente de 0,25 a 3 horas.

En una realización de la presente invención, se incorpora una mezcla de donantes de electrones en el componente de catalizador soportado que comprende un primer donante de electrones y un donante de electrones adicional. El primer donante de electrones se selecciona entre el grupo de donantes de electrones descrito anteriormente que representa la clase de donantes de electrones de la presente invención. El segundo donante de electrones es un dialquiltalato en el que cada grupo alquilo puede ser igual o diferente y contiene de 3 a 5 átomos de carbono. El donante de electrones adicional es preferentemente un dibutilftalato y más preferentemente es di-n-butilftalato o di-i-butilftalato. La relación molar del donante de electrones adicional al primer donante de electrones puede variar de 0,1:1 a 20:1, preferentemente de 0,3:1 a 1:1.

Además, el material donante de electrones interno útil en la presente invención se puede combinar con donantes de electrones adicionales tales como fosfonato de polihidrocarbilo, fosfinato, fosfato u óxido de fosfina o un alquil aralquiltalato, en el que la fracción alquilo contiene de 2 a 10, preferentemente de 3 a 6, átomos de carbono y la fracción aralquilo contiene de 7 a 10, preferentemente a 8 átomos de carbono, o un éster alquílico de un ácido monocarboxílico aromático en el que la fracción ácido monocarboxílico contiene de 6 a 8 átomos de carbono y la fracción alquilo contiene de 1 a 3 carbonos átomos.

Los polihidrocarbilmfosfonatos, fosfinatos, fosfatos u óxidos de fosfina útiles incluyen:



en el que cada grupo hidrocarbilo (R_1 , R_2 y R_3) puede ser igual o diferente y puede ser alquilo o arilo, y cada uno contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Preferentemente, cada grupo hidrocarbilo (R_1 , R_2 y R_3) es un grupo alquilo. Preferentemente se emplea un fosfonato. Fosfonatos particulares que son adecuados para su uso como un componente preferible mencionado anteriormente incluyen dimetil metilfosfonato, dietil etilfosfonato, diisopropil metilfosfonato, dibutilbutilfosfonato y di(2-etilhexil) 2-etilhexil fosfonato.

El componente adicional también puede ser un dialquiltalato en el que cada fracción alquilo puede ser igual o diferente y cada una contiene al menos 6 átomos de carbono, preferentemente hasta 10 átomos. Los dialquiltalatos particulares que son adecuados para su uso como un donante de electrones adicional incluyen dihexilftalato y dioctilftalato.

Asimismo, el componente adicional puede ser un éster alquílico de un ácido monocarboxílico alifático en el que la fracción de ácido carboxílico contiene de 2 a 20, preferentemente de 3 a 6, átomos de carbono y la fracción alquilo contiene de 1 a 3 átomos de carbono. Los ésteres alquílicos particulares que son adecuados para su uso como el primer donante de electrones antes mencionado incluyen valerato de metilo, pivalato de etilo, pivalato de metilo, butirato de metilo y propionato de etilo.

En otra alternativa, el componente adicional puede ser un éster diciticloalifático de un ácido dicarboxílico aromático en el que cada fracción cicloalifática puede ser idéntica o diferente y cada una contiene de 5 a 7 átomos de carbono, y preferentemente contiene de 6 átomos de carbono. Preferentemente, el éster es un diéster diciticloalifático de un ácido dicarboxílico orto aromático. Los ésteres diciticloalifáticos particulares que son adecuados para su uso como el primer donante de electrones anteriormente mencionado incluyen dicitlopentilftalato, dicitlohexilftalato y di(metilciclopentil)-ftalato.

El componente adicional puede ser un alquil aralquiltalato en el que la fracción alquilo contiene de 2 a 10, preferentemente de 3 a 6, átomos de carbono, y la fracción aralquilo contiene de 7 átomos de carbono hasta 10, preferentemente hasta 8, átomos de carbono. Particularmente, alquil aralquiltalatos adecuados para su uso como un componente adicional incluyen bencil-n-butil ftalato y bencil i-butil ftalato. En otra alternativa, dicho componente adicional también puede ser un éster alquílico de un ácido monocarboxílico aromático en el que la fracción ácido monocarboxílico contiene de 6 a 8 átomos de carbono y la fracción alquilo contiene de 1 a 3 átomos de carbono. Los ésteres alquílicos particulares que son adecuados para su uso como un componente adicional incluyen tolueno de metilo, toluato de etilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo y benzoato de propilo.

La relación molar del primer componente donante de electrones descrito en la presente invención al componente adicional está en el intervalo de 0,5:1, preferentemente de 1:1, a 3:1, preferentemente a 2,5:1. La relación molar del segundo donante de electrones mencionado anteriormente a la combinación del primer donante de electrones y el donante de electrones adicional varía de 4:1, preferentemente de 7:1, a 15:1, preferentemente a 9:1.

Aunque la estructura química del catalizador o componentes de catalizador de la presente invención no se conoce con precisión, los componentes generalmente comprenden de 1 a 6 por ciento en peso de titanio, de 10 a 25 por ciento en peso de magnesio, y de 45 a 65 por ciento en peso de halógeno. Preferentemente, el componente de catalizador de la presente invención comprende de 2,0 a 4 por ciento en peso de titanio, de 15 a 21 por ciento en peso de magnesio y de 55 a 65 por ciento en peso de cloro.

En el componente de catalizador sólido de la presente invención producido por el método de la presente invención, la relación atómica de magnesio a titanio es al menos 0,3:1 y preferentemente es de 0,4:1 a 20:1 y más preferentemente, de 3:1 a 9:1.

La pre-polimerización o encapsulación del catalizador o componente de catalizador de la presente invención también se puede llevar a cabo antes de utilizarse en la polimerización o copolimerización de alfa olefinas. Un procedimiento de pre-polimerización particularmente útil se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.579.836.

Normalmente, el catalizador o componente de catalizador de la presente invención se utiliza junto con un componente cocatalizador que incluye un alquilo metálico del grupo II o III y, normalmente, uno o más compuestos modificadores. Los alquilos metálicos del grupo II y IIIA útiles son compuestos de fórmula MR_m en la que M es un metal del grupo II o IIIA, cada R es independientemente un radical alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, y m corresponde a la valencia de M. Ejemplos de metales útiles, M, incluyen magnesio, calcio, cinc, cadmio, aluminio y galio. Los ejemplos de radicales alquilo adecuados, R, incluyen metilo, etilo, butilo, hexilo, decilo, tetradecilo y eicosilo. Desde el punto de vista del comportamiento del componente de catalizador, los alquilos de metales del grupo II y IIIA preferidos son los de magnesio, cinc y aluminio, en los que los radicales alquilo contienen de 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de tales compuestos incluyen $Mg(CH_3)_2$, $Mg(C_2H_5)_2$, $Mg(C_2H_5)(C_4H_9)$, $Mg(C_4H_9)_2$, $Mg(C_6H_{13})_2$, $Mg(C_{12}H_{25})_2$, $Zn(CH_3)_2$, $Zn(C_2H_5)_2$, $Zn(C_4H_9)_2$, $Zn(C_4H_9)(C_8H_{17})$, $Zn(C_6H_{13})_2$, $Zn(C_6H_{13})_3$ y $Al(C_{12}H_{25})_3$. Se puede utilizar un alquil magnesio, cinc o aluminio que contiene de 1 a 6 átomos de carbono por radical alquilo. Se prefieren alquilos de aluminio y lo más preferentemente trialquilaluminios que contienen de 1 a 6 átomos de carbono por radical alquilo, y particularmente se utilizan trietilaluminio y triisobutilaluminio o una combinación de los mismos.

Si se desea, se pueden emplear alquilos metálicos que tienen uno o más grupos halógeno o hidruro, tales como dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares.

Un sistema catalizador típico para la polimerización o copolimerización de alfa olefinas se forma combinando el catalizador o componente de catalizador que contiene titanio soportado de la presente invención y un compuesto de alquilaluminio como cocatalizador, junto con al menos un modificador externo que normalmente es un donante de electrones y, preferentemente, es un silano. Normalmente, las relaciones atómicas de aluminio a titanio útiles en tales sistemas catalizador son de 10 a 500 y preferentemente de 30 a 300. Las relaciones molares de aluminio a donantes de electrones típicas en tales sistemas catalizador son de 2 a 60. Las relaciones molares de compuesto de aluminio a silano típicas en tales sistemas catalizador son de 3 a 50.

Para optimizar la actividad y estereoespecificidad de este sistema cocatalizador, se prefiere emplear uno o más modificadores externos, normalmente donantes de electrones, e incluir compuestos tales como silanos, ácidos minerales, derivados de calcógeno organometálicos de sulfuro de hidrógeno, ácidos orgánicos, ésteres de ácidos orgánicos y mezclas de los mismos.

Los donantes de electrones orgánicos útiles como modificadores externos para el sistema cocatalizador antes mencionado son compuestos orgánicos que contienen oxígeno, silicio, nitrógeno, azufre y/o fósforo. Tales compuestos incluyen ácidos orgánicos, anhídridos de ácidos orgánicos, ésteres de ácidos orgánicos, alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, silanos, aminas, óxidos de aminas, amidas, tioles, diversos ésteres y amidas de ácidos de fósforo, y similares. También se pueden utilizar mezclas de donantes de electrones orgánicos.

Los ácidos y ésteres orgánicos particulares son ácido benzoico, ácidos halobenzoicos, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ésteres alquílicos de los mismos en los que el grupo alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono tales como clorobenzoatos de metilo, benzoato de butilo, benzoato de isobutilo, anisato de metilo, etil anisato, metil p-toluato, hexilbenzoato y ciclohexil benzoato, y diisobutil ftalato ya que estos dan buenos resultados en términos de actividad y estereoespecificidad y son convenientes de utilizar.

El sistema cocatalizador antes mencionado contiene ventajosamente y preferentemente un modificador externo de silano alifático o aromático. Los silanos preferidos útiles en el sistema cocatalizador anteriormente mencionado incluyen silanos sustituidos con alquilo, arilo y/o alcoxi que contienen fracciones hidrocarbonadas con 1 a 20 átomos de carbono. Son especialmente preferidos los silanos que tienen una fórmula: SiY_4 , en la que cada grupo Y es igual o diferente y es un grupo alquilo o alcoxi que contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los silanos preferidos incluyen isobutiltrimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, n-propiltrietoxisilano, isobutilmetildimetoxisilano, isobutilisopropildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, tetraetilortosilicato,

diciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, di-t-butildimetoxisilano y t-butiltrimetoxisilano.

En un aspecto de la presente invención, los compuestos identificados anteriormente como donantes internos del componente de catalizador pueden utilizarse como donantes externos solos o en combinación con otros donantes externos adecuados que incluyen los compuestos de silano identificados anteriormente.

5 El catalizador o componente de catalizador de la presente invención es útil en la polimerización o copolimerización estereoespecífica de alfa-olefinas que contienen 3 o más átomos de carbono tales como propileno, buteno-1, penteno-1,4-metilpenteno-1 y hexeno-1, así como mezclas de los mismos y mezclas de los mismos con etileno. El catalizador o componente de catalizador de la presente invención es particularmente eficaz en la polimerización o copolimerización estereoespecífica de propileno o mezclas de los mismos con hasta aproximadamente 30 por ciento molar de etileno o una alfa-olefina superior. Según la invención, se preparan homopolímeros o copolímeros de polialfa-olefina altamente cristalinos poniendo en contacto al menos una alfa-olefina con el catalizador o componente de catalizador descrito anteriormente de la presente invención bajo condiciones de polimerización o copolimerización. Dichas condiciones incluyen temperatura y tiempo de polimerización o copolimerización, presión(es) del(de los) monómero(s), evitación de contaminación del catalizador, elección del medio de polimerización o copolimerización en procedimientos de suspensión, uso de aditivos para controlar pesos moleculares de homopolímero o copolímero, y otras condiciones bien conocidas por los expertos en la materia. Los procedimientos de polimerización o copolimerización en fase en suspensión, en masa y en vapor se contemplan en la presente memoria.

20 La cantidad del catalizador o componente de catalizador de la presente invención a utilizar varía dependiendo de la elección de la técnica de polimerización o copolimerización, tamaño del reactor, monómero a polimerizar o copolimerizar y otros factores conocidos por los expertos en la materia, y se puede determinar sobre la base de los ejemplos que aparecen a continuación. Normalmente, un catalizador o componente de catalizador de la presente invención se utiliza en cantidades que varían de 0,2 a 0,02 miligramos de catalizador por gramo de polímero o copolímero producido.

25 Independientemente del procedimiento de polimerización o copolimerización empleado, la polimerización o copolimerización debe llevarse a cabo a temperaturas suficientemente altas para asegurar tasas razonables de polimerización o copolimerización y evitar tiempos de residencia del reactor excesivamente largos, pero no tan altos como para producir niveles excesivamente altos de productos estereoaleatorios debido a velocidades de polimerización o copolimerización excesivamente rápidas. Generalmente, las temperaturas oscilan entre 0 ° a 120 °C, prefiriéndose un intervalo de 20 °C a 95 °C desde el punto de vista del logro del buen rendimiento del catalizador y altas tasas de producción. Más preferentemente, la polimerización según la presente invención se lleva a cabo a temperaturas que varían de 50 °C a 80 °C.

35 La polimerización o copolimerización de olefinas según la presente invención se lleva a cabo a presiones de monómero aproximadamente atmosféricas o superiores. Generalmente, las presiones de monómero oscilan entre 140 a 4.100 kPa, aunque en polimerizaciones o copolimerizaciones en fase de vapor, las presiones de monómero no deben estar por debajo de la presión de vapor a la temperatura de polimerización o copolimerización de las alfa-olefinas a polimerizar o copolimerizar.

40 El tiempo de polimerización o copolimerización variará generalmente de 1/2 a varias horas en procedimientos discontinuos con tiempos de residencia promedios correspondientes a procedimientos continuos. Los tiempos de polimerización o copolimerización que varían de 1 a 4 horas son típicos en reacciones de tipo autoclave. En procedimientos de suspensión, el tiempo de polimerización o copolimerización puede regularse como se desee. Los tiempos de polimerización o copolimerización que varían de 1/2 hasta varias horas son generalmente suficientes en procedimientos de suspensión continua.

45 Los diluyentes adecuados para su uso en procedimientos de polimerización o copolimerización en suspensión incluyen alcanos y cicloalcanos tales como pentano, hexano, heptano, n-octano, isooctano, ciclohexano y metilciclohexano; alquilaromáticos tales como tolueno, xileno, etilbenceno, isopropilbenceno, etil tolueno, n-propilbenceno, dietilbencenos y mono- y dialquilnaftalenos; aromáticos halogenados e hidrogenados tales como clorobenceno. Cloronaftaleno, orto-diclorobenceno, tetrahidro-naftaleno, decahidronaftaleno; parafinas líquidas de alto peso molecular o mezclas de los mismos, y otros diluyentes bien conocidos. A menudo es deseable purificar el medio de polimerización o copolimerización antes del uso, tal como por destilación, percolación a través de tamices moleculares, contacto con un compuesto tal como un compuesto de alquilaluminio capaz de eliminar impurezas de trazas, o mediante otros medios adecuados.

55 Los ejemplos de procedimientos de polimerización o copolimerización en fase gaseosa en los que el catalizador o el componente de catalizador de la presente invención son útiles incluyen tanto sistemas de reactor de lecho agitado como de reactor de lecho fluidizado y se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 3.957.448; 3.965.083; 3.971.786; 3.970.611; 4.129.701; 4.101.289; 3.652.527; y 4.003.712. Los sistemas típicos de reactor de polimerización o copolimerización de olefinas en fase gaseosa comprenden al menos un recipiente de reactor al que

pueden añadirse monómero de olefinas y componentes de catalizador y que contienen un lecho agitado de partículas formadoras de polímero. Normalmente, los componentes del catalizador se agregan juntos o por separado a través de uno o más puertos controlados por una válvula en el único o primer recipiente del reactor. El monómero de olefinas, normalmente, se proporciona en el reactor a través de un sistema de gas reciclado en el que el monómero sin reaccionar eliminado como gas de escape y monómero de suministro reciente se mezclan y se inyectan en el recipiente del reactor. Para la producción de copolímeros por impacto, el homopolímero formado a partir del primer monómero en el primer reactor se hace reaccionar con el segundo monómero en el segundo reactor. Puede añadirse un líquido de templado rápido, que puede ser un monómero líquido, para polimerizar o copolimerizar olefinas a través del sistema de gas reciclado a fin de controlar la temperatura.

Independientemente de la técnica de polimerización o copolimerización, la polimerización o copolimerización se lleva a cabo en condiciones que excluyen oxígeno, agua y otros materiales que actúan como venenos de catalizador. Además, según la presente invención, la polimerización o copolimerización se puede llevar a cabo en presencia de aditivos para controlar pesos moleculares de polímero o copolímero. El hidrógeno se emplea normalmente para este fin de una manera bien conocida por los expertos en la materia. Aunque normalmente no se requiere, una vez completada la polimerización o copolimerización, o cuando se desea terminar la polimerización o copolimerización o al menos temporalmente desactivar el catalizador o el componente de catalizador de la presente invención, el catalizador puede ponerse en contacto con agua, alcoholes, acetona u otro desactivadores de catalizador adecuados de una manera conocida por los expertos en la materia.

Los productos producidos según el procedimiento de la presente invención son normalmente polialfa-olefinas sólidas, predominantemente isotácticas. Los rendimientos de homopolímero o copolímero son suficientemente altos con relación a la cantidad de catalizador empleado, de modo que se pueden obtener productos útiles sin separación de residuos de catalizador. Además, los niveles de subproductos estereoaleatorios son suficientemente bajos para que puedan obtenerse productos útiles sin separación de los mismos. Los productos poliméricos o copoliméricos producidos en presencia del catalizador de la invención pueden fabricarse en artículos útiles mediante extrusión, moldeo por inyección y otras técnicas comunes.

El componente polimérico de la composición de la presente invención contiene principalmente un polímero altamente cristalino de propileno. Los polímeros de propileno que tienen un contenido de cristalinidad de polipropileno sustancial son ahora bien conocidos en la materia. Desde hace tiempo se sabe que los polímeros de propileno cristalinos, descrito como polipropileno "isotáctico", contienen dominios cristalinos intercalados con algunos dominios no cristalinos. La no cristalinidad puede deberse a defectos en la cadena polimérica isotáctica regular que impide la formación perfecta de cristales de polímero. El grado de estereorregularidad de polipropileno en un polímero puede medirse mediante técnicas bien conocidas tales como índice isotáctico, temperatura de fusión cristalina, módulo de flexión y, recientemente, determinando el porcentaje relativo de meso pentadas (% m4) mediante resonancia magnética nuclear de carbono 13 (¹³C RMN).

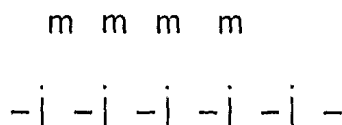
El polímero de propileno especialmente útil tiene tanto una alta tacticidad nmr como una distribución de peso molecular ampliada ("DPM") medida por la relación del peso molecular promedio en peso a promedio en número (M_w/M_n). Dichos pesos moleculares normalmente se miden por técnicas de cromatografía de permeación en gel (CPG) conocidas en la materia. Además, los polímeros preferidos de la presente invención tienen módulos de flexión por encima de 1.800 MPa y normalmente por encima de 2.100 MPa. Además, la tacticidad de pentadas nmr está normalmente por encima del 90 % y preferentemente está por encima del 95 % y puede estar por encima del 97 %. Los caudales típicos de flujo de fusión del polímero son de 1 a 20 g/10 min.

Un método de determinación de la estereorregularidad de un polímero de propileno utiliza ¹³C RMN y se basa en la capacidad de identificar posiciones relativas de grupos metilo adyacentes en una cadena principal de polímero de polipropileno. Si los grupos metilo de dos unidades de monómero de propileno adyacentes (-CH(CH₃)-CH₂-) están en el mismo lado de la cadena polimérica, estos dos grupos metilo forman un elemento diatómico meso ("m"). El porcentaje relativo de estos elementos diatómicos meso se expresa como % m. Si los dos grupos metilo de las unidades monoméricas adyacentes están en lados opuestos de la cadena polimérica, dichos dos grupos metilo forman un elemento diatómico racémico ("r"), y el porcentaje relativo de estos elementos diatómicos racémicos se expresa como % r. Los avances en las técnicas de ¹³C RMN permiten la medición del posicionamiento relativo de tres, cuatro y cinco grupos metilo sucesivos, que se denominan tríadas, tétradas y pentadas, respectivamente.

Los instrumentos actuales de RMN pueden cuantificar la distribución específica de pentadas en una muestra de polímero. Hay diez pentadas únicas que son posibles en un polímero de propileno:

m m m m	r r r r
m m m r	m m r m
m m r r	m r r m
r m m r	r m r m
r m r r	m r r r

Una representación de bola y palo de la pentada mmmm es:



- 5 Dos de las posibles pentadas no se pueden separar por RMN (mrrm y rmmr) y se notifican en conjunto. Dos de las diez pentadas (mmrr y mrrm) resultan del desplazamiento de un único grupo metilo en el lado opuesto de la cadena polimérica en una secuencia isotáctica. Dado que la pentada mmmm (m4) representa una estructura estereorregular isotáctica perfecta, la medición de esta pentada (como % m4) refleja isotacticidad y cristalinidad potencial. Como se utiliza en la presente memoria, el término índice de tacticidad de RMN es el porcentaje de pentadas m4 (% m4) medido por ^{13}C RMN. Por lo tanto, si el 96 % de las pentadas medidas por ^{13}C RMN en un polímero de propileno son m4, el índice de tacticidad de RMN es 96.
- 10 La invención descrita en la presente memoria se ilustra, pero no se limita, mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Se prepara una serie de componentes de catalizador soportado utilizando varios donantes de electrones internos. Los ejemplos que utilizan donantes de electrones de la presente invención se describen a continuación, junto con los ensayos comparativos que no utilizan tales donantes de electrones internos.

- 15 Preparación de compuestos de donantes

La preparación de compuestos modificadores de donantes se describe a continuación y en la Tabla 1.

- 20 Etil N-BOC-sarcosina (etil N-butoxicarbonil-sarcosina) (M1). Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un embudo de adición se cargó con éster etílico de clorhidrato de sarcosina (25 g) y etanol absoluto (80 ml). Bajo un flujo de nitrógeno, se añadió carbonato sódico (9,5 g) y la mezcla se agitó durante 30 minutos. El embudo de adición se cargó con di-t-butildicarbonato (35,5 g) y tetrahidrofurano (THF) (anhidro, 30 ml). Esta solución se añadió gota a gota a la suspensión de etanol durante una hora, y luego la mezcla resultante se agitó durante la noche. Los disolventes se eliminaron con un evaporador rotatorio, y el residuo se extrajo con agua (200 ml) y acetato de etilo (200 ml). La fase orgánica se lavó con HCl 0,1 N, bicarbonato de sodio 0,1 N, y luego con salmuera, y acto seguido se destiló en un evaporador rotatorio para generar un líquido amarillo pálido (10,2 g). GC/MS:> 99 % puro, m/z = 217.

- 30 Etil N-BOC-pipecolinato (M2). Se cargó un matraz de fondo redondo de 250 ml con etil pipecolinato (25,1 g, 159 mmol) y etanol absoluto (ml). Bajo nitrógeno, se añadió di-t-butildicarbonato (34,8 g, 160 mmol) en porciones durante una hora. La evolución del gas CO_2 parece haber cesado con la última porción. La mezcla se agitó durante cuatro horas adicionales y se procesó como el procedimiento anterior para M1. Se obtuvieron 24,8 g de un líquido transparente. ^1H RMN (CDCl_3 , 500 MHz) δ 4,86-4,68 (m, 1 H), 4,18 (m, 2 H), 4,20-3,90 (m, 1 H), 2,97-2,85 (m, 1 H), 2,20 (br. m, 1 H), 1,67-1,61 (m, 3 H), 1,44 (br. s 18 H), 1,4 (m, parcialmente oscurecido, 1 H), 1,27 (t, J = 15 Hz, 3 H), 1,24 (m, parcialmente oscurecido, ~1 H). El compuesto parecía ser puro por GC/MS.

- 35 Etil N-BOC-glicina (M4). Se cargó un matraz de fondo redondo de 250 ml bajo un flujo de nitrógeno con etanol absoluto (50 ml) y éster etílico de clorhidrato de glicina (20 g). Se añadió carbonato sódico (7,9 g) en varias porciones durante 0,5 h. Se añadió di-t-butildicarbonato (31,4 g) en porciones durante una hora, y la mezcla se agitó durante una hora. La mezcla se destiló en un evaporador rotatorio y se extrajo con agua (100 ml) y acetato de etilo (100 ml). El extracto orgánico se lavó con HCl 0,1 N, bicarbonato sódico 0,1 N, luego con salmuera, y se destiló en un evaporador rotatorio y se secó al vacío, produciendo un líquido amarillo pálido (16,3 g). ^1H RMN (CDCl_3 , 500 MHz) δ 5,12 (br s, 1 H), 4,21 (q, J = 7 Hz, 2 H), 3,84 (br d, J = 2,5 Hz, 2 H), 1,45 (s, 9 H), 1,28 (t, J = 7 Hz, 3 H). GC/MS: > 98 % puro.

- 40 Tabla 1. Estructuras de derivados modificadores de aminoácidos utilizados en la Tabla 2.

Tabla 1. Estructuras de derivados modificadores de aminoácidos utilizados en la Tabla 2.

Nombre	Estructura	Nombre	Estructura
Etil N-BOC-sarcosina M1		Etil N-Boc-glicina M4	
Etil N-BOC-pipecolinato M2		Di-n-butiltalato M6 (comparativo)	
Éster metílico de N-carbobenzilo-L-prolina M3			

Preparaciones de catalizador

Síntesis del soporte catalizador de cloruro de magnesio-THF

- 5 Se preparó un soporte de catalizador de aducto de cloruro de magnesio-THF de una manera similar a la descrita en la patente de Estados Unidos n.º 4.946.816 haciendo reaccionar una solución de un equivalente de etóxido de magnesio en una solución de tolueno que contiene 2-etil-1-hexanol con agitación rápida bajo 300 kPa de dióxido de carbono a 93 °C durante tres horas bajo una manta de secado por nitrógeno y contenía aproximadamente 0,1 gramos equivalentes de etóxido de magnesio por mililitro. La solución de carbonato de hidrocarbilmagnesio resultante se aisló y se hizo reaccionar con tetracloruro de titanio (TiCl₄) (0,9 equivalentes) en tolueno y se precipitaron las partículas sólidas. Después de que la mezcla que contenía el precipitado se agitara rápidamente a 25 °C durante 15 minutos, se añadió una solución de carbonato de hidrocarbilmagnesio al reactor a través de una bomba y posteriormente se precipitaron las partículas sólidas.

- 15 Después de agitar la mezcla que contiene el precipitado durante cinco minutos adicionales, se añadieron rápidamente 0,25 equivalentes de tetrahidrofurano (THF). Se continuó la agitación rápida y la temperatura se aumentó a 60 °C en 15 minutos. El primer sólido formado se disolvió en la solución de THF. En un plazo de 5 minutos después de la adición de THF, un sólido comenzó a re-precipitarse de la solución. Se continuó la agitación durante 1 hora a 60 °C, después de lo cual se detuvo la agitación y se dejó sedimentar el sólido resultante. El sobrenadante se decantó y el sólido se lavó con porciones de tolueno.

- 20 Síntesis de catalizadores.

Procedimiento de preparación del catalizador A:

- Catalizador A1: Se suspendió un soporte de catalizador de aducto de cloruro de magnesio-THF como se ha descrito anteriormente (22,5 g) en 200 ml de heptano y se transfirió bajo nitrógeno a un reactor de vidrio encamisado de 1 litro equipado con un agitador mecánico. El heptano se eliminó por decantación, los sólidos se lavaron con tolueno, que luego se decantó. Se añadió más tolueno y se añadió tetracloruro de titanio (TiCl₄) (105 ml, Akzo) con agitación. Los contenidos del reactor se calentaron a 90 °C y se mezclaron durante una hora adicional. El modificador del donante derivado de aminoácidos etil N-Boc-sarcosina (M1) (2 ml) se añadió a la mezcla mediante una jeringa, y la mezcla resultante se agitó a 90 °C durante una hora y se permitieron sedimentar los sólidos y decantar el sobrenadante. Se añadieron tolueno y tetracloruro de titanio (105 ml) y se agitaron a 100 °C. Se añadió un ml adicional del mismo modificador por una jeringa, y la mezcla resultante se agitó a 100 °C durante una hora. La agitación se detuvo, los sólidos se dejaron sedimentar y el sobrenadante se eliminó por filtración. Se añadió tolueno y la suspensión se agitó a 90 °C durante 0,5 h. Los sólidos se dejaron sedimentar, se filtraron y se añadieron tolueno (125 ml) y TiCl₄ (105 ml), y la mezcla se agitó a 90 °C durante 0,5 h. El sólido resultante se lavó luego con cinco

5 porciones de 100 ml de heptano. Los sólidos se suspendieron en heptano (100 ml), se transfirieron a una caja de guantes, se filtraron en una frita de vidrio sinterizado y se secaron con una corriente de nitrógeno, dando como resultado un polvo verde pálido fino (aproximadamente 12 g). El sólido contenía, en peso: 4,09 % de Ti, 20,2 % de Mg, contenido por plasma de acoplamiento inductivo (PAI). El polvo tenía una forma de partículas uniforme según el microscopio y una distribución uniforme, $d_{10} = 6.43$, $d_{50} = 24.26$, $d_{90} = 37,92$ micrómetros y separación = 1,30 medido por un analizador de tamaño de partículas de difracción láser Malvern Mastersizer™.

Los catalizadores utilizados en los Ejemplos 2, 3, 9 y 10 y el Ensayo comparativo A se prepararon utilizando procedimientos similares y se describen adicionalmente en la Tabla 2.

10 Catalizador A2. Se utilizó el procedimiento A, anterior, pero el modificador M2 se sustituyó con el modificador M1. El sólido contenía 3,63 % de Ti, 17,1 % de Mg.

Catalizador A3. Se utilizó el procedimiento A, pero el éster metílico de N-carbobenciloxi-L-prolina (M3) (Aldrich) se sustituyó con el modificador 21675-4. El sólido contenía 3,63 % de Ti, 15,5 % de Mg.

Catalizador A4. Se utilizó el procedimiento A, pero el modificador M4 se sustituyó con el modificador ML. El sólido contenía 3,65 % de Ti, 16,9 % de Mg.

15 Catalizador A6. Se empleó el procedimiento A, pero el éster bencílico de N-Boc-L-prolina se sustituyó con el modificador M1. El sólido contenía 5,2 % de Ti, 16,2 % de Mg.

Catalizador comparativo XI. Se empleó el procedimiento A, pero no se utilizó ningún modificador. El sólido contenía 3,98 % de Ti, 15,6 % de Mg.

Procedimiento de preparación del catalizador B:

20 Preparación del soporte separado Se suspendió un soporte de catalizador de aducto de cloruro de magnesio-THF como se ha descrito anteriormente (22,5 g) en heptano y se transfirió bajo nitrógeno a un reactor de vidrio con camisa de 1 litro equipado con un agitador mecánico. El heptano se eliminó por decantación, y se lavó con tolueno durante un minuto con agitación, los sólidos se recuperaron por decantación, y se añadieron más tolueno (125 ml) y tetracloruro de titanio (105 ml, Akzo) con agitación. El contenido del reactor se calentó a 95 °C y se mezcló durante
25 1,25 horas adicionales, se detuvo la agitación y los sólidos se dejaron sedimentar. El sobrenadante se decantó y los sólidos restantes se suspendieron en tolueno (125 ml). La agitación se detuvo, los sólidos se dejaron sedimentar y el sobrenadante se eliminó por filtración. Los sólidos se suspendieron en heptano (100 ml), se transfirieron a una caja de guantes, se filtraron sobre una frita de vidrio sinterizado y se secaron con una corriente de nitrógeno. Se aisló un sólido rosa brillante (12,0 g). El sólido contenía, en peso, 3,2 % de Ti, 18,0 % de Mg y 5,35 % de THF.

30 Activación del soporte separado. Catalizador B1. Se cargó un vial desechable de 30 ml con el soporte separado preparado anteriormente (0,10 g, 0,74 mmol de Mg), tolueno (2 ml), modificador del donante de etil N-Boc-pipercolinato (M2) (15 mg) y $TiCl_4$ (1 ml). El vial se colocó en una rejilla, que se colocó en la parte superior de un bloque calefactor y se calentó a 95 °C durante 15 minutos con agitación intermitente. Los sólidos se dejaron sedimentar y el sobrenadante se eliminó. Se añadió tolueno (2 ml) y $TiCl_4$ (0,5 ml) y la mezcla se calentó de nuevo a
35 95 °C durante 10 minutos. Después de dejar sedimentar los sólidos, se eliminó el sobrenadante, y el residuo se lavó mientras estaba todavía caliente con tolueno (2 ml), seguido de tres lavados con hexano (2 ml cada uno). El vial se dispuso de lado para secar a peso constante en la atmósfera de la caja seca y luego se tapó hasta su uso para la polimerización.

40 Catalizador B6. Se utilizó el procedimiento B, pero el éster metílico de N-carbobenciloxi-L-prolina (M3) (Aldrich, 15 mg) se sustituyó con el modificador M2.

Catalizador B4. Se utilizó el procedimiento B, pero el modificador M4 (15 mg) se sustituyó con el modificador M2.

Catalizador comparativo Y1. Se empleó el procedimiento B anterior, pero no se utilizó ningún modificador en la preparación.

45 Catalizador comparativo Y2. Se empleó el procedimiento B₁ anterior, pero se utilizó el modificador di-n-butil ftalato (M6) (15 mg) en los tratamientos con $TiCl_4$.

Los catalizadores utilizados en los Ejemplos 5-8 y en los Ensayos comparativos B y C se prepararon utilizando procedimientos similares y se describen adicionalmente en la Tabla 1.

Polimerizaciones de propileno

Condición A: Ejemplo de polimerización 1. Patrón de 2 l, suspensión de heptano. Se llevó a cabo una polimerización de propileno convencional utilizando el catalizador A1 en un reactor Parr de acero inoxidable de 2 litros con camisa de purga de nitrógeno equipado con agitador mecánico, válvula de descarga de fondo, y equipado con control de temperatura. Al reactor se añadieron 2,0 ml de una solución de heptano de trietilaluminio 1,25 M, 2,0 ml de una solución de heptano de diisobutildimetoxisilano 0,125 M, 20 mg de catalizador y 850 ml de heptano. La suspensión se agitó a 500 rpm a 38 °C. Se añadió hidrógeno (9 mmol), seguido inmediatamente por 30 g de propileno líquido. El reactor se calentó y la presión se aumentó a 560 kPa con propileno cuando la temperatura alcanzó 71 °C (después de aproximadamente 15 minutos). El reactor se mantuvo a 71 °C, 560 kPa y 500 rpm durante 60 min. El suministro de propileno se apagó y el reactor se ventiló durante cinco minutos hasta que la presión fue de aproximadamente 85 kPa. El reactor se presurizó a 305 kPa con nitrógeno y luego se ventiló dos veces para eliminar el propileno residual. El reactor se presurizó de nuevo a 305 kPa con nitrógeno y la suspensión del reactor se transfirió a través de la válvula de descarga inferior a un calcetín de filtro. El sólido húmedo en heptano obtenido en el calcetín de filtro se transfirió a una placa de vidrio y el sólido se secó en un horno de vacío durante una hora a 82 °C a 0,15 bar con una ligera purga de nitrógeno y se obtuvieron 54,3 gramos de polvo de polipropileno blanco.

Ej. 2. Se empleó la condición A, anterior, pero el catalizador A2 se sustituyó con el catalizador A1, y se obtuvieron 60 gramos de polvo de polipropileno.

Ej. 3. Se empleó la condición A, pero el catalizador A3 se sustituyó con el catalizador A1, y se obtuvieron 30 gramos de polvo de polipropileno.

Ensayo comparativo A. Se empleó la condición A, pero sustituyendo el Catalizador comparativo X1 con el catalizador A1, y se obtuvieron 70 gramos de polvo de polipropileno pegajoso.

Condición B: 300 cc Parr, propileno en masa.

Ejemplo de polimerización 4. La polimerización de propileno se realizó en un reactor Parr de acero inoxidable de 300 ml encamisado con nitrógeno purgado equipado con agitador mecánico y equipado con control de temperatura. El reactor se llevó a aproximadamente 55 °C y se cargó con 1,0 ml de una solución de trietilaluminio de heptano 0,75 M, 1,0 ml de una solución de heptano de 0,1 ml de diisobutildimetoxisilano, catalizador B1 (7,3 mg), propileno líquido (aproximadamente 200 ml) e hidrógeno (5,7 mmol). El reactor se llevó a 71 °C mientras se agitaba a 500 rpm. Después de 60 minutos, se apagó el control de la temperatura, se purgó lentamente el propileno y el reactor se rellenó dos veces con nitrógeno. El polímero se retiró del reactor y se secó al aire durante la noche. Se obtuvo polvo de polipropileno blanco (51 g).

Ej. 5. Se empleó la condición B, pero sustituyendo el catalizador B6 (7 mg) con el catalizador B1 y se obtuvieron 37 gramos de polvo de polipropileno.

Ej. 6. Se empleó la condición B, pero el catalizador B4 (8,5 mg) se sustituyó con el Catalizador B1 y se obtuvieron 47 gramos de polvo de polipropileno.

Ej. 7. Se empleó la condición B, pero sustituyendo el catalizador A1 (6,5 mg) con el catalizador B1, y se utilizaron 6,5 mmol de hidrógeno, y se obtuvieron 9,2 gramos de polvo de polipropileno.

Ej. 8. Se empleó la condición B, pero sustituyendo el catalizador A1 (9,5 mg) con el catalizador B1 y se obtuvieron 34 gramos de polvo de polipropileno.

Ensayo Comparativo B. Se empleó la Condición B, pero el Catalizador comparativo Y1 (3 mg) se sustituyó con el catalizador B1, y solo se utilizaron 0,25 ml de la solución de diisobutildimetoxisilano, y se obtuvieron 74 gramos de polipropileno muy pegajoso.

Ensayo comparativo C. Se utilizó la Condición B, pero el Catalizador comparativo Y2 (3 mg) se sustituyó con el catalizador B1; se utilizaron 0,25 ml de solución de diisobutildimetoxisilano, 11 mmol de hidrógeno; y el tiempo de polimerización fue de 72 minutos, y se obtuvieron 65 gramos de polvo de polipropileno. La Tabla 2 resume la polimerización y las propiedades del polímero.

45

Tabla 2

Ej.	Preparación del catalizador				Polimerización					
	Catalizador	Modificador*	Ti	Mg	Cond.	Rendimiento	CFF	Densidad aparente	Sol. xil	Extractos de heptano
Ensayo			% en peso	% en peso		gPP/gcat	g/10 min	g/cc	% en peso	% en peso
1	A1	M1	4,09	20,2	A	2.668	20,0	0,43	4,13	5,74
2	A2	M2	3,63	17,1	A	3.007	19,3	0,41	3,93	7,12
3*	A3	M3	3,63	15,5	A	1.518	9,5	n.d.	3,11	4,13
(A)	X1	(ninguno)	3,98	15,6	A	3.498	10,7	0,43	5,88	4,32
4	B1	M2	n.d.	n.d.	B	7.000	3,7	n.d.	n.d.	14,8
5 n.º	B6~	M3	n.d.	n.d.	B	5.300	1,6	n.d.	n.d.	17,8
6	B4	M4	n.d.	n.d.	B	5.500	2,6	n.d.	n.d.	17,5
7	A1	M1	n.d.	n.d.	B	1.400	<1	n.d.	n.d.	n.d.
8	A1	M1	n.d.	n.d.	B	3.600	9,8	n.d.	n.d.	12,21
(B)	Y1	(ninguno)	n.d.	n.d.	B	24.700	n.d.	n.d.	38,6	49,2
(C)	Y2	M6	n.d.	n.d.	B	18.100	9,4	n.d.	6,4	8,4

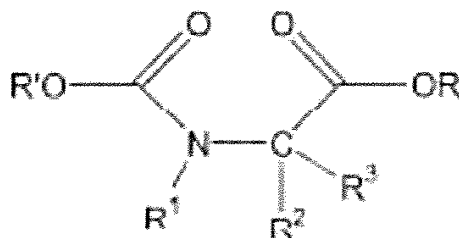
n.º - ejemplo comparativo
 * M1 = etil N-Boc-sarcosina
 M2 = etil N-Boc-pipercolinato
 M3 = éster metílico de N-carbobenziloxi-L-prolina
 M4 = etil N-Boc-glicina
 M6 = Di-n-butil ftalato n.d. = no determinado

5 El "rendimiento" (gramos de polímero producido por gramo de componente de catalizador sólido) se basa en el peso del catalizador sólido utilizado para producir el polímero. "Solubles" se determinan evaporando el disolvente de una alícuota del filtrado para recuperar la cantidad de polímero soluble producido y se notifica como el porcentaje en peso (% sol) de dicho polímero soluble basado en la suma de los pesos del polímero sólido aislado por filtración y del polímero soluble. "Solubles de xileno" ("SX") son solubles que utilizan xilenos en ebullición como disolvente. Los

10 "extraíbles" se determinan midiendo la pérdida en peso de una muestra seca de polímero molido después de extraerse en n-heptano en ebullición durante tres a seis horas y se notifica como el porcentaje en peso (% Ext.) del polímero sólido eliminado por extracción. La densidad aparente (DA) se notifica en unidades de gramos por centímetro cúbico (g/cc). La viscosidad del polímero sólido se midió según la norma ASTM D1238 Condición L (2,16 kg a 230 °C) y se notificó como el caudal de flujo de fusión (CFF) en gramos de polímero por 10 minutos.

REIVINDICACIONES

1. Un componente de catalizador sólido insoluble en hidrocarburos útil en la polimerización de olefinas que contiene magnesio, titanio y halógeno, que contiene además un donante de electrones interno que es un compuesto que contiene sustituyentes donantes de electrones con la estructura:



5

en la que R, R', R¹, R² y R³ son individualmente grupos hidrocarbonados o hidrocarbonados sustituidos que contienen de 1 a 20 átomos de carbono y R¹, R² y R³ pueden ser hidrógeno; y en la que los grupos R¹ y R² y/o los grupos R² y R³ se pueden unir para formar una estructura cíclica, los componentes donantes de electrones internos se incorporan en el componente de catalizador soportado sólido en una cantidad total de 0,001 a 0,6 moles por gramo de átomos de titanio en el compuesto de titanio.

10

2. Un componente de catalizador de la reivindicación 1, en el que R y R' son grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono.

3. Un componente de catalizador de la reivindicación 2, en el que R y R' son grupos alquilo diferentes.

4. Un componente de catalizador de la reivindicación 1, en el que R es un grupo arilalquilo que contiene de 7 a 20 átomos de carbono.

15

5. Un componente de catalizador de la reivindicación 4, en el que R es un grupo bencilo.

6. Un componente de catalizador de la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene un donante de electrones es etil N-t-butoxicarbonil-sarcosina.

7. Un componente de catalizador de la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene un donante de electrones es etil N-t-butoxicarbonil-pipercolinato.

20

8. Un componente de catalizador de la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene un donante de electrones es éster metílico de N-carbobenciloxi-L-prolina.

9. Un procedimiento de polimerización de propileno o una mezcla de propileno y etileno o una alfa-olefina C₄-C₈ que utiliza un sistema catalizador que contiene un componente de catalizador de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

25