

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 415**

51 Int. Cl.:

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2011 PCT/EP2011/063450**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012 WO12017040**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2011 E 11741457 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2601224**

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

30 Prioridad:

10.08.2010 US 401233 P
05.08.2010 EP 10172016

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2018

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Pontaccio 10
20121 Milano , IT

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 691 415 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas

5 La presente invención se relaciona con componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, en particular propileno, que comprenden un soporte a base de dihaluro de Mg sobre el cual se apoyan átomos de Ti y al menos un donador de electrones de una clase específica de diolésteres y otro donador de electrones seleccionado de ésteres de ácidos monocarboxílicos aromáticos sustituidos. La presente invención se refiere además a los catalizadores obtenidos a partir de dichos componentes y a sus usos en procesos para la polimerización de olefinas en particular propileno.

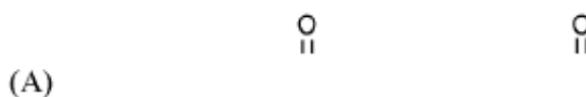
10 Los componentes catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas son ampliamente conocidos en la técnica. Respecto de la polimerización de propileno, la familia catalizadora más conocida pertenece a la categoría Ziegler-Natta y en términos generales comprende un componente catalizador sólido, constituido por dihaluro de magnesio donde se apoyan un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno, utilizado en combinación con un compuesto Al-alquilo. Sin embargo, convencionalmente, cuando se requiere mayor cristalinidad del polímero, también se necesita un donador externo (por ejemplo, un alcoxisilano) para obtener mayor isotacticidad. 15 Una de las clases preferidas de donantes internos está constituida por los ésteres de ácido ftálico, siendo el diisobutilftalato el más usado. Los ftalatos se usan como donantes internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donante externo. Este sistema catalizador es capaz de proporcionar buenos rendimientos en términos de actividad y polímeros de propileno con alta isotacticidad e insolubilidad en xileno dotados con una distribución de peso molecular intermedia.

20 En el intento de producir polímeros de propileno con una distribución del peso molecular más amplia, se han probado varias clases de donadores. US7,388,061 divulga ésteres que pertenecen a la fórmula $R_1-CO-O-CR_3R_4-A-CR_5R_6-O-CO-R_2$ en donde los grupos R_1 y R_2 , que pueden ser idénticos o diferentes, se pueden ser hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, grupos R_3-R_6 , que pueden ser idénticos o diferentes, se pueden seleccionar del grupo que consiste de hidrógeno, halógeno o hidrocarbilo sustituido 25 o no sustituido que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, los grupos R_1-R_6 contienen, opcionalmente, uno o más heteroátomos que reemplazan carbono, átomo de hidrógeno o ambos, dicho heteroátomo se selecciona del grupo que consiste de nitrógeno, oxígeno, azufre, sílice, fósforo y átomo de halógeno, dos o más de los grupos R_3-R_6 se pueden unir para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado; A es un enlace único o un grupo de unión bivalente con una longitud de cadena entre dos radicales libres que son entre 1 y 10 átomos, donde dicho grupo de unión bivalente se selecciona del grupo que consiste de radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos y puede llevar sustituyentes ramificados o lineales C_1-C_{20} ; uno o más átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno en un grupo de unión bivalente mencionado anteriormente y los sustituyentes se pueden reemplazar por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste de nitrógeno, oxígeno, azufre, sílice, fósforo, y átomo de halógeno, y dos o más de dichos sustituyentes en el grupo de unión así como los grupos R_3-R_6 se pueden unir para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado. 35

Los ejemplos informados en el documento parecen mostrar en general, la capacidad de producir polímeros con una distribución de peso molecular amplia, con una actividad de polimerización y estereoespecificidad en el rango de rendimiento muy malo (ver ejemplo 68 y 86) a bueno.

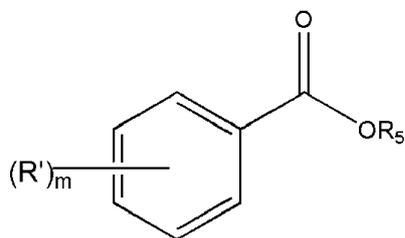
40 Por lo tanto, sería importante encontrar la forma de mejorar la actividad y la estereoespecificidad para esta clase. En CN 101724111 se sugiere el uso de una mezcla de donador interno que comprende un éster dibenzoico (A) de 1,3-diol con un éster de ácido alifático aromático mono o policarboxílico (BII) o un éter. Solo se utiliza dibutilftalato como donador (BII). Como resulta de la Tabla 1 en la aplicación mencionada, la mezcla de donador no muestra un efecto sinérgico en términos de actividad catalítica que resulta ser intermedia entre la actividad más alta del dioléster cuando se utiliza solo (ejemplo comparativo 2) y la del ftalato utilizado por sí solo (ejemplo comparativo 4). Por lo tanto, 45 se necesita un componente catalizador sobre la base de un dioléster de equilibrio mejorado de actividad/estereoespecificidad. Sorprendentemente, se ha descubierto que un catalizador que comprende algunos diolésteres utilizados en mezcla con éster específico de derivados de ácido benzoico, muestra una actividad muy mejorada de equilibrio estereoespecífico.

50 Un componente catalizador para la polimerización de olefinas que comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y al menos dos compuestos donadores de electrones, soportados en un haluro de Mg, uno de los cuales (A) pertenece a diolésteres de la siguiente fórmula (A)



en donde los grupos R_1-R_4 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o los grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, los grupos R iguales o diferentes

entre sí, se seleccionan de grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ que se pueden unir, opcionalmente, para formar un ciclo y n es un número entero entre 0 y 5, el otro compuesto donador de electrones (B) se selecciona de monoésteres aromáticos de la siguiente fórmula (B)



(B)

5 En donde los grupos R' iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ que también se pueden enlazar para formar uno o más ciclos, m es un número entero entre 1 y 5 y R₅ es un grupo alquilo C₁-C₁₅, dichos donadores de electrones A y B están en cantidades tales que la relación molar A/B es menor que 20.

10 Preferentemente, en el donador de electrones de fórmula (A), R₁ y R₄ se seleccionan independientemente de los grupos alquilo C₁-C₁₅, los grupos arilo C₆-C₁₄, los grupos cicloalquilo C₃-C₁₅, y los grupos arilalquilo o alquilarilo C₇-C₁₅. Más preferentemente, R₁ y R₄ se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₁₀ y más preferentemente de grupos alquilo C₁-C₅ en particular metilo.

15 Preferentemente en el donador de electrones de fórmula (A), los grupos R₂-R₃ se seleccionan independientemente de hidrógeno grupos alquilo, C₁-C₁₅, grupos arilo C₆-C₁₄, grupos cicloalquilo C₃-C₁₅ y grupos arilalquilo o alquilarilo C₇-C₁₅. Más preferentemente, R₂ y R₃ se seleccionan de hidrógeno o grupo alquilo C₁-C₁₀ y aún, más preferentemente, de hidrógeno o grupos alquilo C₁-C₅, en particular metilo. En una realización preferida, se prefieren hidrógeno y metilo. En una realización preferida particular, tanto R₂ como R₃ son hidrógeno.

20 Preferentemente en el donador de electrones de fórmula (A), los grupos R se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₁₅, grupos arilo C₆-C₁₄, grupos cicloalquilo C₃-C₁₅ y grupos arilalquilo o alquilarilo C₇-C₁₅. Más preferentemente, R se selecciona de grupos alquilo C₁-C₁₀ y más preferentemente de grupos alquilo C₁-C₅. Entre los particularmente preferidos se encuentran metilo, etilo, n-propilo y n-butilo. El índice n puede variar de 0 a 5 inclusive, preferentemente entre 1 y 3 y más preferentemente es 1. Cuando n es 1, el sustituyente R está preferentemente en posición 4 del anillo de benzoato.

25 Además, en el donador de electrones de fórmula (A), las estructuras preferidas son aquellas en donde R₁ y R₄ son, simultáneamente, metilo, R₂ y R₃ son hidrógeno y n es 1 y los grupos R, que están en posición 4 del anillo de benceno son metilo, etilo, n-propilo, o n-butilo.

Preferentemente en el donador de electrones de fórmula (B), R' se selecciona de grupos alquilo C₁-C₁₅, grupos arilo C₆-C₁₄, grupos cicloalquilo C₃-C₁₅ y grupos arilalquilo o alquilarilo C₇-C₁₅. Más preferentemente, R' se selecciona de grupos alquilo C₁-C₁₀ y más preferentemente de grupos alquilo C₁-C₅ lineales.

30 Preferentemente, m puede variar de 1 a 5 inclusive, más preferentemente entre 1 y 3 e incluso, más preferentemente es 1. Cuando m es 1, el sustituyente R' está preferentemente en posición 4 del anillo de benzoato.

Preferentemente, R₅ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₁₀ y más preferentemente de grupos alquilo C₁-C₅ lineales o ramificados.

35 En una realización preferida, el dioléster (A) se selecciona de aquellos en donde R₁ y R₄ son simultáneamente metilo, R₂ y R₃ son hidrógeno, y n es 1 y los grupos R, que están en posición 4 del anillo de benceno, son alquilo C₁-C₅ lineales y el donador de electrones (B) se selecciona de aquellos en donde m es 1 y R' y R₅ se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₅ lineales.

La relación molar A/B es preferentemente menor que 15 y más preferentemente menor que 10. En una realización especialmente preferida, la relación molar A/B oscila entre 0,1 y 7 y más preferentemente entre 0,5 y 5.

40 La cantidad de átomos de Ti en el componente catalizador oscila, preferentemente, entre un 2 y un 10% en peso, más preferentemente entre un 3% y un 8% y especialmente, entre un 3,5% y un 7% respecto del peso total del componente catalizador sólido.

45 Los ejemplos no limitantes de estructuras (A) son los siguientes: Dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-etil-2-metil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-metil-2-i-propil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2,2-diisopropil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-i-pentil-2-i-propil-1,3-propandiol, dibenzoato de 1,3-propandiol, dibenzoato de 2-metil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-etil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-n-propil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-i-propil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-n-butil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-i-butil-1,3-propandiol,

dibenzoato de 2-t-butil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-n-pentil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-i-pentil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-ciclopentil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-ciclohexil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-fenil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-naftil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2-alil-1,3-propandiol, dibenzoato de 2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-propil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-i-propil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-butyl-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-i-butyl-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-t-butil-2,4-pentanodiol, 3-n-pentil-2,4-pentanodiol, dibenzoato, dibenzoato de 3-i-pentil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-ciclopentil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-ciclohexil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-fenil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-(2-naftil)-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-alil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-etil-3-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-metil-3-i-propil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3,3-diisopropil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-i-pentil-2-i-propil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4,6-nonanodiol, dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 5,7-undecanodiol, dibenzoato de 2,8-dimetil-4,6-nonanodiol, dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-hetanodiol, dibenzoato de 6,8-tridecanodiol, dibenzoato de 2,10-dimetil-5,7-undecanodiol, dibenzoato de 1,3-diciclopentil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 1,3-diciclohexil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 1,3-bis(2-naftil)-1,3-propanodiol, dibenzoato de 2,4-hexanodiol, dibenzoato de 2,4-heptanodiol, dibenzoato de 2-metil-3,5-hexanodiol, dibenzoato de 2,4-octanodiol, dibenzoato de 2-metil-4,6-heptanodiol, dibenzoato de 2,2-dimetil-3,5-hexanodiol, dibenzoato de 2-metil-5,7-octanodiol, dibenzoato de 2,4-nonanodiol, dibenzoato de 1-ciclopentil-1,3-butanodiol, dibenzoato de 1-ciclohexil-1,3-butanodiol, dibenzoato de 1-fenil-1,3-butanodiol, dibenzoato de 1-(2-naftil)-1,3-butanodiol, dibenzoato de 2,4-pentanodiol-bis(4-metilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(3-metilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-etilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-i-propilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-butylbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-t-butylbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-fenilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(3,4-dimetilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(2,4,6-trimetilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(2,6-dimetilbenzoato), 2,4-pentanodiol-di-(2-naftoato), 3-metil-2,4-pentanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 3-i-pentil-2,4-pentanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodiol-bis(4-etilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiol-bis(4-etilbenzoato), 1,3-bis(4-clorofenil)-1,3-propanodiol-bis(4-etilbenzoato), 1-(2,3,4,5,6-pentafluorofenil)-1,3-butanodiol-bis(4-etilbenzoato), 1,1-difluoro-4-fenil-2,4-butandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetil-2,4-hexandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-(2-furil)-2,4-butandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-fenil-2,4-butandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-(2-tienil)-2,4-butandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-(4-clorofenil)-2,4-butandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-(2-naftil)-2,4-butandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 3-cloro-2,4-pentandiol-bis(4-n-propilbenzoato).

Los compuestos que recaen en la fórmula (A) se pueden preparar de conformidad con vías químicas generalmente disponibles como aquellas descritas en US7,388,061.

Los ejemplos no limitantes de las estructuras (B) son los siguientes: 3-metilbenzoato de etilo, 4-metilbenzoato de etilo, 4-etilbenzoato de etilo, 4-n-propilbenzoato de etilo, 4-i-propilbenzoato de etilo, 4-n-butylbenzoato de etilo, 4-i-butylbenzoato de etilo, 4-t-butylbenzoato de etilo, 4-n-pentilbenzoato de etilo, 3,4-dimetilbenzoato de etilo, 2,4,6-trimetilbenzoato de etilo, 2,6-dimetilbenzoato de etilo, 4-fenilbenzoato de etilo, 4-benzoilbenzoato de etilo, 2-naftoato de etilo.

Otros ejemplos de estructura (B) pueden ser compuestos análogos de aquellos enumerados anteriormente, pero ésteres e metilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, n-pentilo, y 2-etilhexilo.

Se ha descubierto, muy sorprendentemente, que en los componentes catalizadores de la invención el compuesto donador de electrones (B) interactúa en forma sinérgica con otros componentes, lo que genera una mejora en los rendimientos del catalizador respecto del catalizador que contiene únicamente compuesto donador de electrones (A) o (B).

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

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

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

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

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

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

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

40 Como se mencionó, en cualquiera de estos métodos de preparación, los compuestos donantes de electrones deseados pueden agregarse como tales o, de forma alternativa, (A) y/o (B) pueden obtenerse in situ utilizando un precursor apropiado capaz de transformarse en el compuesto donante de electrones deseado mediante, por ejemplo, reacciones químicas conocidas tales como eterificación, alquilación, esterificación, transesterificación, etc.

45 Independientemente del método de preparación utilizado, la cantidad final de los dos o más compuestos donadores de electrones es tal que la relación molar respecto de $MgCl_2$ oscila entre 0,01 y 1, preferentemente entre 0,05 y 0,5.

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

50 En particular, un objeto de la presente invención es un catalizador para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido poniendo en contacto:

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

(ii) un compuesto de alquilaluminio.

55 El compuesto de alquilo-Al (ii) se elige preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible

usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, tales como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$, posiblemente en mezcla con trialquilaluminios anteriormente mencionados.

Compuestos donantes de electrones externos adecuados incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas.

- 5 Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es aquella de compuestos de sílice de fórmula $(R_6)_a(R_7)_bSi(OR_8)_c$, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 4 y la suma de $(a+b+c)$ es 4; R_6 , R_7 , y R_8 , son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con entre 1 y 18 átomos de carbono que contienen, opcionalmente, heteroátomos. Son particularmente preferidos los compuestos de silicio en los que a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R_6 y R_7 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos y R_8 es un grupo alquilo C_1-C_{10} , en particular, metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donante de C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano (donante de D), (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)texildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano. Además, se prefieren los compuestos de silicio donde a es 0, c es 3, R_7 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos y R_8 es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

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

- 20 Por lo tanto, otro de los objetos de la presente invención es un proceso para la (co)polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, en presencia de un catalizador, que comprende el producto de la reacción entre:

(i) el componente catalizador sólido de la invención;

(ii) un compuesto de alquilaluminio y,

- 25 (iii) opcionalmente un compuesto donador de electrones (donador externo).

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

- 30 La polimerización se realiza generalmente a una temperatura entre 20 y 120°C, preferentemente entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se produce en fase gaseosa la presión operativa oscila generalmente entre 0,5 y 5 MPa, preferentemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización a granel, la presión de trabajo es en general de entre 1 y 8 MPa, preferiblemente de entre 1,5 y 5 MPa.

- 35 Los siguientes Ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la invención sin limitarla.

Caracterizaciones

Determinación de X.I.

- 40 Se colocaron 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo equipado con un enfriador y un condensador de reflujo y esto se mantuvo en nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó hasta 135°C y se mantuvo en agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar hasta 25°C en agitación continua y luego se filtró el polímero insoluble. A continuación, el filtrado se evaporó en una corriente de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales y luego, por diferencia, el X.I. %.

Determinación de donadores.

- 45 El contenido de los donadores de electrones A y B se ha producido mediante cromatografía de gas.

EJEMPLOS

Procedimiento para la preparación de los aductos esféricos A y B

- 50 Se preparó una cantidad inicial de $MgCl_2 \cdot 2.8C_2H_5OH$ microesferoide de conformidad con el método que se describe en el Ejemplo 2 de WO98/44009, pero operando a una escala mayor. Este aducto se denomina aducto A. El aducto sólido A se sometió posteriormente a una desalcoholación térmica a temperaturas crecientes de 30 a 130°C y

ES 2 691 415 T3

operando en flujo de nitrógeno hasta alcanzar un contenido de alcohol de 2,1 moles por mol de $MgCl_2$. Este aducto parcialmente desalcoholado se denomina aducto B.

Ejemplos 12 y ejemplo comparativo 1 - preparación del componente catalizador sólido

5 En un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro, se introdujeron 250 ml de $TiCl_4$ a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de enfriarse a $0^\circ C$, durante la agitación, se agregaron 10,0 g de aducto A (preparado como se indicó anteriormente) en el matraz. La temperatura se elevó a $40^\circ C$. Al alcanzar los $40^\circ C$, se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se captó manteniendo la temperatura a $40^\circ C$. Después de removido el sobrenadante, se agregó $TiCl_4$ fresco adicional para volver a alcanzar el volumen líquido inicial. Posteriormente, el donador interno se colocó como se enumera en la Tabla 1, y la mezcla se calentó a $80^\circ C$ y mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. Se aplicaron otras dos etapas de titanación; la tercera titanación se produjo durante 30 minutos a $100^\circ C$ y la cuarta durante 30 minutos a $120^\circ C$.

15 Después de remover el líquido sobrenadante de la cuarta etapa de titanación, el sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 ml) en gradiente de temperatura a $60^\circ C$ y una vez (100 ml) a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó al vacío, se analizó y utilizó en la polimerización de propileno.

Los donadores cargados en la preparación, las composiciones catalizadoras y los rendimientos correspondientes se describen en la Tabla 1.

Ejemplos 13 y ejemplo comparativo 2 - Preparación del componente catalizador sólido

20 En estos ejemplos, la preparación como se describió para los Ejemplos 1 y 2 y el Ejemplo comparativo 1 se repitió, con la diferencia de que ahora la primera titanación incluyó un isoterma durante 1 hora a $40^\circ C$. También ahora, los donadores se cargaron en la segunda etapa de titanación.

Los donadores cargados en titanación, las composiciones catalizadoras y los rendimientos se describen en la Tabla 1.

25 Ejemplos 4-7 y ejemplo comparativo 3 - Preparación del componente catalizador sólido

En un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro, se introdujeron 250 ml de $TiCl_4$ a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de enfriarse a $0^\circ C$, durante la agitación, se agregaron en el matraz, en forma secuencial, los donadores internos enumerados en la Tabla 1 y 10,0 g de aducto B (preparado como se indicó anteriormente). La temperatura se aumentó hasta $100^\circ C$ y se mantuvo durante 2 horas. A partir de entonces, se detuvo la agitación, se dejó que el producto sólido sedimente y el líquido sobrenadante se captó manteniendo la temperatura a $100^\circ C$. Después se eliminó el sobrenadante, se añadió $TiCl_4$ fresco adicional para alcanzar el volumen de líquido inicial de nuevo. La mezcla se calentó entonces a $120^\circ C$ y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón.

35 Posteriormente, el sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 ml) en un gradiente de temperatura descendente hasta $60^\circ C$ y una vez (100 ml) a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó al vacío, se analizó y utilizó en la polimerización de propileno.

Los donadores cargados en la preparación, las composiciones catalizadoras y los rendimientos correspondientes se describen en la Tabla 1.

40 Ejemplos 8-14 - Preparación del componente catalizador sólido

El método de preparación descrito para los Ejemplos 4 a 7 y el Ejemplo comparativo 3 se repitió, con la diferencia de que en esta ocasión el donador se cargó a $40^\circ C$ en la primera titanación y que se aplicaron las 3 etapas de titanación, todas a $120^\circ C$. El isoterma en la primera titanación se mantuvo durante 2 horas, mientras que el isoterma de la segunda titanación y de la tercera titanación se mantuvieron durante 1 hora cada uno.

45 Los donadores cargados en la preparación, las composiciones catalizadoras y los rendimientos correspondientes se describen en la Tabla 1.

Ejemplos 15 y 16 y ejemplo comparativo 4 - preparación del componente catalizador sólido

50 Se utilizó el método de preparación descrito para los Ejemplos 4 a 7 y el Ejemplo comparativo 3, en esta ocasión alimentando los donadores como se enumera en la Tabla 1. Las composiciones catalizadoras y los rendimientos también se describen en la Tabla 1.

Procedimiento general para la polimerización de propileno

Un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación de catalizadores, líneas de alimentación de monómeros y camisa termostática, se purgó con una corriente de nitrógeno a 70°C durante una hora. Posteriormente, a 30°C en flujo de propileno, se cargaron en secuencia con 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt₃, 0,076 g de (donador D) de dicitlopentildimetoxisilano y 0,006±0,010 g del componente catalizador sólido. El autoclave se cerró; posteriormente se agregaron 2,0 NL de hidrógeno. Luego, en agitación, se introdujeron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó a 70°C en cinco minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante dos horas. Al finalizar la polimerización, se eliminó el propileno sin reaccionar; el polímero se recuperó y se secó a 70°C al vacío durante tres horas. A continuación, el polímero se pesó y se fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de la fracción de xileno insoluble (X.I.).

Tabla 1.

Cargados en síntesis						Composición del catalizador			Rendimiento	
Donador A			Donador B		EB	A/B	Donador A/EB	A + B + EB/Ti	Millaje	XI
	Tipo	Mg/A	Tipo	Mg/B	Mg/EB	molar	molar	molar	kg/g	%p
1	PD4PB	8	4PEB	-	-	13,4	-	0,37	52	96,5
2	PD4PB	16	4PEB	16	-	1,3	-	0,60	67	97,7
C1	PD4PB	16	4PEB	-	16	30	0,4	0,50	51	95,7
3	PD4PB	16	4PEB	16	-	1,2	-	0,39	74	96,1
C2	PD4PB	16	4PEB	-	16	24	0,3	0,40	44	93,7
4	PD4PB	8	4PEB	-	-	3,7	-	0,45	67	98,2
5	PD4PB	12	4PEB	24	-	1,4	-	0,65	65	97,9
6	PD4PB	16	4PEB	16	-	0,9	-	0,44	71	97,7
7	PD4PB	24	4PEB	12	-	0,4	-	0,40	58	96,5
C3	-	-	4PEB	8	-	-	-	0,49	40	94,6
8	PD3MB	8	3MEB	-	-	2,7	-	0,57	88	98,2
9	PD4MB	8	4MEB	-	-	1,7	-	0,46	96	98,2
10	PD4EB	8	4EEB	-	-	2,7	-	0,40	115	98,5
11	PD4BB	8	4BEB	-	-	2,0	-	0,35	127	98,2
12	PD4FB	8	4FEB	-	-	1,1	-	0,56	58	96,9
13	PD34MB	8	34MEB	-	-	2,3	-	0,51	90	98,0
14	PD2NB	8	E2N	-	-	1,2	-	0,67	69	96,5
C4	2P2PDB	6	-	-	-	-	4,4	0,65	14	94,0
15	2P2PDB	16	4PEB	16	-	3,1	4,8	0,67	31	97,4
16	PDDDB	16	4PEB	16	-	1,9	3,0	0,454	55	97,5

PDDDB = dibenzoato de 2,4-pentanodiol
 PD3MB = 2,4-pentanodiol-bis(3-metilbenzoato)
 PD4MB = 2,4-pentanodiol-bis(4-metilbenzoato)
 PD4EB = 2,4-pentanodiol-bis(4-etilbenzoato)
 PD4PB = 2,4-pentanodiol-bis(4-n-propilbenzoato)
 PD4BB = 2,4-pentanodiol-bis(4-n-butilbenzoato)
 PD4FB = 2,4-pentanodiol-bis(4-fenilbenzoato)
 PD34MB = 2,4-pentanodiol-bis(3,4-dimetilbenzoato)
 PD2NB = 2,4-pentanodiol-di-2-naftoato

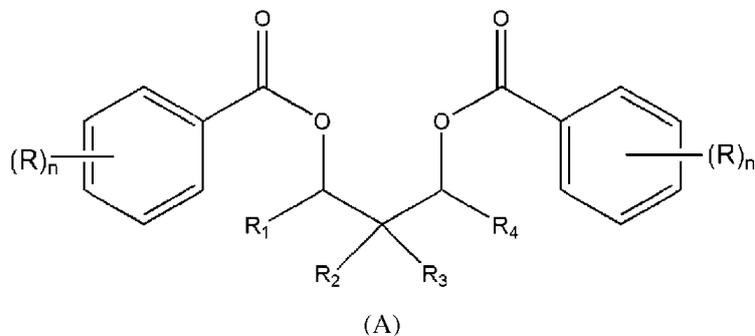
ES 2 691 415 T3

	2P2PDB = dibenzoato de 2-i-pentil-2-i-propil-1,3-propanodiol
	EB = benzoato de etilo
	3MEB = 3-metilbenzoato de etilo
5	4MEB = 4-metilbenzoato de etilo
	4EEB = 4-etilbenzoato de etilo
	4PEB = 4-n-propilbenzoato de etilo
	4BEB = 4-n-butilbenzoato de etilo
	4FEB = 4-fenilbenzoato de etilo
10	34MEB = 3,4-dimetilbenzoato de etilo
	E2N = 2-naftoato de etilo

REIVINDICACIONES

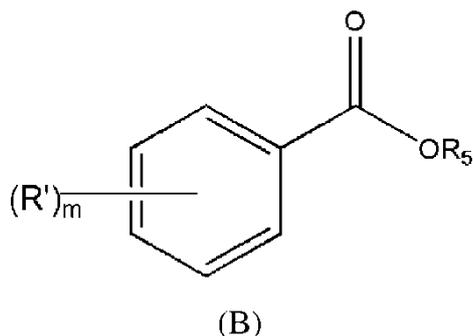
1. Un componente catalizador para la polimerización de olefinas que comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y al menos dos compuestos donadores de electrones, soportados en un haluro de Mg, uno de los cuales (A) pertenece a diésteres de la siguiente fórmula (A)

5



10 en donde los grupos R_1 - R_4 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o los grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, los grupos R iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} que se pueden unir, opcionalmente, para formar un ciclo y n es un número entero entre 0 y 5, el otro compuesto donador de electrones (B) se selecciona de monoésteres aromáticos de la siguiente fórmula (B)

15



20 En donde los grupos R' iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} que también se pueden enlazar para formar uno o más ciclos, m es un número entero entre 1 y 5 y R_5 es un grupo alquilo C_1 - C_{15} , dichos donadores de electrones A y B están en cantidades tales que la relación molar A/B es menor que 20.

25 2. El componente catalizador de la reivindicación 1 en donde, en el donador de electrones de fórmula (A), R_1 y R_4 se seleccionan independientemente de los grupos alquilo C_1 - C_{15} , los grupos arilo C_6 - C_{14} , los grupos cicloalquilo C_3 - C_{15} , y los grupos arilalquilo o alquilarilo C_7 - C_{15} .

3. El componente catalizador de la reivindicación 2, donde R_1 y R_4 se seleccionan de grupos alquilo C_1 - C_{10} .

30 4. El componente catalizador de la reivindicación 1 en donde, en el donador de electrones de fórmula (A), los grupos R_2 - R_3 se seleccionan de hidrógeno o grupos alquilo C_1 - C_{10} .

5. El componente catalizador de la reivindicación 4, donde ambos R_2 y R_3 son hidrógeno.

35 6. El componente catalizador de la reivindicación 1 en donde los grupos R se seleccionan de grupos alquilo C_1 - C_{15} , grupos arilo C_6 - C_{14} , grupos cicloalquilo C_3 - C_{15} y grupos arilalquilo o alquilarilo C_7 - C_{15} .

7. El componente catalizador de la reivindicación 6, donde R se selecciona de grupos alquilo C_1 - C_5 .

8. El componente catalizador de la reivindicación 1 en donde n oscila entre 1 y 3.

40 9. El componente catalizador de la reivindicación 8 en donde n es 1 y el sustituyente R está en posición 4 del anillo de benzoato.

ES 2 691 415 T3

10. El componente catalizador de la reivindicación 1, en donde R' se selecciona de grupos alquilo C₁-C₁₅, grupos arilo C₆-C₁₄, grupos cicloalquilo C₃-C₁₅, y grupos arialquilo o alquilarilo C₇-C₁₅.
- 5 11. El componente catalizador de la reivindicación 10 en donde m oscila entre 1 y 3 y tanto R' como R₅ se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₅ lineales.
12. El componente catalizador de la reivindicación 1 en donde la relación molar A/B es menor que 15.
- 10 13. El componente catalizador sólido de la reivindicación 12, donde la relación molar A/B oscila entre 0,1 y 7.
14. Un catalizador para la (co)polimerización de olefinas CH₂=CHR, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido poniendo en contacto:
(i) el componente catalizador sólido de conformidad con las reivindicaciones anteriores y
15 (ii) un compuesto de alquilaluminio.
15. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia del catalizador de acuerdo con la reivindicación 14.