

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 176**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2011 PCT/EP2011/059267**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11160936**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2011 E 11723083 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2585499**

54 Título: **Sistema catalizador para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

29.06.2010 US 398654 P
24.06.2010 EP 10167165

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FUSHIMI, MASAKI;
GUIDOTTI, SIMONA;
KRISTEN, MARC OLIVER;
MIGNOGNA, ALESSANDRO;
MORINI, GIAMPIERO y
PATER, JOCHEM T. M.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 717 176 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

Sistema catalizador para la polimerización de olefinas.

La presente invención se refiere a un sistema catalizador capaz de mostrar, en la polimerización de propileno, alta actividad, estereoespecificidad y mayor respuesta al hidrógeno.

- 5 Los sistemas catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas son ampliamente conocidos en la técnica. El tipo más común de sistema catalizador pertenece a la familia Ziegler-Natta y 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, normalmente un alcoxisilano, para obtener mayor isotacticidad. En realidad, cuando un donador externo está ausente, el índice isotáctico del polímero resultante no es lo suficientemente alto, incluso si se usa un 1,3-diéter como donador interno.

10 En algunas aplicaciones, en particular en el moldeo por inyección de pared delgada (TWIM), es necesario usar polímeros con una fluidez relativamente alta, es decir, con un peso molecular relativamente bajo par atener moldeos de alta calidad.

Los polímeros de bajo peso molecular se obtienen comúnmente aumentando el contenido del agente de transferencia de cadena (regulador del peso molecular), en particular hidrógeno, que es comúnmente usado a nivel industrial.

20 En el caso de aplicaciones de TWIM, se requieren tanto una alta cristalinidad como un bajo peso molecular y, por lo tanto, el sistema catalizador debe incorporar también un donador externo. Sin embargo, el uso de los donadores externos más comunes, como el alquilalcoxisilano, conduce a un empeoramiento de la respuesta al hidrógeno, es decir, la capacidad e producir cadenas poliméricas cada vez más cortas con respecto a la creciente concentración de hidrógeno.

25 Esto significa que es necesario aumentar el contenido de hidrógeno en la mezcla de la polimerización, aumentando así la presión del sistema de reacción lo cual, a su vez, implicaría el uso de equipos especialmente diseñados para soportar la alta presión y, por lo tanto, más costosos. Una posible solución, en particular para la polimerización en fase líquida, sería hacer funcionar la planta a una temperatura más baja que permita tener una presión reducida, pero esto afecta negativamente la eficiencia del intercambiador de calor y la productividad relativa de la planta. Por lo tanto, sería necesario tener un sistema catalizador que muestre una respuesta al hidrógeno mejorada, es decir, la capacidad de producir polímeros con un peso molecular más bajo en presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno.

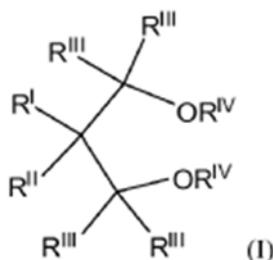
30 Ejemplos de catalizadores que tienen una alta respuesta al hidrógeno son los catalizadores Ziegler-Natta que contienen 1,3-diéteres descritos, por ejemplo, en el documento EP622380. Dichos componentes catalizadores en general son capaces de producir polímeros de propileno con altas velocidades de flujo en estado fundido. Cuando un donador externo del tipo del alquilalcoxisilano se agrega para aumentar su estereoespecificidad, la respuesta al hidrógeno del catalizador disminuye.

35 El solicitante ha encontrado que la selección de un tipo específico de sistema catalizador es capaz de resolver el problema mencionado anteriormente. Por lo tanto, es un objeto de la presente invención un sistema catalizador que comprende el producto obtenido poniendo en contacto (a) un componente catalizador sólido que contiene Mg, Ti, halógeno y al menos un compuesto donador de electrones seleccionado de 1,3-diéteres;

(b) un cocatalizador de alquilaluminio; y

40 (c) un éster de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$ en la cual n es un número entero de 2 a 8 y los grupos R, iguales o diferentes entre sí, son grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$.

Preferiblemente, el componente catalizador sólido comprende Mg, Ti, halógeno y un donador de electrones seleccionado de 1,3-diéteres de fórmula (I):



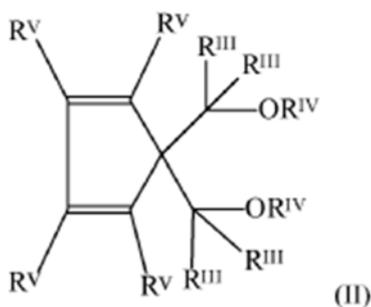
45 donde R^I y R^{II} son iguales o diferentes y son hidrógeno o grupos hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ lineales o ramificados que también pueden formar una o más estructuras cíclicas; los grupos R^{III} , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o

grupos hidrocarburo C₁-C₁₈; los grupos R^{IV}, iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado de R^{III}, excepto que no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos R^I a R^{IV} puede contener heteroátomos seleccionados de halógenos, N, O, S y Si.

5 En el donador de electrones de fórmula (I), preferiblemente, R^{IV} es un radical alquilo de 1-6 átomos de carbono y, más particularmente, un metilo, mientras que los radicales R^{III} son preferiblemente hidrógeno. Además, cuando R^I es metilo, etilo, propilo o isopropilo, R^{II} puede ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, isopentilo, 2-etilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, fenilo o bencilo; cuando R^I es hidrógeno, R^{II} puede ser etilo, butilo, sec-butilo, terc-butilo, 2-etilhexilo, ciclohexiletilo, difenilmetilo, p-clorofenilo, 1-naftilo, 1-decahidronaftilo; R^I y R^{II} pueden ser iguales y pueden ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, neopentilo, fenilo, bencilo, ciclohexilo, ciclopentilo.

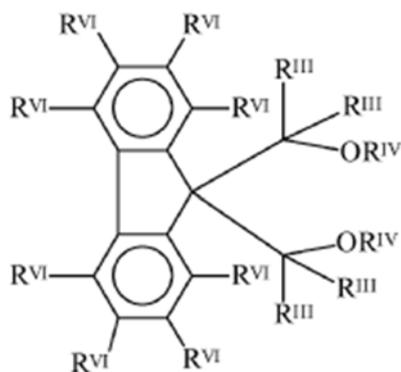
15 Ejemplos específicos de éteres que se pueden usar ventajosamente incluyen: 2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-cumil-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-feniletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano, 2(p-fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, 2(p-terc-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2 1,3-dietoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dietoxipropano, 2,2-di-n-butil-1,3-dietoxipropano, 2,2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-metilciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-feniletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-metilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibencil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dibutoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-iso-propil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano.

30 Además, son particularmente preferidos los 1,3-diéteres de fórmula (II)



35 donde los radicales R^{IV} tienen el mismo significado explicado anteriormente y los radicales R^{III} y R^V, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno; halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados; cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y arilalquilo C₇-C₂₀ y dos o más de los radicales R^V pueden unirse entre sí para formar estructuras cíclicas condensadas, saturadas o insaturadas, opcionalmente sustituidas con radicales R^{VI} seleccionados del grupo que consiste en halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados; cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ y arilalquilo C₇-C₂₀; conteniendo opcionalmente dichos radicales R^V y R^{VI} uno o más heteroátomos como sustitutos de átomos de carbono o hidrógeno, o ambos.

40 Preferiblemente, en los 1,3-diéteres de fórmulas (I) y (II), todos los radicales R^{III} son hidrógeno y todos los radicales R^{IV} son metilo. Además, se prefieren particularmente los 1,3-diéteres de fórmula (II), donde dos o más de los radicales R^V están unidos entre sí para formar una o más estructuras cíclicas condensadas, preferiblemente bencénicas, opcionalmente sustituidas por radicales R^{VI}. Se prefieren especialmente los compuestos de fórmula (III):



(III)

donde los radicales R^{VI}, iguales o diferentes, son hidrógeno; halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados; cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y arilalquilo C₇-C₂₀ que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S, P, Si y halógenos, en particular Cl y F, como sustitutos de átomos de carbono o de hidrógeno, o ambos; los radicales R^{III} y R^{IV} son como se han definido anteriormente para la fórmula (II).

Ejemplos específicos de compuestos comprendidos en las fórmulas (I) y (II) incluyen:

- 1,1-bis(metoximetil)-ciclopentadieno;
- 10 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5 -tetrametilciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafenilciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)-3,4-diciclopentilciclopentadieno;
- 1,1-bis(metoximetil)indeno; 1,1-bis(metoximetil)-2,3-dimetilindeno;
- 15 1,1-bis(metoximetil)-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-3,6-dimetilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4-fenilindeno;
- 20 1,1-bis(metoximetil)-4-fenil-2-metilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-4-ciclohexilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-(3,3,3-trifluoropropil)indeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-trimetiilsililindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-trifluorometilindeno;
- 25 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-metilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclopentilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-isopropilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclohexilindeno;
- 30 1,1-bis(metoximetil)-7-terc-butilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-terc-butil-2-metilindeno;
- 1,1-bis(metoximetil)-7-fenilindeno;

- 1,1-bis(metoximetil)-2-fenilindeno;
 1,1-bis(metoximetil)-1H-benc[e]indeno;
 1,1-bis(metoximetil)-1H-2-metilbenc[e]indeno;
 9,9-bis(metoximetil)fluoreno;
- 5 9,9 -bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrametilfluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-2,3,4,5,6,7-hexafluorfluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-2,3-benzofluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-dibenzofluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diisopropilfluoreno;
- 10 9,9-bis(metoximetil)-1,8-diclorofluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-1,8-difluorfluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno;
 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofluoreno;
- 15 9,9-bis(metoximetil)-4-terc-butilfluoreno.

Además de los 1,3-diéteres descritos anteriormente, el componente catalizador sólido (a) también puede contener donadores de electrones adicionales que pertenecen a éteres, ésteres de ácidos mono o dicarboxílicos aromáticos o alifáticos, cetonas o alcoxiésteres. Entre ellos, se prefieren particularmente los ésteres de ácidos succínicos de acuerdo con la fórmula (I) del documento EP1088009.

- 20 Los donadores adicionales pueden estar presentes en una cantidad tal que la relación molar 1,3-diéter/otro donador varía de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,2 a 8.

Tal como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores de la invención comprenden, además de los donadores de electrones anteriores, Ti, Mg y halógeno. En particular, los componentes catalizadores comprenden un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y los compuestos donantes de electrones mencionados anteriormente soportados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es, preferiblemente, MgCl₂ en forma activa, el cual es ampliamente conocido en la literatura de patentes como soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en 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 TiCl₄ y TiCl₃; además, también pueden usarse Ti-haloalcoholatos de fórmula Ti(OR)_{n-y}X_y, donde n es la valencia de titanio y es un número entre 1 y n-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

La preparación del componente catalizador sólido puede ser llevada a cabo según varios métodos. De acuerdo con uno de estos métodos, el dicloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donadores de electrones se muelen juntos en condiciones en las cuales ocurre la activación del dicloruro de magnesio. El producto obtenido se puede tratar una o más veces con un exceso de TiCl₄ 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 acuerdo 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. El producto obtenido generalmente se lava después con disolventes de hidrocarburo inertes, tales como hexano.

De acuerdo con otro método, el dicloruro de magnesio es preactivado de acuerdo con métodos bien conocidos y luego tratado con un exceso de TiCl₄ a una temperatura de aproximadamente 80 a 135°C en presencia de los compuestos donadores de electrones. El tratamiento con TiCl₄ se repite y el sólido se lava con hexano para eliminar el TiCl₄ sin reaccionar. Un método adicional descrito en el documento WO2005/095472 comprende hacer reaccionar, en presencia de un 1,3-diéter, un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-Cl con un precursor de fórmula

$MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$ en donde n es de 0,1 a 1,9, p es mayor que 0,4 y R es un grupo hidrocarburo C_1-C_{15} . Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en un exceso de $TiCl_4$ a una temperatura de aproximadamente 80 a 120°C.

De acuerdo con un método preferido, el componente catalizador sólido se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_nX_y$, donde n es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y n, preferiblemente $TiCl_4$, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula $MgCl_2pROH$, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente 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 inmiscible 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 de Ti puede ser llevada a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholizado o como tal) en $TiCl_4$ frío (en general a 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ puede ser llevado a cabo una o más veces. Los compuestos donadores de electrones pueden agregarse durante el tratamiento con $TiCl_4$. Pueden agregarse juntos en el mismo tratamiento con $TiCl_4$ o separadamente en dos o más tratamientos.

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

El componente catalizador sólido tiene un tamaño de partícula promedio que oscila entre 5 y 120 μm y más preferiblemente entre 10 y 100 μm

El compuesto Al-alquilo (b) se selecciona preferiblemente de compuestos de trialquilaluminio, como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar mezclas de compuestos de trialquilaluminio con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, tales como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$. El éster (c) es usado como donador de electrones externo y se selecciona preferiblemente de los compuestos en los que R es un alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, preferiblemente etilo o isobutilo.

En los ésteres (c), n es preferiblemente de 2 a 7, más preferiblemente de 4 a 6 y especialmente de 4 a 5.

Ejemplos no limitantes de ésteres (c) son succinato de dietilo, glutarato de dietilo, adipato de dietilo, suberato de dietilo, pimelato de dietilo y los ésteres correspondientes que derivan de la sustitución de etilo con metilo, isobutilo o 2-etilhexilo.

El catalizador de la invención es capaz de polimerizar cualquier tipo de olefinas $CH_2=CHR$ en las que R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_1-C_{10} o mezclas de dichas olefinas. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, es particularmente adecuado para la preparación de polímeros de propileno debido al hecho de que muestra una mayor respuesta al hidrógeno con respecto al alquilalcoxilano más comúnmente utilizado, manteniendo a la vez una alta estereoespecificidad expresada como un porcentaje de insolubilidad en xileno a 25°C generalmente de 97% o mayor. La distribución del peso molecular (expresada como índice de polidispersidad determinado tal como se describe más adelante en la presente) sigue siendo estrecha, generalmente menor que 4 y preferiblemente menor o igual a 3,5. Otra ventaja importante es que la respuesta al hidrógeno y la alta estereoespecificidad son retenidas, mientras que se mantiene un muy buen nivel de actividad de polimerización.

Puede usarse cualquier tipo de proceso de polimerización con los catalizadores de la invención, que son muy versátiles. La polimerización puede llevarse a cabo, por ejemplo, en suspensión usando un diluyente como hidrocarburo inerte líquido o en masa usando un monómero líquido (propileno) como medio de reacción o en solución usando monómeros o hidrocarburos inertes como disolvente para el nuevo polímero. 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.

El proceso de la presente invención es particularmente ventajoso para producir dichos polímeros de propileno isotácticos con alta fluidez en fase líquida porque en este tipo de proceso los problemas de presión relacionados con el uso de mayores cantidades de hidrógeno son más evidentes. Como se mencionó, el proceso en fase líquida puede estar en suspensión, en solución o en masa (monómero líquido). Esta última tecnología es la más preferida y puede usarse en diversos tipos de reactores, como reactores de tanque agitado continuo, reactores de bucle o de tapón-flujo. La polimerización se realiza generalmente a una temperatura entre 20 y 120°C, preferiblemente entre 40 y 85°C. Cuando la polimerización se produce en fase gaseosa la presión operativa oscila generalmente entre 0,5 y 10 MPa,

preferiblemente entre 1 y 5 MPa. En la polimerización en masa, la presión operativa se encuentra generalmente entre 1 y 6 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 4 MPa.

5 El catalizador de la presente invención se puede usar como tal en el proceso de polimerización al introducirlo directamente en el reactor. En la alternativa, el catalizador puede ser prepolimerizado antes de ser introducido en el primer reactor de polimerización. El término prepolimerizado, como se usa en la técnica, significa un catalizador que ha sido sometido a una etapa de polimerización en un grado de conversión bajo. De acuerdo con la presente invención, se considera que un catalizador está prepolimerizado cuando la cantidad del polímero producido es de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1000 g por gramo de componente catalizador sólido.

10 La prepolimerización puede llevarse a cabo con las α -olefinas seleccionadas del mismo grupo de olefinas divulgado anteriormente. En particular, se prefiere especialmente prepolimerizar etileno o mezclas de estos con una o más α -olefinas en una cantidad de hasta 20% en moles. Preferiblemente, la conversión del componente catalizador prepolimerizado es de aproximadamente 0,2 g hasta aproximadamente 500 g por gramo de componente catalizador sólido.

15 La etapa de pre-polimerización puede llevarse a cabo a temperaturas de 0 a 80°C, preferiblemente de 5 a 70°C, en la fase líquida o en fase gaseosa. La etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo en línea, como parte de un proceso de polimerización continuo, o separadamente en un proceso por lotes. Se prefiere particularmente la prepolimerización por lotes del catalizador de la invención con etileno a fin de producir una cantidad de polímero que oscila entre 0,5 y 20 g por gramo de componente catalizador.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la invención sin limitarla.

20 **Caracterización**

Determinación de X.I.

25 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. %.

Velocidad de flujo en estado fundido (MFR)

Determinada de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg)

30 **Índice de polidispersidad (P.I.)**

Determinado a una temperatura de 200°C con el uso de un reómetro de placas paralelas modelo RMS-800, comercializado por RHEOMETRICS (EE.UU.), que funciona a una frecuencia de oscilación que aumenta de 0,1 rad/seg a 100 rad/seg. El valor del índice de polidispersidad se deriva del módulo de cruzamiento mediante la ecuación:

$$P.I. = 10^{5/Gc}$$

35 en la que Gc es el módulo de cruzamiento que se define como el valor (expresado en Pa) en el cual $G' = G''$, en donde G' es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo de pérdida.

Ejemplos

Procedimiento general para la preparación de aductos esféricos

40 Se preparó una cantidad inicial de $MgCl_2 \cdot 2,8C_2H_5OH$ microesferoidal de acuerdo con el método que se describe en el ej. 2 del documento WO98/44009 pero operando a una escala mayor. El aducto sólido así obtenido se sometió posteriormente a una desalcoholación térmica a temperaturas crecientes de 30 a 130°C y operando en flujo de nitrógeno hasta alcanzar un contenido de alcohol de 2,1 moles por mol de $MgCl_2$.

Procedimiento general A para la preparación del componente catalizador sólido (Ejemplos 1-17, Comp. 1-3)

45 Se introdujeron 250 ml de $TiCl_4$ a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después de enfriarse hasta 0°C, mientras se agitaba, se añadieron secuencialmente en el matraz el donador interno 9,9-bis (metoximetil)fluoreno y 10,0 g del $MgCl_2 \cdot 2 \cdot 1C_2H_5OH$ microesferoidal (preparado como se ha descrito anteriormente).

50 La cantidad de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno se cargó específicamente para tener una relación molar Mg/donador de 6. La temperatura se aumentó hasta 100°C y se mantuvo durante 1 hora. Posteriormente se detuvo la agitación, se dejó que el producto sólido se asentara y el líquido sobrenadante se retiró con sifón manteniendo la temperatura a 100°C.

ES 2 717 176 T3

Después de retirar el sobrenadante, se agregaron 250 ml más de $TiCl_4$ nuevo. La mezcla se calentó entonces a $110^\circ C$ y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. Una vez más se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón manteniendo la temperatura a $110^\circ C$. Se agregó una tercera alícuota de $TiCl_4$ nuevo (250 ml), la mezcla se mantuvo con agitación a $110^\circ C$ durante 30 minutos y luego se retiró el líquido sobrenadante con sifón. 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 finalmente al vacío y se analizó. La cantidad de Ti unido al catalizador resultó en 3,9%p., mientras que la cantidad de donador interno unido resultó en 12%p.

Procedimiento general B para la preparación del componente catalizador sólido (Ejemplos 18-21, Comp. 4)

Se introdujeron 250 ml de $TiCl_4$ a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después de enfriarse hasta $0^\circ C$, mientras se agitaba, se añadieron secuencialmente en el matraz los donadores internos 9,9-bis (metoximetil)fluoreno y 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo y 10,0 g de $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$ microesferoidal (preparado como se ha descrito anteriormente). La cantidad de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno y 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo se cargó específicamente para tener una relación molar Mg/donador total de 8. La temperatura se aumentó hasta $100^\circ C$ y se mantuvo durante 1 hora. Posteriormente se detuvo la agitación, se dejó que el producto sólido se asentara y el líquido sobrenadante se retiró con sifón manteniendo la temperatura a $100^\circ C$. Después de retirar el sobrenadante, se añadieron 250 ml de $TiCl_4$ nuevo. La mezcla se calentó entonces a $110^\circ C$ y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. Una vez más se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón manteniendo la temperatura a $110^\circ C$. Se agregó una tercera alícuota de $TiCl_4$ nuevo (250 ml), la mezcla se mantuvo con agitación a $110^\circ C$ durante 30 minutos y luego se retiró el líquido sobrenadante con sifón. 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 finalmente se secó al vacío y se analizó. La cantidad de Ti unido al catalizador resultó en 3,7%p., mientras que la cantidad de donadores internos unidos resultó en 2,8%p. para 9,9-bis(metoximetil)fluoreno y 8,7%p. para 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo.

Ejemplos 1-21 y ejemplos comparativos 1-4

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 $70^\circ C$ durante una hora. Posteriormente, a $30^\circ C$ en flujo de propileno, se cargaron en secuencia con 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de $AlEt_3$, el éster (c) indicado en la Tabla 1 (relación molar $AlEt_3$ /éster de 20) y 10 mg del componente catalizador sólido indicado en la Tabla 1. El autoclave se cerró y posteriormente se agregó la cantidad de hidrógeno indicada en la Tabla 1. Luego, en agitación, se introdujeron 1,2 Kg de propileno líquido. La temperatura se elevó a $70^\circ C$ 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 $70^\circ C$ al vacío durante tres horas. Luego, el polímero se pesó, analizó y fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de fracción de xileno insoluble (X.I.). Los análisis poliméricos, así como la actividad del catalizador, se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

Ej.	Procedimiento de componente catalizador	Éster	Hz (NL)	Actividad (Kg/g)	XI (%)	MIL g/10'	PI
1	A	DES	2	58,2	98,0	7,1	n.d.
2	A	DEG	2	55,7	97,9	6,9	n.d.
3	A	DEA	2	59,1	98,0	6,8	3,5
4	"	"	5	64,8	98,3	57,1	3,2
5	"	"	15	49,9	97,3	662	n.d.
6	A	DIA	2	66,7	97,9	6,3	3,5
7	"	"	5	79,7	97,5	58,6	3,2
8	"	"	15	69,5	96,8	468	n.d.
9	A	DEP	2	61,5	98,4	7,8	3,3

ES 2 717 176 T3

10	"	"	5	61,1	98,1	63	3,3
11	"	"	15	49,4	97,1	810	n.d.
12	A	DMP	2	58,0	98,2	7,9	3,6
13	"	"	5	53,9	97,8	62,7	3,4
14	"	"	15	45,9	96,8	573	n.d.
15	A	DESB	2	57,4	98,2	6,4	3,0
16	"	"	5	56,5	98,1	52,6	3,5
17	"	"	15	46,4	97,0	540	n.d.
18	B	DEP	5	50,6	97,9	32,2	4,5
19	"	"	15	44,8	96,9	635	n.d.
20	B	DESB	5	51,7	97,7	46,8	n.d.
21	"	"	15	46,7	96,7	620	n.d.
Comp.1	A	DIPS	2	85,0	98,5	1,5	n.d.
Comp.2	A	DEM	2	88,0	96,0	8,5	n.d.
Comp.3	A	C	2	63,8	98,3	4,0	3,5
	"	"	5	60,0	98,2	42,1	3,5
	"	"	15	51,4	97,4	431	n.d.
Comp.4	B	C	5	66,7	98,3	22,2	n.d.
	"	"	15	50,0	97,3	160	n.d.

DES = Succinato de dietilo

DIPS = 2,3-Diisopropilsuccinato de dietilo

DEG = Glutarato de dietilo

5 DEA = Adipato de dietilo

DIA = Adipato de diisobutilo

DEP = Pimelato de dietilo

DMP = Pimelato de dimetilo

DESB = Suberato de dietilo

10 DEM = Malonato de dietilo

C = Ciclohexilmetildimetoxi silano

n.d. = no determinado

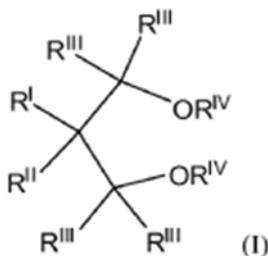
REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalizador que comprende el producto obtenido poniendo en contacto (a) un componente catalizador sólido que contiene Mg, Ti, halógeno y al menos un compuesto donador de electrones seleccionado de 1,3-diéteres;

(b) un cocatalizador de alquilaluminio; y

5 (c) un éster de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$ en la cual n es un número entero de 2 a 8 y los grupos R, iguales o diferentes entre sí, son grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$.

2. El sistema catalizador de la reivindicación 1 en el que, en dicho componente catalizador sólido (a), el donador de electrones se selecciona de 1,3-diéteres de fórmula (I):



10 donde R^I y R^{II} son iguales o diferentes y son hidrógeno o grupos hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ lineales o ramificados, que también pueden formar una o más estructuras cíclicas; los grupos R^{III} , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; los grupos R^{IV} , iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado de R^{III} , excepto que no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos R^I a R^{IV} puede contener heteroátomos seleccionados entre halógenos, N, O, S y Si.

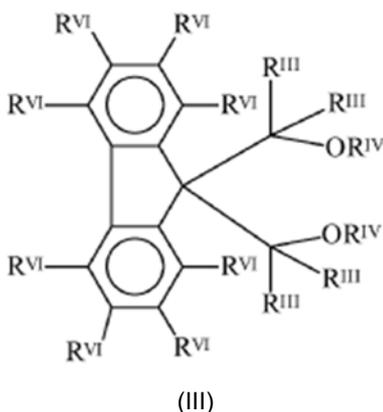
15 3. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el éster (c) se selecciona de los compuestos en los que R es un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado.

4. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 3 en el que R es etilo o isobutilo.

5. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el que, en el éster (c), n es de 4 a 7.

6. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el que, en el éster (c), n es de 4 a 6.

20 7. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el que, en el componente catalizador sólido, (a) el donador de electrones se selecciona de 1,3-diéteres de fórmula (III):



25 donde los radicales R^{III} y R^{IV} tienen el mismo significado definido en la reivindicación 2 y los radicales R^{VI} , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno; halógenos, radicales alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ y arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S, P, Si y halógenos.

30 8. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el componente catalizador sólido (a) comprende adicionalmente donadores de electrones que pertenecen a éteres, ésteres de ácidos mono o dicarboxílicos aromáticos o alifáticos, cetonas o alcoxiésteres.

9. Proceso para la polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia de hidrógeno y de un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1.

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en el que la olefina es propileno.