(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 734 296**

(51) Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2016** **PCT/EP2016/054903**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016** **WO16142377**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2016** **E 16709346 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019** **EP 3268398**

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

(30) Prioridad:

12.03.2015 EP 15158824

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

CHEVALIER, REYNALD;
MIGNOGNA, ALESSANDRO y
MORINI, GIAMPIERO

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 734 296 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.

Campo de la invención

La presente divulgación se refiere a componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, en particular propileno, que comprenden un soporte en base a dihaluro de Mg en el cual están soportados átomos de Ti y un compuesto donador de electrones que contiene un derivado de diléster. La presente divulgación se refiere además a los catalizadores obtenidos a partir de dichos componentes y a su uso en procesos para la polimerización de olefinas, en particular propileno.

Antecedentes de la invención

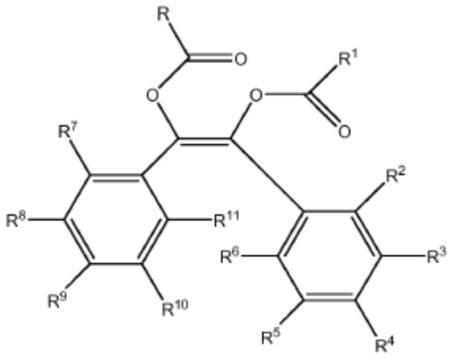
Los componentes catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas se divulgan en la técnica. En cuanto a la polimerización de propileno, se usan catalizadores Ziegler-Natta que, en términos generales, comprenden un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el cual están soportados un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno, usado en combinación con un compuesto de Al-alquilo. Sin embargo, cuando se desea un polímero con una cristalinidad más elevada, también se necesita un donador externo (por ejemplo un alcoxisilano) con el fin de obtener una isotacticidad más elevada. Una de las clases de donadores internos usados a nivel industrial está constituida por los ésteres de ácido ftálico, en particular diisobutilftalato. Los ftalatos se usan como donadores internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donador externo. El sistema catalizador proporciona buen rendimiento en términos de actividad, isotacticidad e insolubilidad en xileno.

Uno de los problemas asociados con el uso de este sistema catalizador es que los ftalatos han suscitado preocupación recientemente debido a los problemas médicos asociados con su uso y algunos compuestos dentro de esta clase se han clasificado como fuente de problemas de salud graves.

Por consiguiente, las actividades de investigación se han dedicado a descubrir clases alternativas de donadores internos para su uso en la preparación de componentes catalizadores para la polimerización de propileno.

Compendio de la invención

Por consiguiente, la presente divulgación proporciona un componente catalizador para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti, halógeno y un donador de electrones de la fórmula (I)



(I)

donde R y R^1 se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1-C_{20}, grupos arilo o alquilarilo C_6-C_{14}, grupos hidrocarburo, que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O; grupos R^2 a R^{11}, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} que pueden fusionarse opcionalmente para formar uno o más ciclos con la condición de que R^6 y R^{11} no puedan unirse para formar un anillo de fenilo.

Descripción detallada de la invención

Estructuras preferidas de la fórmula (I) son aquellas en las cuales los grupos R y R^1 son grupos fenilo. Particularmente preferidos son los grupos fenilo que portan al menos un sustituyente seleccionado de grupos hidrocarburo C_1-C_{15} o halógeno. Entre los grupos hidrocarburo, los sustituyentes preferidos son grupos alquilo C_1-C_{10}, grupos arilo C_6-C_{14}, grupos cicloalquilo C_3-C_{15} y grupos arilalquilo o alquilarilo C_7-C_{15}. Más preferiblemente, pueden ser grupos alquilo C_1-C_{10} e incluso más preferiblemente grupos alquilo C_1-C_5 lineales. Los sustituyentes de hidrocarburo se ubican preferiblemente en la posición 4.

Los halógenos también son sustituyentes preferidos y entre ellos Cl, Br y F son los halógenos preferidos, siendo Cl el más preferido. Las posiciones preferidas son meta y/o para. Asimismo, otras posiciones además de meta y/o para podrían sustituirse por halógenos y/o grupos hidrocarburo.

En una realización preferida, todos los grupos R^2 a R^{11} son hidrógeno.

En otra realización preferida, uno o más de los grupos R^2 a R^{11} se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1-C_{15} que pueden fusionarse opcionalmente para formar uno o más ciclos.

Preferiblemente, la cantidad final de compuesto donador de electrones en el componente catalizador sólido varía de 1 a 25% en peso, preferiblemente en el rango de 3 a 20% en peso.

Ejemplos de estructuras de fórmula (I) son los siguientes: bis(2,2-dimetilpropanoato) de 1,2-difenileteno-1,2-diilo, bis(4-butilbenzoato) de 1,2-difenileteno-1,2-diilo, bis(4-clorobenzoato) de 1,2-difenileteno-1,2-diilo, bis(4-etilbenzoato) de 1,2-difenileteno-1,2-diilo, bis(4-metilbenzoato) de 1,2-difenileteno-1,2-diilo, bis(4-propilbenzoato) de 1,2-difenileteno-1,2-diilo, bis(furan-2-carboxilato) de 1,2-difenileteno-1,2-diilo, bis(tiofeno-2-carboxilato) de 1,2-difenileteno-1,2-diilo, diacetato de 1,2-difenileteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1,2-difenileteno-1,2-diilo, bis(2,2-dimetilpropanoato) de 1,2-di-p-tolileteno-1,2-diilo, bis(4-butilbenzoato) de 1,2-di-p-tolileteno-1,2-diilo, bis(4-clorobenzoato) de 1,2-di-p-tolileteno-1,2-diilo, bis(4-etilbenzoato) de 1,2-di-p-tolileteno-1,2-diilo, bis(4-metilbenzoato) de 1,2-di-p-tolileteno-1,2-diilo, bis(4-propilbenzoato) de 1,2-di-p-tolileteno-1,2-diilo, bis(furan-2-carboxilato) de 1,2-di-p-tolileteno-1,2-diilo, bis(tiofeno-2-carboxilato) de 1,2-di-p-tolileteno-1,2-diilo, diacetato de 1,2-di-p-tolileteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1,2-di-p-tolileteno-1,2-diilo, bis(2,2-dimetilpropanoato) de 1,2-bis(4-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-butilbenzoato) de 1,2-bis(4-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-clorobenzoato) de 1,2-bis(4-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-etilbenzoato) de 1,2-bis(4-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-metilbenzoato) de 1,2-bis(4-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-propilbenzoato) de 1,2-bis(4-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(furan-2-carboxilato) de 1,2-bis(4-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(tiofeno-2-carboxilato) de 1,2-bis(4-clorofenil)eteno-1,2-diilo, diacetato de 1,2-bis(4-clorofenil)eteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1,2-bis(4-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(2,2-dimetilpropanoato) de 1,2-di-o-tolileteno-1,2-diilo, bis(4-butilbenzoato) de 1,2-di-o-tolileteno-1,2-diilo, bis(4-clorobenzoato) de 1,2-di-o-tolileteno-1,2-diilo, bis(4-etilbenzoato) de 1,2-di-o-tolileteno-1,2-diilo, bis(4-metilbenzoato) de 1,2-di-o-tolileteno-1,2-diilo, bis(4-propilbenzoato) de 1,2-di-o-tolileteno-1,2-diilo, bis(furan-2-carboxilato) de 1,2-di-o-tolileteno-1,2-diilo, bis(tiofeno-2-carboxilato) de 1,2-di-o-tolileteno-1,2-diilo, diacetato de 1,2-di-o-tolileteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1,2-di-o-tolileteno-1,2-diilo, bis(2,2-dimetilpropanoato) de 1,2-bis(2-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-butilbenzoato) de 1,2-bis(2-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-clorobenzoato) de 1,2-bis(2-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-etilbenzoato) de 1,2-bis(2-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-metilbenzoato) de 1,2-bis(2-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-propilbenzoato) de 1,2-bis(2-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(furan-2-carboxilato) de 1,2-bis(2-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(tiofeno-2-carboxilato) de 1,2-bis(2-clorofenil)eteno-1,2-diilo, diacetato de 1,2-bis(2-clorofenil)eteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1,2-bis(2-clorofenil)eteno-1,2-diilo, bis(2,2-dimetilpropanoato) de 1,2-bis(2,6-dimetilfenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-butilbenzoato) de 1,2-bis(2,6-dimetilfenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-clorobenzoato) de 1,2-bis(2,6-dimetilfenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-etilbenzoato) de 1,2-bis(2,6-dimetilfenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-metilbenzoato) de 1,2-bis(2,6-dimetilfenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-propilbenzoato) de 1,2-bis(2,6-dimetilfenil)eteno-1,2-diilo, bis(furan-2-carboxilato) de 1,2-bis(2,6-dimetilfenil)eteno-1,2-diilo, bis(tiofeno-2-carboxilato) de 1,2-bis(2,6-dimetilfenil)eteno-1,2-diilo, diacetato de 1,2-bis(2,6-dimetilfenil)eteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1,2-bis(2,6-dimetilfenil)eteno-1,2-diilo, bis(2,2-dimetilpropanoato) de 1,2-dimesitileteno-1,2-diilo, bis(4-butilbenzoato) de 1,2-dimesitileteno-1,2-diilo, bis(4-clorobenzoato) de 1,2-dimesitileteno-1,2-diilo, bis(4-etilbenzoato) de 1,2-dimesitileteno-1,2-diilo, bis(4-metilbenzoato) de 1,2-dimesitileteno-1,2-diilo, bis(4-propilbenzoato) de 1,2-dimesitileteno-1,2-diilo, bis(furan-2-carboxilato) de 1,2-dimesitileteno-1,2-diilo, bis(tiofeno-2-carboxilato) de 1,2-dimesitileteno-1,2-diilo, diacetato de 1,2-dimesitileteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1,2-dimesitileteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1,2-bis(4-fluorofenil)eteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1,2-di(naftalen-1-il)eteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1,2-di(naftalen-2-il)eteno-1,2-diilo, bis(1-naftoato) de 1,2-difenileteno-1,2-diilo, bis(2-naftoato) de 1,2-difenileteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1-(2,6-dimetilfenil)-2-fenileteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1-(2-clorofenil)-2-fenileteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1-mesitil-2-fenileteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1-fenil-2-(o-tolil)eteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1-fenil-2-(p-tolil)eteno-1,2-diilo, bis(2,2-dimetilpropanoato) de 1,2-bis(4-(terc-butil)fenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-butilbenzoato) de 1,2-bis(4-(terc-butil)fenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-clorobenzoato) de 1,2-bis(4-(terc-butil)fenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-etilbenzoato) de 1,2-bis(4-(terc-butil)fenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-metilbenzoato) de 1,2-bis(4-(terc-butil)fenil)eteno-1,2-diilo, bis(4-propilbenzoato) de 1,2-bis(4-(terc-butil)fenil)eteno-1,2-diilo, bis(furan-2-carboxilato) de 1,2-bis(4-(terc-butil)fenil)eteno-1,2-diilo, bis(tiofeno-2-carboxilato) de 1,2-bis(4-(terc-butil)fenil)eteno-1,2-diilo, diacetato de 1,2-bis(4-(terc-butil)fenil)eteno-1,2-diilo, dibenzoato de 1,2-bis(4-(terc-butil)fenil)eteno-1,2-diilo.

Los compuestos abarcados por la fórmula (I) pueden prepararse al hacer reaccionar 1,2-diarilcetona con magnesio metálico y luego con un cloruro de acilo apropiado.

En el componente catalizador sólido de la presente divulgación la cantidad de átomos de Ti en el componente catalizador sólido es preferiblemente mayor que 2,5%p. más preferiblemente mayor que 3,0% con respecto al peso total de dicho componente catalizador.

Tal como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores de la presente divulgación 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 donadores de electrones mencionados anteriormente apoyados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferiblemente $MgCl_2$ en forma activa que como bien se sabe gracias a la literatura de patentes, constituye un

soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras que describieron el uso de estos compuestos en los catalizadores 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 usados en el componente catalizador de la presente divulgación son $TiCl_4$ y $TiCl_3$; además, también pueden ser usados Ti-haloalcoholatos de fórmula $Ti(OR)_{m-y}X_y$, donde m es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y m-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

La preparación del componente catalizador sólido puede ser llevada a cabo de acuerdo con varios métodos. Un método comprende la reacción entre alcoholatos o cloroalcoholatos de magnesio (en particular cloroalcoholatos preparados de acuerdo con el documento 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 acuerdo con un método preferido, el componente catalizador sólido puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_{m-y}X_y$, donde m es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y m, preferiblemente $TiCl_4$, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula $MgCl_2$•pROH, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente de 2 a 3,5, y R es un radical hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono. El aducto puede prepararse adecuadamente en forma esférica mediante el mezclado de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, operando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Entonces, la emulsión se inactiva rápidamente, lo que causa 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 térmica (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 llevarse a cabo una o más veces. El compuesto donador de electrones se agrega preferiblemente durante el tratamiento con $TiCl_4$. 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.

El componente catalizador sólido obtenido de acuerdo con el método anterior muestra un área superficial (por método B.E.T.) en general 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 que 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 10.000 Å en general varía 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 varía de 5 a 120 µm y más preferiblemente de 10 a 100 µm.

En cualquiera de estos métodos de preparación los compuestos donadores de electrones deseados pueden agregarse como tales o, en una manera alternativa, pueden obtenerse in situ al usar un precursor apropiado capaz de ser transformado en el compuesto donador de electrones deseado por medio, por ejemplo, de reacciones químicas conocidas.

Independientemente del método de preparación usado, la cantidad final del compuesto donador de electrones de la fórmula (I) es tal que su relación molar con respecto a los átomos de Ti es de 0,01 a 2, preferiblemente de 0,05 a 1,5.

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

En particular, es un objeto de la presente divulgación un catalizador para la polimerización de olefinas CH_2=CHR, en el cual R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido al poner en contacto:

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

(ii) un compuesto de alquilaluminio y opcionalmente,

(iii) un compuesto donador de electrones externo.

El compuesto de alquilo-Al (ii) se elige preferiblemente de 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 mezclados con los trialquilaluminios citados anteriormente.

Compuestos donadores de electrones externos pueden elegirse de compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas.

Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es la de los compuestos de silicio de la fórmula $((R_7)a(R_8)_bSi(OR_9)_c$, donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma (a+b+c) es 4; R_7, R_8, y R_9 son radicales con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Particularmente preferidos son los compuestos de silicio en los cuales a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R_7 y R_8 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos y R_9 es un grupo alquilo C_1-C_{10}, en particular metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donador C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano (donador D), diisopropildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)texildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano, N,N-dietilaminotrietoxisilano. Más aun, también son preferidos los compuestos de silicio en los cuales a es 0, c es 3, R_8 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos, y R_9 es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

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

Por lo tanto, constituye un objeto adicional de la presente divulgación un proceso para la (co)polimerización de olefinas CH_2=CHR en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

(i) el componente catalizador sólido de la presente divulgación;

(ii) un compuesto de alquilaluminio y

(iii) opcionalmente, un compuesto donador de electrones (donador externo).

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

La temperatura de polimerización puede variar de 20 a 120°C, preferiblemente de 40 a 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión de trabajo puede variar entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa, la presión operativa puede variar entre 1 y 8 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 5 MPa.

Los siguientes ejemplos se proporcionan a los efectos de ilustrar adicionalmente la divulgación.

Caracterizaciones

Determinación de X.I.

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 flujo de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales y luego, por diferencia, el X.I. %.

Determinación de donadores.

El contenido del donador de electrones se ha llevado a cabo a través de cromatografía gaseosa. El componente sólido se disolvió en agua ácida. La solución se extrajo con acetato etílico, se agregó un estándar interno y se analizó una fase orgánica en un cromatógrafo de gases para determinar la cantidad de donador presente en el compuesto catalizador de partida.

Velocidad de flujo en estado fundido (MFR)

La tasa de flujo de fusión MIL del polímero se determinó de acuerdo con ISO 1133 (230ºC, 2,16 Kg).

Ejemplos

Procedimiento general para la preparación de los aductos esféricos

Una cantidad inicial de $MgCl_2 \cdot 2.8C_2H_5OH$ microesferoidal se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009, pero operando a gran escala.

Procedimiento general para la 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 enfriar hasta 0°C, mientras se agitaba, se agregó secuencialmente en el matraz donador interno y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente). La cantidad de donador interno cargado permitió cargar una relación molar de Mg/donador de 6. La temperatura se aumentó hasta 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Posteriormente la agitación se detuvo, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100ºC. Después de retirar el sobrenadante se agregó $TiCl_4$ nuevo adicional para alcanzar nuevamente el volumen de líquido inicial. La mezcla se calentó entonces a 120°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.

El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 mL) en gradiente de temperatura hasta 60°C y una vez (100 mL) a temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

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 $AlEt_3$, una cantidad de diciclopentildimetoxisilano tal como para tener una relación molar Al/donador de 20 y 0,006÷0,010 de 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 hasta 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.).

Síntesis de donador del ejemplo 1

En un matraz de fondo redondo de 250 mL, bajo nitrógeno, se introducen THF (50 mL), virutas de magnesio (1,16 g, 47,6 mmol) y una cantidad catalítica de yodo. Después de 5 minutos se agrega bencilo (10 g, 47,6 mmol) disuelto en THF (20 mL) por goteo en una hora con agitación y enfriamiento. Después de dos horas de reacción posterior se agrega cloruro de benzoilo (13,8 mL, 119 mmol) disuelto en THF (40 mL) por goteo con agitación y enfriamiento. La mezcla se agita durante otras dos horas y luego se diluye con agua y éter dietílico. La capa orgánica se separa y lava con agua hasta pH neutro, luego se anhidrifica sobre $Na2SO_4$ y el disolvente se retira por destilación para proporcionar dibenzoato de 1,2- difenileteno-1,2-diilo.

Síntesis de donador del ejemplo 2

El procedimiento es el mismo que el utilizado en el ejemplo sintético 1, excepto que se usa cloruro de 3-clorobenzoilo en vez de cloruro de benzoilo.

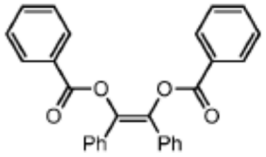
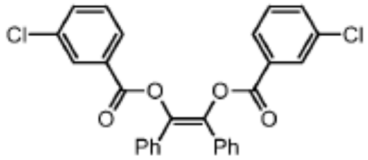
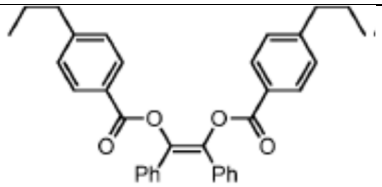
Síntesis de donador del ejemplo 3

El procedimiento es el mismo que el utilizado en el ejemplo sintético 1, excepto que se usa cloruro de 4-n-propilbenzoilo en vez de cloruro de benzoilo.

Ejemplos 1-3

Los componentes catalizadores se prepararon de acuerdo con el procedimiento general utilizando los donadores indicados en la Tabla 1. Los componentes catalizadores sólidos así obtenidos se analizaron para verificar su composición y se evaluaron en polimerización de propileno utilizando el procedimiento descrito anteriormente. Los resultados se indican en la Tabla 1.

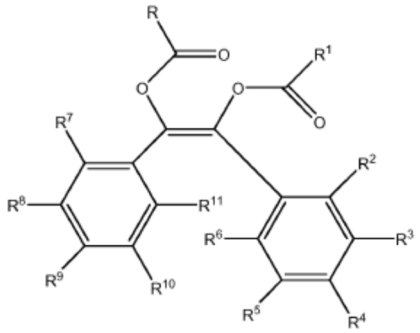
Tabla 1

	Composición catalizadora			Polimerización		
	Donador interno		Ti	Rendimiento	XI	MIL
	Estructura	%p	%p	kg/g	%p	g/10'
1		5,0	4,4	37,5	97,0	2,1
2		nd	4,3	48,7	98,0	1,1
3		nd	4,8	58,7	96,1	2,3

nd: no determinado

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti, halógeno y un donador de electrones de la fórmula (I)



donde R y R^1 se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1-C_{20}, grupos arilo o alquilarilo C_6-C_{14}, grupos hidrocarburo, que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O; grupos R^2 a R^{11}, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} que pueden fusionarse opcionalmente para formar uno o más ciclos con la condición de que R^6 y R^{11} no puedan unirse para formar un anillo de fenilo.

2. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual los grupos R y R^1 son grupos fenilo.

3. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual los grupos fenilo portan al menos un sustituyente seleccionado de grupos hidrocarburo C_1-C_{15} o halógeno.

4. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual el sustituyente de hidrocarburo se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{10}, grupos arilo C_6-C_{14}, grupos cicloalquilo C_3-C_{15} y grupos arilalquilo o alquilarilo C_7-C_{15}.

5. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual el sustituyente de hidrocarburo se selecciona de grupos alquilo C_1-C_5.

6. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el cual el sustituyente de hidrocarburo se ubica en la posición 4.

7. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual el sustituyente de halógeno es Cl.

8. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual el Cl está ubicado en meta y/o para.

9. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual los grupos R^2 a R^{11} son hidrógeno.

10. Un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto de la reacción entre:

(i) el componente catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes y

(ii) un compuesto de alquilaluminio y opcionalmente,

(iii) un compuesto donador de electrones externo.

11. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 10 que comprende, además, un compuesto donador de electrones externo.

12. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas CH_2=CHR, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

i. el componente catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9;

ii. un compuesto de alquilaluminio y

iii. opcionalmente un compuesto donador externo.