

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 698**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/657 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2016 PCT/EP2016/070440**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2017 WO17042058**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2016 E 16760044 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3347385**

54 Título: **Proceso para la preparación de componentes catalizadores para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

11.09.2015 EP 15184880

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

30.09.2020

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Pontaccio 10
20127 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**VITALE, GIANNI;
LIGUORI, DARIO y
MORINI, GIAMPIERO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 784 698 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

Proceso para la preparación de componentes catalizadores para la polimerización de olefinas

5 Campo de la invención

La presente divulgación se refiere a un proceso para la preparación de componentes catalizadores para la (co)polimerización de olefinas, en particular propileno, que comprende Mg, Bi, Ti y elementos halógenos y opcionalmente al menos un compuesto donador de electrones.

10

Antecedentes de la invención

Los componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, tales como etileno y propileno, son ampliamente conocidos en la técnica y dichos catalizadores pueden ser del tipo de categoría Ziegler-Natta. El primer catalizador de este tipo ampliamente usado en la industria se basó en el uso de $TiCl_3$ sólido obtenido mediante la reducción de $TiCl_4$ con alquilo de aluminio. La actividad y estereoespecificidad de los catalizadores no fueron tan altas como para que el polímero tuviera que someterse a un tratamiento de extracción de cenizas para retirar los residuos del catalizador y a un paso de lavado para retirar el (polipropileno) polímero atáctico producido. Los catalizadores Ziegler-Natta usados industrialmente comprenden un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el cual están soportados un compuesto de titanio y opcionalmente un compuesto donador de electrones interno, usados en combinación con un compuesto de Al-alquilo.

El uso de soportes en base a cloruro de magnesio conduce a aumentos en actividades catalizadoras y al desarrollo de varias técnicas para la producción de soporte en base a cloruro de magnesio y para derivar catalizadores. En la polimerización de etileno y propileno, la actividad catalizadora es particularmente importante.

Cuando se usan los catalizadores Ziegler-Natta ("catalizadores ZN") para la polimerización de propileno, los mismos contienen un donador interno. Más aun, los catalizadores ZN se usan a menudo junto con un donador externo (por ejemplo un alcoxisilano) que ayuda a obtener una isotacticidad más elevada. Una clase de donadores internos está constituida por los ésteres de ácido ftálico, siendo el diisobutiltalato el más usado. Los ftalatos se usan en general como donadores internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donador 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. Sin embargo, es de interés general la posibilidad de aumentar la capacidad intrínseca de los componentes catalizadores sólidos, particularmente de los basados en donadores diferentes de ftalatos, para producir polímeros estereorregulares. De hecho, un componente catalizador intrínsecamente más estereoespecífico permitiría el uso de una cantidad menor de donador interno y/o externo estereorregulador para alcanzar el objetivo de insolubilidad en xileno del polímero y esto, a su vez, se traduciría en la posibilidad de obtener una productividad de planta más elevada.

En base a esto, sería muy conveniente encontrar maneras de mejorar la estereoespecificidad de un componente catalizador sólido y, en particular, sería conveniente que este método fuese de amplia aplicabilidad. La mejora del desempeño de los catalizadores ZN puede obtenerse mediante la introducción de sustancias adicionales en los catalizadores ZN finales o en su soporte en base a cloruro de magnesio. Debido al hecho de que dichas sustancias pueden modificar la estructura del catalizador y/o su desempeño también pueden denominarse "modificadores".

El documento US4.237.254 divulga una preparación catalizadora en la cual un compuesto de hidroxiclورو de magnesio se convierte en un soporte en base a cloruro de magnesio al hacerlo reaccionar con agentes de halogenación tales como cloruro de benzoilo. Entonces el soporte es molido conjuntamente con un benzoato como donador interno y es tratado con $TiCl_4$. En algunos casos, el soporte es tratado con un agente de halogenación adicional que puede incluir compuestos inorgánicos como $BiCl_3$ antes del contacto con el donador interno. Debido al hecho de que las pasadas comparativas no se realizan de manera consecutiva, el documento no aclara si el uso de agentes de cloración adicionales ayuda en términos de estereoespecificidad en conexión con el uso de benzoatos como donadores internos. Sin embargo, un intento realizado por el solicitante demostró que cuando el uso de $BiCl_3$ en el catalizador se asocia con la presencia de benzoatos como donadores internos, no hay mejora en la actividad/estereoespecificidad. Por lo tanto, el $BiCl_3$ no parece actuar como un modificador efectivo en las condiciones usadas en el documento US4.237.254.

La introducción de modificadores de catalizadores en el soporte o su precursor en base al compuesto de Mg puede no ser eficiente si el soporte o precursor se produce a gran escala y luego se convierte en varios tipos de catalizadores que difieren para recetas específicas o ingredientes adicionales. Como consecuencia, para ciertos tipos de catalizadores, la presencia del modificador en el soporte puede ser innecesaria o incluso no deseada. Por otro lado, usar una planta a gran escala solo para producir pequeñas cantidades de soporte o precursor modificado también sería ineficiente.

65

Más aun, si la producción del soporte o su precursor en base al compuesto de Mg es un proceso continuo, el cambio de la campaña del producto puede conducir a una pérdida significativa de tiempo y material. Además, dependiendo de la receta de fabricación, ciertos soportes o precursor puede no ser adecuado para incluir modificadores sin cambiar su estructura química y propiedades relacionadas.

5 Por lo tanto sería útil tener un proceso versátil para producir catalizadores ZN modificados que permitan la introducción del modificador de manera dedicada para no impactar otras vías de preparación de catalizador en base a los mismos soportes o precursores de partida.

10 El solicitante ha encontrado ahora un nuevo proceso para la preparación de un componente catalizador sólido que muestre una mejora en la actividad y/o estereoespecificidad cuando polimeriza olefinas tales como etileno o propileno.

15 Más aun, el proceso es muy efectivo y versátil, permitiendo obtener un componente catalizador sólido modificado ZN que parte de un precursor catalizador no modificado.

Compendio de la invención

20 Por lo tanto, es un objeto de la presente divulgación un proceso para la preparación de un componente catalizador sólido para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las cuales R es hidrógeno o hidrocarbilo radical con 1-12 átomos de carbono, que comprende un compuesto de Ti, un compuesto de Bi y opcionalmente un donador de electrones sobre un soporte en base a cloruro de Mg, comprendiendo dicho proceso uno o más pasos (a) llevados a cabo a una temperatura que varía de 0 a 150°C en los cuales un compuesto en base a Mg de fórmula $(\text{MgCl}_m\text{X}_{2-m})\cdot n\text{LB}$, en el cual m varía de 0 a 2, n varía de 0 a 6, X es, independientemente R^1 , OR^1 , $-\text{OCOR}^1$ o grupo $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^1$, en el cual R^1 es un grupo hidrocarburo C_1-C_{20} y LB es una base de Lewis, se hace reaccionar con un medio líquido que comprende un compuesto de Ti que tiene al menos un enlace Ti-Cl, en una cantidad tal que la relación molar Ti/Mg es mayor que 3; siendo dicho proceso caracterizado por el hecho de que en al menos uno de dichos pasos (a) un compuesto de Bi se disuelve o dispersa en dicho medio líquido que comprende el compuesto de titanio.

30 Descripción detallada de la invención

En una realización particular el compuesto de bismuto se disuelve o dispersa en un medio líquido que comprende un compuesto de titanio de la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{q-y}\text{Cl}_y$, donde q es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y q y R^1 es un grupo hidrocarburo C_1-C_{20} .

35 Entre ellos, particularmente preferidos son los compuestos polihalogenados de titanio tales como tetrahaluros de titanio o halogenalcoholatos. Compuestos de titanio específicos preferidos son TiCl_4 , y $\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}_3$.

40 El medio líquido que comprende el compuesto de Ti puede ser una mezcla del compuesto de Ti en otro diluyente líquido. Diluyentes preferidos son hidrocarburos, opcionalmente clorados, que son líquidos a temperatura ambiente. En una realización muy preferida el medio líquido consiste en el compuesto de titanio líquido.

45 El compuesto en base a magnesio usado como un compuesto de partida en el primero de uno o más pasos (a) se selecciona preferiblemente entre aductos de la fórmula $\text{MgCl}_2\cdot n\text{R}^1\text{OH}$, donde n es un número entre 0,1 y 6, y R^1 es un radical hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono. Preferiblemente, n varía de 1 a 5 y más preferiblemente de 1,5 a 4,5.

50 El aducto puede prepararse de manera adecuada al mezclar alcohol y cloruro de magnesio, operando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Luego, el aducto se mezcla con un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto creando así una emulsión que se aplaca rápidamente causando la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con este procedimiento se describen en US 4.399.054 y US 4.469.648.

55 Otro método útil para la esferulización es el enfriamiento por pulverización descrito, por ejemplo, en el documento US 5.100.849 y US 4.829.034. Los aductos que tienen el contenido de alcohol final deseado pueden obtenerse directamente usando la cantidad seleccionada de alcohol durante la preparación del aducto.

60 El aducto mencionado anteriormente puede hacerse reaccionar directamente con el 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 menor y su porosidad sea mayor. Cuando se lleva a cabo la desalcoholización, en general lleva al número de moles de alcohol por mol de Mg a menos de 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5.

65 La reacción entre el compuesto en base a Mg, en particular el aducto de MgCl_2 -alcohol y el compuesto de Ti puede llevarse a cabo al suspender el compuesto en base a Mg en gran exceso de TiCl_4 frío (en general 0°C); la mezcla se calienta hasta obtener una temperatura que varía de 60-140°C y se mantiene a esta temperatura por 0,1-4 horas,

preferiblemente 0,5-2 horas. Después de ese tiempo, la agitación se discontinúa y después del asentamiento de las partículas sólidas se retira la fase líquida.

5 Este paso de reacción (a) puede llevarse a cabo una o más veces en condiciones idénticas o diferentes. Por ejemplo, la temperatura y duración del tratamiento puede cambiarse. En una realización preferida, la cantidad de pasos (a) está comprendida entre 1 y 3.

10 Si se usa, el compuesto donador de electrones puede agregarse en las relaciones deseadas durante uno o más de los pasos de reacción (a) entre el compuesto en base a Mg y el compuesto de Ti líquido. Preferiblemente el compuesto donador de electrones se agrega al menos durante el primer paso (a) de la reacción entre el compuesto en base a Mg y el compuesto de Ti. En algunos casos dicho tratamiento puede repetirse una o dos veces adicionales.

15 En otra realización, el compuesto donador de electrones, como se describe en el documento WO2004/106388 puede agregarse como un reactivo fresco al componente catalizador intermedio sólido obtenido por la reacción descrita anteriormente entre el aducto y el compuesto de Ti.

20 En una realización particular, el paso de reacción (a) se lleva a cabo por una alimentación continua de compuesto de Ti líquido, preferiblemente $TiCl_4$, en un aparato y en condiciones que se describen en el documento WO02/48208. En esta realización el compuesto en base a Mg se alimenta en lotes mientras que se alimenta una corriente continua de compuesto de Ti líquido con el perfil de temperatura deseado y una fase líquida que contiene el producto de reacción disuelto se extrae continuamente. En estas condiciones básicas el compuesto de Bi y, opcionalmente, el donador de electrones pueden agregarse en cualquier momento durante la alimentación del compuesto de Ti.

25 Como se mencionó anteriormente, en uno o más de los pasos de reacción (a), el medio líquido que comprende el compuesto de titanio también comprende un compuesto de Bi disuelto o disperso.

30 Los compuestos de Bi preferiblemente no tienen enlaces Bi-carbono. En particular los compuestos de Bi pueden seleccionarse de haluros de Bi, carbonato de Bi, acetato de Bi, nitrato de Bi, óxido de Bi, sulfato de Bi, sulfuro de Bi. Se prefieren los compuestos en los cuales Bi tiene la valencia +3. Entre los haluros de Bi, se prefieren tricloruro de Bi y tribromuro de Bi. El compuesto de Bi más preferido es $BiCl_3$.

35 La cantidad de compuesto de bismuto dispersa o solubilizada en el compuesto de titanio varía de 0,005 a 0,1 mol por mol de Mg, preferiblemente de 0,010 a 0,040.

40 Aunque el compuesto de Bi puede agregarse al sistema de reacción que ya incluye el compuesto en base a Mg en el medio líquido que comprende el compuesto de Ti, constituye una realización preferida la preparación de una mezcla líquida que comprende disolver o dispersar el compuesto de Bi en el medio líquido que comprende el compuesto de Ti y luego hacer reaccionar dicha mezcla con el compuesto en base a Mg. Las condiciones de reacción descritas para el paso de reacción (a) anterior también se aplican.

El compuesto de Bi puede usarse en cualquiera de dicho o dichos pasos de reacción (a) que comprende el proceso de la presente divulgación. Sin embargo, preferiblemente se usa solo en algunos de los pasos (a).

45 Al final del último paso (a) el componente catalizador sólido se somete preferiblemente a lavados con disolventes de hidrocarburos hasta que los iones de cloruro ya no sean detectables con las técnicas convencionales.

50 El proceso de la preparación de un componente catalizador sólido para la (co)polimerización de acuerdo con la presente divulgación permite obtener un componente catalizador que tiene preferiblemente un contenido de Bi que varía de 0,5 a 40%, más preferiblemente de 0,5 a 35, e incluso más preferiblemente de 0,5 a 20 o especialmente de 1 a 20%p con respecto a la cantidad total de componente catalizador sólido.

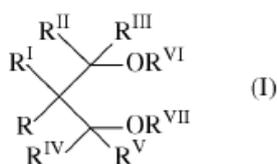
55 Las partículas del componente catalizador sólido tienen básicamente morfología esférica y diámetro promedio que varía entre 5 y 150 μm , preferiblemente de 20 a 100 μm y más preferiblemente de 30 a 90 μm . Con partículas que poseen una morfología básicamente esférica se quiere hacer referencia a aquellas en las que la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o menor que 1,5 y, preferiblemente, menor que 1,3.

60 En general la cantidad de Mg preferiblemente varía de 8 a 30%, más preferiblemente de 10 a 25%p con respecto al peso total de componente catalizador sólido.

La cantidad de Ti puede variar de 0,5 a 5% y más preferiblemente de 0,7 a 3%p con respecto al peso total del componente catalizador sólido.

Se ha observado que la cantidad de Ti disminuye a medida que la cantidad de Bi aumenta. Como resultado, y este es un aspecto particular de la presente divulgación, la relación molar de Mg/Ti del catalizador divulgado es mayor que la relación correspondiente del catalizador que no contiene Bi.

- 5 Cuando se usa, el donador de electrones interno se selecciona del grupo que consiste en éteres, aminas, silanos, carbamatos, cetonas, ésteres de ácidos alifáticos, ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos, derivados de diol seleccionados entre monocarbamatos de monoésteres y monocarbonatos de monoésteres o mezclas de los mismos.
- 10 Cuando el donador interno se selecciona de ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos los donadores preferidos son los ésteres de ácidos ftálicos. Los ésteres preferidos de los ácidos alifáticos se seleccionan de los ácidos malónicos, glutáricos, maleicos y succínicos. Ejemplos específicos de dichos ésteres son n-butilftalato, diisobutilftalato y di-n-octilftalato.
- 15 Preferiblemente, los éteres pueden seleccionarse de 1,3 diéteres de la fórmula (I):



20 en donde R, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV} y R^V son iguales o diferentes entre sí, y son hidrógeno o radicales hidrocarburo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, y R^{VI} y R^{VII} son iguales o diferentes entre sí y tienen el mismo significado de R-R^V excepto que R^{VI} y R^{VII} no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos de R-R^{VII} pueden estar unidos para formar un ciclo. Los 1,3-diéteres en los cuales R^{VI} y R^{VII} se seleccionan de radicales alquiloC₁-C₄ son particularmente preferidos.

25 Además es posible usar mezclas de los donadores mencionados anteriormente. Mezclas específicas son las constituidas por ésteres de ácidos succínicos y 1,3 diéteres como se divulga en el documento WO2011/061134.

30 Cuando se desea aumentar la capacidad del catalizador para distribuir un comonomero de olefina en una cadena de polímero, tal como en caso de producción de copolímeros de etileno/α-olefina, se prefiere seleccionar el donador de electrones entre los donadores monofuncionales, seleccionados entre los éteres y ésteres de alquiloC₁-C₄ de ácidos monocarboxílicos alifáticos. Los éteres preferidos son los éteres alifáticos C₂-C₂₀ y en particular, los éteres cíclicos preferiblemente éteres cíclicos que tienen 3-5 átomos de carbono tales como el tetrahidrofurano, dioxano. Ésteres preferidos son el etilacetato y el metilformiato. Entre ellos el tetrahidrofurano y el etilacetato son los más preferidos.

35 En general, la cantidad final de compuesto donador de electrones en el componente catalizador sólido puede variar de 0,5 a 40%p en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 35%p con respecto al peso total del componente catalizador sólido.

40 Se ha observado también que la relación molar de Mg/donador se ve influenciada por la presencia de Bi y en general es mayor que la relación correspondiente para catalizadores que no contienen Bi.

45 En caso de que el donador pertenezca a ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos, en particular ftalatos, la relación molar de Mg/Ti es igual o mayor que 13, preferiblemente en el rango de 14-40 y más preferiblemente de 15 a 40. Por consiguiente, la relación molar de Mg/donador es mayor que 16, más preferiblemente superior a 17 y a menudo en el rango de 18 a 50.

50 En caso de que el donador pertenezca a diéteres de la fórmula (I) la relación molar de Mg/Ti es mayor que 6, preferiblemente superior a 7, mientras que la relación molar de Mg/donador varía típicamente de 9 a 20 y preferiblemente de 10 a 20.

55 El componente catalizador sólido obtenido de acuerdo con la presente divulgación muestra preferiblemente un área superficial (por método B.E.T.) en general entre 20 y 500 m²/g y preferiblemente entre 50 y 400 m²/g y una porosidad total (por método B.E.T.) mayor que 0,2 cm³/g, preferiblemente entre 0,3 y 0,6 cm³/g. La porosidad (método Hg) debido a los poros con un radio de hasta 10,000 Å en general varía de 0,3 a 1,5 cm³/g, preferiblemente entre 0,45 y 1 cm³/g.

El componente catalizador sólido tiene preferiblemente un tamaño de partícula promedio que varía de 5 a 120 μm y más preferiblemente de 10 a 100 μm.

El componente catalizador sólido preparado de acuerdo con el proceso de la presente divulgación se convierte en un catalizador para la polimerización de olefinas al hacerlos reaccionar con compuestos de organoaluminio de acuerdo con métodos conocidos.

5 El compuesto de organoaluminio se selecciona preferiblemente de los compuestos de trialquil aluminio 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.

10 La relación Al/Ti es mayor que 1 y en general está comprendida entre 50 y 2000, preferiblemente entre 50 y 500.

Opcionalmente, puede usarse un compuesto donador de electrones externo. Se selecciona preferiblemente de compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas. Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es la de los compuestos de silicio de la fórmula
 15 $(R_6)_a(R_7)_bSi(OR_8)_c$, 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_6 , R_7 , y R_8 son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo 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 y 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 opcionalmente contienen heteroátomos y R_8 es un grupo alquilo C_1-C_{10} , en particular metilo. Ejemplos de dichos
 20 compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donador C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano (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. Más aun, también son preferidos los compuestos de silicio en los cuales
 25 a es 0 y c es 3, R_7 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos, y R_8 es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

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

El catalizador preparado de acuerdo con la presente divulgación puede usarse en un proceso para la (co)polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en las cuales R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de
 35 carbono.

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

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

El proceso de la presente divulgación incorpora el compuesto de Bi en el componente catalizador sólido sin la necesidad de incluir el compuesto de Bi en el compuesto en base a Mg usado como un precursor del soporte. Por consiguiente, el compuesto en base a Mg puede usarse también en recetas de preparación de catalizadores que no involucran el uso de compuestos de Bi. El catalizador que contiene Bi preparado de acuerdo con la presente divulgación muestra, en la homopolimerización de propileno, un mayor equilibrio de actividad/estereoespecificidad particularmente debido a una mayor estereoespecificidad en comparación con los catalizadores preparados en las mismas condiciones pero que no incluyen los átomos de bismuto. Esto puede significar que el nivel dado de estereorregularidad de polímero (expresada como porcentaje de materia insoluble en xileno) puede obtenerse con
 50 una cantidad más baja de donador interno con respecto al mismo catalizador que no incluye átomos de bismuto. Una incorporación más eficiente de donador en el catalizador permite a su vez el uso de una cantidad menor de donador en el proceso de preparación de catalizador y una generación reducida de productos derivados en la reacción entre el compuesto de Ti, compuesto de Mg y el donador interno.

En las condiciones de polimerización indicadas en la sección experimental, el componente catalizador obtenido con el proceso de la presente divulgación es capaz de producir polipropileno con una isotacticidad, expresada en términos de insolubilidad en xileno, de al menos 98%, preferiblemente superior a 98,5 y más preferiblemente superior a 99%.

65 Los siguientes Ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la divulgación sin limitarla.

Ejemplos

Caracterizaciones

5 Determinación de Mg, Ti

La determinación del contenido de Mg y Ti en el componente catalizador sólido se ha llevado a cabo a través de espectroscopía de plasma acoplado inductivamente en un "Espectrómetro I.C.P de ARL Accuris".

10 La muestra se preparó pesando analíticamente, en un crisol de platino Fluxy, 0,1 a 0,3 gramos de catalizador y 2 gramos de mezcla 1/1 de metaborato/tetraborato de litio. Después de la adición de algunas gotas de la solución de KI, el crisol se insertó en un aparato "Claisse Fluxy" para su combustión completa. El residuo se recogió con una solución de HNO₃ al 5% v/v y luego se analizó a través de ICP en las siguientes longitudes de onda: Magnesio, 279,08 nm; Titanio, 368,52 nm.

15 Determinación de Bi

La determinación del contenido de Bi en el componente catalizador sólido se ha llevado a cabo a través de espectroscopía de plasma acoplado inductivamente en un "espectrómetro I.C.P de ARL Accuris".

20 La muestra se preparó al pesar analíticamente en un matraz volumétrico de 200 cm³ 0,1 a 0,3 gramos de catalizador. Después de la adición lenta de aproximadamente 10 mililitros de solución de HNO₃ al 65% v/v y aproximadamente 50 cm³ de agua destilada, la muestra se sometió a digestión durante 4+6 horas. Luego el matraz volumétrico se diluyó a la marca con agua desionizada. La solución resultante se analizó directamente a través de ICP en la siguiente longitud de onda: Bismuto, 223,06 nm.

Determinación del contenido de donador interno

30 La determinación del contenido de donador interno en el compuesto catalítico sólido se realizó a través de cromatografía gaseosa. El componente sólido se disolvió en acetona, 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.

Determinación de X.I.

35 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. %.

Velocidad de flujo en estado fundido (MIL)

45 La velocidad de flujo en estado fundido MIL del polímero se determinó de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg). Procedimiento para la preparación del compuesto en base a Mg I (aducto esférico)

50 El aducto de MgCl₂·pC₂H₅OH microesferoidal se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009. Las partículas esféricas sólidas obtenidas, que contenían 57%p de etanol, se sometieron al paso de desalcoholización bajo flujo de nitrógeno tibio hasta que el nivel de etanol alcanzó 50%p.

Procedimiento para la preparación del compuesto en base a Mg II (aducto esférico)

55 El aducto de MgCl₂·pC₂H₅OH microesferoidal se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009, con la diferencia de que se agregó BiCl₃ en forma de polvo y en la cantidad indicada en la Tabla 1 en el paso de preparación de aducto de MgCl₂-EtOH fundido. Las partículas esféricas sólidas obtenidas, que contenían 57%p de etanol, se sometieron al paso de desalcoholización bajo flujo de nitrógeno tibio hasta que el nivel de etanol alcanzó 50%p.

60 Procedimiento para la preparación del compuesto en base a Mg III

La síntesis del precursor se realizó como se describió en el Ejemplo 1 del documento US 4.220.554. El soporte obtenido de este modo tiene la siguiente composición: Mg, 20,2 %p; Cl, 29,8 %p; grupos EtOH 41,5 %p.

65 Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido en base a ftalato

300 ml de $TiCl_4$ se introdujeron 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 del enfriamiento hasta $0^\circ C$, mientras se agitaba, se agregaron secuencialmente $BiCl_3$ en forma de polvo y en la cantidad indicada en la Tabla 1, diisobutilftalato (DIBP) en la cantidad indicada en la Tabla 1 y 15,0 g de compuesto en base a Mf I, II o III (preparado como se describió anteriormente) en el matraz. La cantidad de donador interno alimentado fue tal de modo de cumplir con una relación molar de Mg /donador de la Tabla 1. La temperatura se aumentó hasta $100^\circ C$ y se mantuvo durante 1 hora (primer paso (a)). Posteriormente la agitación se detuvo, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a $100^\circ C$. Después que se retiró el sobrenadante, se agregó $TiCl_4$ fresco adicional a temperatura ambiente junto con, si se usó, diisobutilftalato en la cantidad indicada en la Tabla 1 para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a $120^\circ C$ y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos (segundo paso (a)). La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a $100^\circ C$. Luego de eliminar el sobrenadante, se agregó $TiCl_4$ fresco adicional a temperatura ambiente para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a $120^\circ C$ y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos (tercer paso (a)). La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a $100^\circ C$. El sólido se lavó con heptano anhidro cuatro veces en un gradiente de temperatura descendente hasta alcanzar $90^\circ C$ y una vez a $25^\circ C$. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido en base a glutarato

La preparación del componente catalizador sólido en base a glutarato fue la misma que para el componente catalizador sólido en base a ftalato con la diferencia que se usó dietilo, 3,3-dipropilglutarato en lugar de diisobutilftalato y la temperatura del primer paso (a) fue de $120^\circ C$ en lugar de $100^\circ C$.

El compuesto en base a Mg , la cantidad de glutarato, la cantidad de $BiCl_3$ y relación molar de Mg /glutarato se indican en la Tabla 2.

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 flujo de nitrógeno a $70^\circ C$ durante una hora. Se cargó una suspensión que contenía 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de $AlEt_3$ (6,66 mmol), 0,33 mmol de donador externo y 0,006 a 0,010 g de componente catalizador sólido, previamente precontactado por 5 minutos. Se usó dicitlopentildimetoxisilano, donador D, o ciclohexilmetildimetoxisilano, donador C, como donador externo como se especifica en las Tablas 1 y 2.

Se cerró el autoclave y se agregó la cantidad deseada de hidrógeno (en particular, se usaron 2 NL en pruebas de donador D, 1,5 NL en pruebas de donador C). Luego, en agitación, se alimentaron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó hasta $70^\circ C$ en aproximadamente 10 minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante 2 horas. Al finalizar la polimerización, se retiró el propileno sin reaccionar; el polímero se recuperó y se secó a $70^\circ C$ al vacío durante 3 horas. Entonces el polímero se pesó y caracterizó.

Los resultados de la polimerización para el componente catalizador sólido en base a ftalato se indican en la Tabla 1, mientras que los resultados para el componente catalizador sólido en base a glutarato se indican en la Tabla 2.

Tabla 1: Polimerización de propileno usando componentes catalizadores sólidos en base a ftalato

	Comp. en base a Mg	Síntesis del componente catalizador sólido				Polimerización			
		Mg/ DIBP % mol	Alícuota de DIBP en el 1er paso (a) %	Alícuota de DIBP en el 2do paso (a) %	Mg/ Bi % mol	Tipo ED	Rendimiento PPKg /gTi	XI %p	MI L g/ 10min
Ej. 1	I	8	100	0	40	C	55,0	98,5	7,6
Ej. 2	I					D	66,8	99,1	2,3
Ej. 3	I	10	100	0	20	C	63,5	98,6	6,5
Ej. 4	I					D	64,8	98,9	2,7
Ej. 5	I	10	100	0	40	C	60,6	98,6	8,4
Ej. 6	I					D	75,0	99,1	2,4
Ej. 7	I	10	100	0	100	C	61,5	98,5	5,8
Ej. 8	I					D	72,8	98,6	2,6

ES 2 784 698 T3

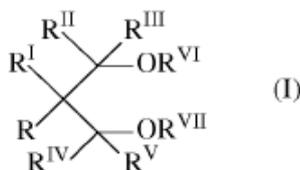
Ej. 9	I	10	0	100	40	C	55,1	98,8	7,6
Ej. 10	I					D	61,5	99,3	2,1
Ej. 11	I	10	64	36	40	C	57,2	98,7	6,1
Ej. 12	I					D	58,5	99,2	1,2
Ej. 13	III	10	100	0	60	C	67	98,7	4,0
Ej. 14	III					D	83,2	99,2	1,1
Ej. Comp. 15	I	8	100	0	-	C	55,9	97,9	8,3
Ej. Comp. 16	I					D	73,9	98,8	2,2
Ej. Comp. 17	III	10	100	0	0	C	60,6	98,1	4,7
Ej. Comp. 18	III					D	79,1	98,8	2,4
Alícuota de DIBP en el primer paso (a) + Alícuota de DIBP en el segundo paso (a) = 100									

Tabla 2: Polimerización de propileno usando componentes catalizadores sólidos en base a glutarato

	Comp. en base a Mg	Síntesis del componente catalizador sólido				Polimerización			
		Mg/ Glu % mol	Alícuota de Glu en el 1er paso (a) %	Alícuota de Glu en el 2do paso (a) %	Mg/ Bi % mol	Tipo ED	Rendimiento PPKg /gTi	XI %p	MI L g/ 10min
Ej. 19	I	7	50	50	60	C	56,8	98,5	3,4
Ej. 20	I					D	78,4	98,7	3,7
Ej. 21	I	7	50	50	40	C	59,2	98,7	1,3
Ej. 22	I					D	70,2	99,0	1,6
Ej. 23	I	7	50	50	20	C	46,4	98,6	3,6
Ej. 24	I					D	52,9	99,0	0,9
Ej. Comp. 25	II	7	50	50	40	C	48,5	98,3	3,4
Ej. Comp. 26	II					D	65,8	99,0	2,1
Ej. Comp. 27	I	7	50	50	-	C	47,0	97,5	-
Ej. Comp. 28	I					D	56,0	98,3	-
Alícuota de Glu en el primer paso (a) + Alícuota de Glu en el segundo paso (a) = 100									

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un componente catalizador sólido para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las cuales R es hidrógeno o hidrocarbilo radical con 1-12 átomos de carbono, que comprende un compuesto de Ti, un compuesto de Bi y opcionalmente un donador de electrones sobre un soporte en base a cloruro de Mg, comprendiendo dicho proceso uno o más pasos (a) llevados a cabo a una temperatura que varía de 0 a 150°C en los cuales un compuesto en base a Mg de fórmula $(\text{MgCl}_m\text{X}_{2-m})\cdot n\text{LB}$, en el cual m varía de 0 a 2, n varía de 0 a 6, X es, independientemente R^1 , OR^1 , $-\text{OCOR}^1$ o grupo $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^1$, en el cual R^1 es un grupo hidrocarburo C_1-C_{20} y LB es una base de Lewis, se hace reaccionar con un medio líquido que comprende un compuesto de Ti que tiene al menos un enlace Ti-Cl, en una cantidad tal que la relación molar Ti/Mg es mayor que 3; siendo dicho proceso caracterizado por el hecho de que en al menos uno de dichos pasos (a) un compuesto de Bi se disuelve o dispersa en dicho medio líquido que comprende el compuesto de titanio.
2. El proceso de la reivindicación 1 en el cual el compuesto de Bi se disuelve o dispersa en un medio líquido que comprende un compuesto de Ti de la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{q-y}\text{Cl}_y$, donde q es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y q y R^1 es un grupo hidrocarburo C_1-C_{20} .
3. El proceso de la reivindicación 2 en el cual el compuesto de Ti se selecciona de tetracloruro de titanio o cloroalcoholatos.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el compuesto en base a Mg se selecciona de aductos de la fórmula $\text{MgCl}_2\cdot n\text{R}^1\text{OH}$, donde n es un número entre 0,1 y 6, y R^1 es un grupo hidrocarburo C_1-C_{20} .
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4 en el cual n es de 1 a 5.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el medio líquido consiste en el compuesto de Ti líquido.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6 en el cual la temperatura de reacción es de 60 a 140°C .
8. El proceso de la reivindicación 1 en el cual el número de pasos (a) es entre 1 y 4.
9. El proceso de la reivindicación 1 en el cual el compuesto de Bi se selecciona de haluros de Bi.
10. El proceso de la reivindicación 1 o 9 en el cual la cantidad de compuesto de Bi disperso o solubilizado en el medio líquido que comprende el compuesto de Ti es de 0,005 a 0,1 mol por mol de compuesto en base a Mg.
11. El proceso de la reivindicación 10 en el cual el compuesto de Bi disperso o solubilizado en el medio líquido que comprende el compuesto de Ti es de 0,010 a 0,040 mol por mol de compuesto en base a Mg.
12. El proceso de la reivindicación 1 en el cual el compuesto de Bi se usa solo en uno de los pasos (a).
13. El proceso de la reivindicación 12 que comprende al menos dos pasos (a) y en el cual el compuesto de Bi se usa en el primer paso (a).
14. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además en los pasos (a) el uso de un compuesto donador de electrones seleccionado del grupo que consiste en ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos, ésteres de ácidos malónicos, ésteres de ácidos glutáricos, ésteres de ácidos maleicos, ésteres de ácidos succínicos, derivados de diol seleccionados de dicarbamatos, monocarbamatos de monoésteres y monocarbonatos de monoésteres y 1,3 diéteres de la fórmula:



en donde R, R^{I} , R^{II} , R^{III} , R^{IV} y R^{V} son iguales o diferentes entre sí, y son hidrógeno o radicales hidrocarburo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, y R^{VI} y R^{VII} son iguales o diferentes entre sí y tienen el mismo significado de $\text{R}-\text{R}^{\text{V}}$ excepto que R^{VI} y R^{VII} no pueden ser hidrógeno; y uno o más de los grupos de $\text{R}-\text{R}^{\text{VII}}$ pueden estar unidos para formar un ciclo.

15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13 en el cual el donador interno se usa al menos en el primer paso (a).