



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 322 047**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/634 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03714768 .3**
96 Fecha de presentación : **28.02.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1483301**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2004**

54 Título: **Proceso para obtener un componente catalizador basado en un diéter.**

30 Prioridad: **08.03.2002 EP 02075972**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2009

73 Titular/es: **Basell Poliolefine Italia S.R.L.**
Via Pergolesi 25
20124 Milano, IT

72 Inventor/es: **Vitale, Gianni;**
Cimarelli, Massimo;
Morini, Giampiero y
Cabrini, Leo

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 322 047 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 obtener un componente catalizador basado en un diéter.

5 La presente invención se refiere a la obtención de componentes catalizadores sólidos, que pueden utilizarse con ventaja para la fabricación de catalizadores soportados para la polimerización de olefinas.

En particular, la presente invención se refiere a un proceso para la obtención de un componente catalizador basado en un diéter, que se útil para la fabricación de catalizadores soportados de tipo Ziegler-Natta.

10 Antecedentes de la invención

Es conocido en la técnica que los componentes catalíticos de alto rendimiento de tipo Ziegler-Natta pueden obtenerse poniendo en contacto un compuesto de titanio, que contiene por lo menos un enlace titanio-halógeno, con un soporte sólido que contiene un haluro de magnesio.

Los componentes catalíticos sólidos de tipo Ziegler-Natta se obtienen, por ejemplo, por reacción de TiCl_4 con un soporte que contiene un compuesto de magnesio, que puede ser un dihaluro de magnesio, por ejemplo el MgCl_2 , o un alcoholato o haloalcoholatos de magnesio, por ejemplo el cloruro de etoximagnesio o dietoximagnesio. Un tipo especial de soporte consiste en aductos de MgCl_2 con alcoholes alifáticos, por ejemplo etanol, en forma de partículas esféricas. Ya es sabido que con el fin de obtener un componente catalizador más eficaz, la titanación de las partículas del soporte sólido debería efectuarse a temperatura elevada, por lo general por encima de 80°C y con preferencia entre 90 y 130°C .

25 Cuando se fabrica un catalizador soportado para la polimerización de propileno o de α -olefinas superiores, es necesaria la presencia de un compuesto dador de electrones interno dentro del componente catalítico sólido. De hecho, la presencia de dicho compuesto dador de electrones (Di) permite la obtención de catalizadores soportados dotados no solo de una gran actividad catalítica, sino también de una elevada estereoespecificidad.

Los compuestos dadores de electrones, idóneos para la obtención de los componentes catalizadores sólidos pueden elegirse entre ésteres, cetonas, amidas y aminas. Un grupo especial de dadores de electrones internos idóneos es el formado por los ésteres de mono- y di-alquilo de ácidos carboxílicos aromáticos, por ejemplo el ftalato de diisobutilo o el benzoato de etilo. Aparte de estos compuestos, existen éteres específicos que han demostrado ser eficaces como dadores internos.

35 En EP 361 494 se describen componentes catalizadores sólidos que, como dador de electrones interno, contienen un éter provisto de dos o más grupos éter, con preferencia en la posición 1,3 y que tienen características de reacción específicas con respecto al cloruro magnésico anhidro y TiCl_4 . En particular, este éter es capaz de formar complejos con dicloruro magnésico anhidro activado en una cantidad inferior a 60 mmoles por 100 g de MgCl_2 y que interviene en reacciones de sustitución con TiCl_4 en cantidades inferiores al 50% molar. La presencia de dichos 1,3-diéteres en el componente catalítico sólido produce un considera aumento en la actividad catalítica del catalizador final, si se compara con un dador de electrones convencional, elegido entre ftalatos y benzoato de etilo. Además, los catalizadores obtenidos por reacción de dicho componente catalizador con un compuesto de Al-alquilo poseen una alta estereoespecificidad en la polimerización de olefinas, incluso en ausencia de un dador de electrones externo (De). De hecho, según el EP 361 494, el uso de los anteriores diéteres permite conseguir buenos resultados en términos de actividad y estereoespecificidad incluso cuando no incluyen un compuesto dador de electrones externo en el sistema de catalizador.

Otra ventaja asociada con la presencia de un 1,3-diéter en el componente catalizador sólido consiste en proporcionar un mejor control del peso molecular final del polímero obtenido, que permite además la producción de polímeros de un índice de fluidez muy alto, como los descritos en EP 622 380. Resumiendo, la presencia de un 1,3-diéter en el componente catalítico sólido hace que sea más eficaz la cantidad de hidrógeno introducida durante la polimerización para regular la longitud de las cadenas poliméricas. Como consecuencia de ello, el uso de un 1,3-diéter como dador de electrones no solo hace que sea más flexible el proceso de polimerización propiamente dicho, sino que permite ampliar el abanico de productos provistos de pesos moleculares diferentes.

55 En EP 728 769 se describe un dador de electrones elegido entre 1,3-diéteres, en el que el átomo de carbono de la posición 2 pertenece a una estructura cíclica definida que contiene por lo menos dos insaturaciones (estructura ciclopoliénica). Dichos 1,3-diéteres ciclopoliénicos confieren un incremento adicional a la actividad del catalizador, si se compara con la de los éteres conocidos anteriormente. Además, los 1,3-diéteres ciclopoliénicos pueden utilizarse con éxito tanto como compuestos dadores de electrones internos como externos.

En vista de las ventajas descritas, es de un gran interés técnico el desarrollo de un proceso industrial para la fabricación de un componente catalítico sólido que contenga un 1,3-diéter como compuesto dador de electrones.

65 Según el documento EP 728 769 se obtiene un componente catalizador sólido por reacción de un aducto de MgCl_2 -nROH en forma de partículas esféricas, en el que n es un número de 1 a 3 y ROH es con preferencia un alcohol alifático, con un exceso de TiCl_4 , que contiene un 1,3-diéter ciclopoliénico como dador de electrones. La temperatura se sitúa inicialmente entre 0 y 25°C y después se eleva a 80 - 135°C . Después de un período de tiempo comprendido entre

30 minutos y 2 horas se separa el producto de la reacción, formado por un soporte sólido titanado, de la fase líquida. Después de la separación de la fase líquida pueden realizarse uno o varios pasos más de titanación en condiciones similares a las descritas antes. Después de la última reacción con TiCl_4 , se separa el sólido obtenido, por ejemplo por filtración, y se lava con un disolvente hidrocarburo, hasta que ya no se detecten iones cloro en el líquido de lavado.

- 5 Los ensayos se realizan en un reactor de laboratorio, a saber, en un reactor de vidrio de 500 ml, equipado con una barrera filtrante. Aunque la descripción de los ejemplos sea detallada en algunos aspectos, hay que tener en cuenta que el documento citado no reconoce la existencia de puntos críticos en el paso de la separación de la suspensión. De hecho no se describen las condiciones en las que se efectúa la separación de la suspensión (tiempo, temperatura, agitación).
- 10 A diferencia de lo anterior, la empresa solicitante ha encontrado que, durante la fabricación de los componentes catalizadores sólidos que contienen 1,3-diéteres, el control de los parámetros del paso de la separación pueden tener un impacto importante en las propiedades del catalizador final. Este problema resulta particularmente evidente en la producción a escala industrial, en la que, en vista de los grandes volúmenes de reactivos que se manejan, cualquier fallo en el control de los parámetros del paso de la separación puede provocar un empeoramiento notable de las propiedades
- 15 catalíticas de partidas completas de componentes catalizadores.

La empresa solicitante ha encontrado ahora que, con el fin de fabricar componentes catalizadores sólidos que contengan 1,3-diéteres de alta actividad y estereoespecificidad, es importante elegir adecuadamente las condiciones operativas tanto en el paso de la titanación como en el paso posterior de la separación de la suspensión.

- 20 Es, pues, un objeto de la presente invención un proceso para la fabricación de un componente catalizador basado en un diéter, en el que:

- a) se obtiene una suspensión poniendo en contacto un soporte sólido que contiene un haluro de magnesio o un compuesto previo de síntesis del mismo, uno o más 1,3-diéteres y una fase líquida que contiene un compuesto de titanio, y

- b) después se somete la suspensión obtenida a un paso de separación sólido/líquido con el fin de aislar el componente catalizador basado en un diéter;

- 30 dicho paso de separación b) se caracteriza porque la proporción entre la velocidad de separación sólido/líquido y la cantidad final de sólido separado tiene que ser mayor que 0,5 litros/(min·kg), situándose con preferencia entre 0,7 y 2 litros/(min·kg). Se entiende por velocidad de separación sólido/líquido el volumen de líquido que se separa del componente catalizador sólido por unidad de tiempo (litros/min).

- 35 Se entiende por cantidad de sólido separado la cantidad de componente catalizador basado en un diéter que se obtiene el final del paso b) y se expresa en kg.

- 40 El paso de la separación sólido/líquido puede realizarse con arreglo a diferentes técnicas de separación, por ejemplo filtración o centrifugación, con preferencia por filtración. En este caso, los filtros son recipientes que contienen una o más unidades filtrantes, cuyas aberturas se sitúan entre 1 y 200 μm . La presión diferencial que se aplica al filtro puede situarse entre 50 y 1000 kPa; en cualquier caso, sería conveniente elegirla de manera que se consiga la velocidad de separación sólido/líquido recién indicada. Como ejemplos de filtros pueden mencionarse los filtros de succión (por ejemplo del tipo Rosenmund): consisten en un recipiente cuyo fondo está perforado o es poroso, que pueden soportar un medio filtrante o bien actuar como medio filtrante. El medio filtrante puede ser una tela de filtro, una placa sinterizada, una estructura cerámica porosa, una rejilla de alambre o una placa perforada. Pueden utilizarse también filtros de descarga centrífuga, por ejemplo un filtro Funda: consisten en un recipiente que contiene con montaje coaxial de placas filtrantes horizontales, montadas en un vástago hueco accionado por un motor. Después de un tiempo de filtración adecuado, la rotación del vástago permite la descarga del sólido depositado sobre las placas filtrantes.

- 50 En la presente invención, el paso a) se realiza normalmente en un reactor situado antes del filtro. Sin embargo, tanto el paso a) como el paso b) pueden llevarse a cabo en el mismo filtro.

- 55 Si el paso b) se efectúa por centrifugación, para separar la suspensión puede utilizarse un tambor rotatorio. La velocidad de rotación del tambor tiene que ser suficiente para concentrar el componente sólido en forma de capa sobre las paredes del tambor, mientras que el líquido puede evacuarse de la parte central del tambor.

- 60 En el paso a), la temperatura inicial de la fase líquida, que contiene el compuesto de Ti, puede situarse entre -20°C y 25°C . Después se eleva gradualmente la temperatura hasta el valor de consigna, que se mantendrá entre 80°C y 135°C con el fin de asegurar una titanación eficaz de las partículas del soporte.

- A continuación se describe un esquema típico de obtención de un componente catalizador basado en un diéter según la presente invención.

- 65 En un reactor provisto de agitador se introduce a una temperatura comprendida entre -20°C y 25°C una fase líquida que contiene el compuesto de Ti, un compuesto 1,3-diéter y un soporte sólido que contiene un haluro de Mg en forma de partículas esferoidales: la proporción molar $\text{Mg}/1,3\text{-diéter}$ se situará entre 0,5 y 50, con preferencia entre 2 y 20;

la temperatura del reactor se sube gradualmente hasta un valor comprendido entre 80°C y 135°C;

después de un tiempo de permanencia (residencia) comprendido entre 15 minutos y 3 horas, se somete la suspensión resultante a una separación sólido/líquido realizada en las condiciones descritas en el paso b);

los anteriores paso a) y paso b) pueden repetirse más veces de modo sucesivo y finalmente se lava el componente sólido separado con un disolvente apropiado, hasta que ya no se detecten iones cloro en el líquido de lavado. El disolvente puede ser un hidrocarburo, por ejemplo tolueno, pentano, hexano o un hidrocarburo halogenado, por ejemplo cloroformo.

El proceso de la invención es de gran interés industrial, ya que las condiciones operativas elegidas en los pasos a) y b) permiten la obtención a escala industrial de un componente catalizador basado en un diéter, capaz de proporcionar un catalizador final caracterizado por un alto nivel de actividad y estereoespecificidad. Los ensayos realizados por la empresa solicitante ilustrados en los ejemplos comparativos descritos a continuación demuestran que si en el paso b) la proporción entre la velocidad de separación sólido/líquido y la cantidad final de sólido separado es menor que 0,5 litros/(min·kg), entonces el empeoramiento de las propiedades del catalizador se hace inaceptable.

El compuesto de titanio que se ha de introducir en el paso a) puede elegirse entre $TiCl_4$, $TiCl_3$ y haloalcoholatos de Ti de la fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, en la que n es la valencia del titanio; y es un número entre 1 y n-1; X es halógeno y R es un resto hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. El compuesto de titanio preferido es el $TiCl_4$.

El soporte sólido a introducir en el reactor en el paso a) puede ser un haluro de magnesio, por ejemplo $MgCl_2$, o un compuesto de Mg capaz de producir el $MgCl_2$ por reacción con un agente clorante, por ejemplo el $TiCl_4$.

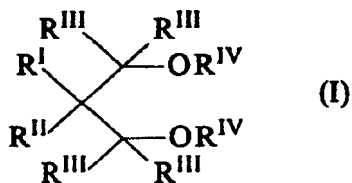
Los soportes especialmente preferidos son aductos de un haluro de magnesio con un alcohol alifático, con preferencia el etanol.

Es preferido que el haluro de magnesio sea una forma activa o que el compuesto de magnesio sea capaz de producir un haluro de magnesio en su forma activa cuando reacciona con un agente clorante. Como es bien conocido en el campo de los catalizadores de Ziegler-Natta, el "cloruro de magnesio en forma activa" significa cloruro de magnesio caracterizado por espectros de rayos X, en los que la línea de difracción más intensa del espectro del haluro no activo disminuye en intensidad y se reemplaza por un halógeno, cuya intensidad máxima se desplaza hacia ángulos más bajos que los que tiene la línea más intensa.

Los soportes preferidos son aductos esferiformes de la fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, en la que p es un número entre 0,1 y 6 y R es un resto hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono. Dichos aductos pueden obtenerse de modo adecuado en forma esférica mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte, inmisible con el aducto, con agitación, a la temperatura de fusión del aducto. Después se enfría rápidamente la emulsión, con lo cual se provoca la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Los ejemplos de aductos esféricos obtenidos por este procedimientos se describe en las patentes US-4,399,054, US-4,469,648. El aducto así obtenido puede someterse adicionalmente a una desalcoholación controlada térmicamente (80-130°C) con el fin de obtener un aducto, en el que el número de moles de alcohol es por lo general menor que 3, situándose con preferencia entre 0,1 y 2,5. Los soportes especialmente preferidos son aductos de $MgCl_2$ /etanol que tienen un diámetro medio comprendido entre 0,1 y 150 μm , con mayor preferencia entre 1 y 100 μm .

En una forma de ejecución especial de la presente invención, la fase líquida introducida en el reactor contiene una sustancia orgánica líquida que tiene una constante dieléctrica a 20°C igual o mayor que 2, por ejemplo las descritas en EP-106,141. Las sustancias orgánicas líquidas preferidas son los hidrocarburos aromáticos o los hidrocarburos aromáticos halogenados. El uso de los hidrocarburos aromáticos halogenados, por ejemplo los hidrocarburos aromáticos clorados, puede conducir a actividades superiores. Dentro del grupo de los hidrocarburos no halogenados son especialmente preferidos el tolueno y el etilbenceno.

Los 1,3-diéteres a introducir en el paso a) presentan características de reacción específicas frente al cloruro magnésico anhidro y al $TiCl_4$. En particular, estos éteres son capaces de formar complejos con el dicloruro magnésico anhidro activado en una cantidad inferior a 60 mmoles por 100 g de $MgCl_2$ e intervenir en reacciones de sustitución con $TiCl_4$ para menos de un 50% molar. Tienen la fórmula (I):



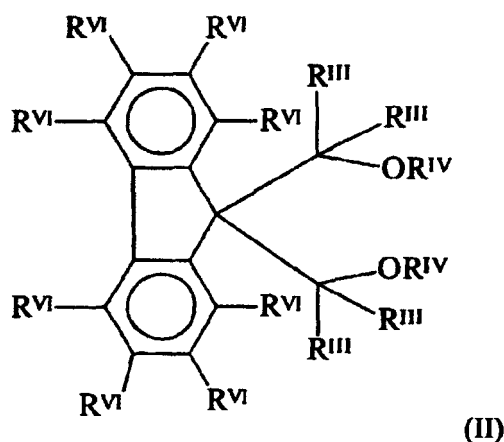
en la que R^I y R^{II} son hidrógeno o restos hidrocarburo C_1 - C_{18} lineales o ramificados, que pueden formar también una o más estructuras cíclicas, con la condición de que R^I y R^{II} no sean simultáneamente hidrógeno; los grupos R^{III} , que son

iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o restos hidrocarburo C_1-C_{18} ; los restos R^{IV} , que son iguales o diferentes entre sí, tienen los mismos significados que R^{III} , excepto que no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos de R^I a R^{IV} puede contener heteroátomos elegidos entre halógenos, N, O, S y Si.

Con preferencia, R^{IV} es un resto alquilo de 1-6 átomos de carbono y más en particular un metilo, mientras que los restos R^{III} son con preferencia hidrógeno. Además, si R^I es metilo, etilo, propilo o isopropilo, R^{II} puede ser etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, tert-butilo, isopentilo, 2-etilhexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, fenilo o bencilo; si R^I es hidrógeno, entonces R^{II} puede ser etilo, butilo, sec-butilo, tert-butilo, 2-etilhexilo, ciclohexil-eto, difenilmetilo, p-clorofenilo, 1-naftilo, 1-decahidronaftilo; R^I y R^{II} pueden ser iguales y significar etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, tert-butilo, neopentilo, fenilo, bencilo, ciclohexilo, ciclopentilo.

Los ejemplos específicos de éteres que pueden utilizarse incluyen con ventaja: al 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-tert-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-fluorfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-tert-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-2-2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dietoxipropano, 2,2-dibutil-1,3-dietoxipropano, 2-metil-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-tert-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.

Son especialmente preferidos los compuestos de la fórmula (II):



en la que los restos R^{VI} son iguales o diferentes y significan hidrógeno; halógenos, con preferencia Cl y F; restos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados; restos cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} y aralquilo C_7-C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos elegidos entre el grupo formado por N, O, S, P, Si y halógenos, en particular Cl y F, como sustitutos de átomos de carbono o de hidrógeno o de ambos; los restos R^{III} y R^{IV} tienen los significados definidos antes para la fórmula (I).

Los ejemplos específicos de compuestos contemplados en la fórmula (II) son:

9,9-bis(metoximetil)fluoreno;

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;

9,9-bis(metoximetil)-1,8-diclorofluoreno;

5 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno;

9,9-bis(metoximetil)-1,8-difluorfluoreno;

9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno;

10

9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofluoreno;

9,9-bis(metoximetil)-4-tert-butilfluoreno.

15

El más preferido es el 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

20 Los sistemas de catalizador que contienen los componentes catalizadores sólidos obtenidos por el proceso de la presente invención son especialmente indicados para homo- o co-polimerizar α -olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R es hidrógeno o un resto alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo de 1 a 12 átomos de carbono. Un ámbito preferido de aplicación es la polimerización estereoespecífica del propileno para la fabricación de homopolímeros o de copolímeros del mismo.

25 Los componentes catalizadores basados en diéteres recién descritos se emplean por lo general después de haberlos puesto en contacto con un compuesto de aluminio, por ejemplo un trialquil-aluminio o un hidruro de trialquil-aluminio. El compuesto de aluminio que se emplea habitualmente es el trietil-aluminio.

30 En particular, cuando se producen polímeros isotácticos, puede ponerse en contacto un dador de electrones externo con el componente catalizador basado en un diéter de la invención. Los compuestos dadores de electrones externos idóneos incluyen a los compuestos de silicio, los éteres, ésteres, aminas y los compuestos heterocíclicos. Los compuestos preferidos que se emplean como dadores externos son los compuestos de silicio que contienen por lo menos un enlace Si-PR (R es un resto hidrocarburo). Entre ellos son especialmente preferidos los compuestos de silicio de la fórmula $\text{R}^5_a\text{R}^6_b\text{Si}(\text{OR}^7)_c$, en la que a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma de (a+b+c) es 4; R^5 , R^6 y R^7 son restos alquilo, cicloalquilo o arilo de 1 a 18 átomos de carbono que contienen 35 opcionalmente heteroátomos. Son especialmente preferidos los compuestos de silicio, en los que a es el número 1, b es el número 1 y c es el número 2, en los que por lo menos uno de R^5 y R^6 se elige entre restos alquilo ramificado, cicloalquilo o arilo de 3 a 10 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos y R^7 es un resto alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, en especial metilo. Los ejemplos de tales compuestos preferidos de silicio son el metilciclohexildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, difenil-dimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, 40 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxisilano y 1,1,1-trifluoropropil-2-etilpiperidinil-dimetoxisilano. Son preferidos además los compuestos de silicio en los que a es el número 0, c es el número 3, R^6 es un resto alquilo ramificado o cicloalquilo que opcionalmente contiene heteroátomos y R^7 es metilo. Los ejemplos de dichos compuestos preferidos de silicio son el ciclohexiltrimetoxisilano, el t-butiltrimetoxisilano y el t-hexiltrimetoxisilano.

45 El compuesto dador de electrones externo (c) se emplea en una cantidad tal que resulte una proporción molar entre el compuesto orgánico de aluminio y dicho compuesto dador de electrones (c) de 0,1 a 500, con preferencia de 1 a 300 y con mayor preferencia de 3 a 100. Tal como se indica anteriormente, cuando se emplean para la (co)polimerización de olefinas y en particular del propileno, los catalizadores de la invención permiten obtener, en rendimientos elevados, 50 polímeros que tienen un índice isotáctico elevado (manifestado en un insolubilidad alta en xileno, X.I.), con lo cual presentan un excelente equilibrio de propiedades.

55 Por consiguiente, otro objeto de la presente invención es un proceso para la homo- o copolimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en el que R es hidrógeno o un resto hidrocarburo de 1-12 átomos de carbono, efectuado en presencia de un catalizador del tipo descrito en párrafos anteriores.

60 Dicho proceso de polimerización puede efectuarse con arreglo a técnicas conocidas, por ejemplo la polimerización en suspensión empleando como diluyente un disolvente hidrocarburo inerte, o la polimerización en masa empleando un monómero líquido (por ejemplo propileno) como medio de reacción. Además es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa trabajando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitado mecánicamente.

65 La polimerización se lleva a cabo en general a una temperatura de 20 a 120°C, con preferencia de 40 a 80°C. Si la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión de trabajo se sitúa por lo general entre 0,5 y 10 MPa, con preferencia entre 1 y 5 MPa. Para la polimerización en masa, la presión de trabajo se sitúa por lo general entre 1 y 6 MPa, con preferencia entre 1,5 y 4 MPa. Para controlar el peso molecular del polímero resultante se pueden emplear hidrógeno u otros compuestos capaces de actuar como agentes de transferencia de cadenas.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención con mayor detalle, pero no limitan su alcance.

Ejemplos

En los ejemplos siguientes se prepara un soporte sólido que contiene un aducto de $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ con arreglo al método descrito en el ejemplo 2 de la patente US-4,399,054 pero trabajando a 3.000 rpm en lugar de 10.000.

Se emplea como dador interno (Di) el 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno, que se obtiene del modo descrito en EP 728 769.

Determinación del índice isotáctico (X.I.)

Se disuelven 2,5 g de polímero en 250 ml de o-xileno a 135°C con agitación durante 30 minutos, después se enfría la solución a 25°C y pasados 30 minutos se filtra el polímero insoluble. Se concentra la solución resultante en una corriente de nitrógeno, se seca el residuo y se pesa para determinar el porcentaje de polímero soluble y después, por diferencia, la fracción insoluble en xileno (%).

Se determina el índice de fluidez (MFR/L) del polímero con arreglo a la norma ASTM D-1238, apartado "L".

Ejemplo 1*Obtención del componente catalítico sólido*

En un reactor de acero inoxidable de 120 litros de capacidad, equipado con agitador y deflectores se introducen a 0°C 108 litros de TiCl_4 . Con agitación se añaden 5,4 kg de un soporte de fórmula $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Una vez finalizada la adición, se eleva la temperatura a 40°C y se añaden como 1,3-diéter 4,07 moles del 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno.

Se eleva la temperatura de la mezcla reaccionante a 100°C y se continúa la agitación durante 50 minutos.

Se vierte la suspensión resultante sobre un filtro Rosenmund que tiene orificios de 5 μm y se filtra: la filtración dura 29 minutos y se separan 97 litros de TiCl_4 .

La filtración se lleva a cabo trabajando con una presión diferencial de 207 kPa.

Se somete el sólido separado al paso posterior de titanación añadiendo 100 litros de TiCl_4 fresco: después de 10 minutos de agitación a 100°C se vuelve a filtrar la suspensión, con lo cual se separan 100 litros de TiCl_4 en un período de filtración de 19 minutos.

Después de la filtración anterior se realiza otro tratamiento con 100 litros de TiCl_4 a 100°C: después de 10 minutos de agitación se filtra de nuevo la suspensión, con lo cual se separan 100 litros de TiCl_4 en un tiempo de filtración de 17 minutos.

Finalmente se lava el sólido separado a 80°C con hexano y se filtra hasta que desaparezcan del líquido filtrado todos los iones cloro. Se seca el sólido, obteniéndose 4,3 kg de componente catalizador.

En los pasos anteriores de separación, las condiciones de trabajo serán tales que la relación entre la velocidad de separación sólido/líquido y la cantidad final de sólido separado sea mayor que 0,5 litros/(min·kg). Por ejemplo, en el primer paso de separación, el valor de la anterior proporción es de $97/(29 \times 4,3) = 0,77$ litros/(min·kg).

El componente catalizador obtenido contiene:

Ti = 4,1% en peso;

9,9-bis(metoximetil)fluoreno = 16,9% en peso.

Ensayo de polimerización

La polimerización se lleva a cabo en un autoclave de 4 litros, que se ha purgado previamente con propileno gaseoso a 70°C durante 1 hora.

Se introducen a temperatura ambiente 70 ml de n-hexano anhidro que contiene 7 mmoles de trietil-aluminio y 4 mg del componente catalizador sólido preparado anteriormente en una corriente de propileno.

Después se introducen en el autoclave 1,7 N1 de H_2 y 1,2 kg de propileno líquido: se pone en marcha el agitador y se eleva la temperatura a 70°C en 5 minutos.

Después de 2 horas a 70°C se interrumpe la agitación, se da salida al monómero no polimerizado y se enfría el contenido del reactor a temperatura ambiente.

ES 2 322 047 T3

Se descargan 452 g de polipropileno del autoclave, dicho polipropileno tiene un índice isotáctico (X.I.) = 96%, medido como la fracción insoluble en xileno a 25°C, y un índice de fluidez MFR/L = 5,8 g/10 min.

El rendimiento de la polimerización es de 113 kg de polipropileno/g de componente catalizador sólido.

Ejemplo 2

En un reactor de acero inoxidable de 120 litros de capacidad, equipado con agitador y deflectores, se introducen a 0°C 108 litros de TiCl_4 . Con agitación se añaden 5,4 kg de un soporte de fórmula $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Una vez finalizada la adición, se eleva la temperatura a 40°C y se añaden 4,07 moles de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

La temperatura de la mezcla reaccionante se eleva a continuación a 100°C y se mantiene la agitación durante 50 minutos.

Se trasvasa la emulsión resultante a un filtro Funda que consta de 10 placas filtrantes con aberturas de 10 μm : se separan 97 litros de TiCl_4 en un período de filtración de 30 minutos. Se efectúa la filtración trabajando con una presión diferencial de 150 kPa.

Después se añaden de modo continuo 213 l de TiCl_4 , precalentados a 100°C, al filtro Funda y se filtran simultáneamente durante 35 minutos. También en este caso, las condiciones operativas son tales que la proporción entre la velocidad de separación sólido/líquido y la cantidad final de sólido separado sea mayor que 0,5 litros/(min·kg).

Finalmente se lava el sólido separado a 80°C con hexano y se filtra hasta que en el líquido filtrado ya no se detecte la presencia de iones cloro.

El componente catalizador obtenido contiene:

Ti = 4,8% en peso;

9,9-bis(metoximetil)fluoreno = 12,9% en peso.

Ensayo de polimerización

En el mismo autoclave del ejemplo 1 se introducen a temperatura ambiente 70 ml de n-hexano anhidro que contienen 7 mmoles de trietil-aluminio y 3,5 mg del componente catalizador preparado antes en una corriente de propileno.

Después se introducen en el autoclave 1,7 N1 de H_2 y 1,2 kg de propileno líquido: se pone en marcha el agitador y se eleva la temperatura a 70°C durante un tiempo de 5 minutos. Después de 2 horas a 70°C se interrumpe la agitación, se saca el monómero no polimerizado y se enfría el contenido del reactor a temperatura ambiente.

Se descargan 455 g de polipropileno del autoclave, dicho polipropileno tiene un X.I. = 95% y un índice de fluidez MFR/L = 5,0 g/10 min.

El rendimiento de la polimerización es de 130 kg de polipropileno/g de componente catalizador sólido.

Ejemplo 3

Se realiza el ensayo polimerización del ejemplo 2 pero con la diferencia de que se introducen 70 ml de n-hexano anhidro en el autoclave de polimerización que contiene: 7 mmoles de trietil-aluminio, 4,3 mg de un componente catalizador sólido obtenido del modo descrito en el 2 y 0,35 mmoles de dicitlopentil-dimetoxisilano como dador externo (De).

Se obtienen 452 g de polipropileno que tiene un X.I. = 99% y un índice de fluidez MFR/L = 4,5 g/10 min. El rendimiento en polímero es de 105 kg de polipropileno/g de componente catalizador sólido.

Ejemplo 4

Se introducen a 0°C 108 litros de TiCl_4 en un filtro Rosenmund que tiene una capacidad 120 litros y aberturas de 5 μm .

Se añaden al filtro con agitación 5,4 kg de un soporte de fórmula $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

ES 2 322 047 T3

Una vez finalizada la adición se eleva la temperatura a 40°C y se añaden 4,07 moles de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

Después se eleva la temperatura de la mezcla reaccionante a 100°C y se mantiene en agitación durante 50 minutos.

Pasado este tiempo se filtra la suspensión formada y se separan 97 litros de TiCl_4 durante un período de filtración de 29 minutos con una presión diferencial de 207 kPa.

Se somete el sólido separado a un paso posterior de titanación por adición de 100 litros de TiCl_4 fresco: después de agitar a 100°C durante 10 se filtra de nuevo la suspensión, con lo cual se separan 100 litros de TiCl_4 en un tiempo de filtración de 17 minutos. También en este caso, las condiciones operativas son tales que la proporción entre la velocidad de separación sólido/líquido y la cantidad final de sólido separado sea mayor que 0,5 litros/(min·kg).

Finalmente se lava el sólido separado a 80°C con hexano y se filtra hasta que todos los iones cloro desaparezcan del líquido filtrado. Después se seca el sólido, obteniéndose 4,2 kg del componente catalizador.

El componente catalizador obtenido contiene:

Ti = 4,5% en peso;

9,9-bis(metoximetil)fluoreno = 16,5% en peso.

Ensayo de polimerización

Se efectúa la polimerización en un autoclave de 4 litros, que se ha purgado previamente con propileno gaseoso a 70°C durante 1 hora.

Se añaden a temperatura ambiente 70 ml de n-hexano anhidro que contiene 7 mmoles de trietil-aluminio y 4,8 mg de del componente catalizador sólido recién preparado en una corriente de propileno.

Se introducen en el autoclave 1,7 N1 de H_2 y 1,2 kg de propileno líquido: se pone en marcha el agitador y se eleva la temperatura a 70°C durante un tiempo de 5 minutos. Pasadas 2 horas a 70°C, se interrumpe la agitación, se separa el monómero no polimerizado y se enfría el contenido del reactor a temperatura ambiente.

Se descargan 490 g de polipropileno del autoclave, dicho polipropileno tiene una fracción insoluble en xileno a 25°C (X.I.) = 96,2% en peso y un índice de fluidez MFR/L = 5,0 g/10 min.

El rendimiento de polimerización es de 102 kg de polipropileno/g de componente catalizador sólido.

Ejemplo comparativo

Se introducen a 0°C 108 litros de TiCl_4 en un reactor de acero inoxidable de 120 litros de capacidad, equipado con agitador y deflectores. Se añaden con agitación 5,4 kg de un soporte de fórmula $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Una vez finalizada la adición se eleva la temperatura a 40°C y se introducen 4,07 moles de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno como compuesto dador de electrones. Después se eleva la temperatura de la mezcla reaccionante a 100°C y se mantiene en agitación moderada durante un tiempo de 50 minutos. Después se somete la suspensión resultante a un paso de sedimentación durante 30 minutos con el fin de separar el sólido de la fase líquida. A continuación se añaden por sifón 86 litros de TiCl_4 en un tiempo de 30 minutos. Se someten los sólidos separados a un paso posterior de titanación añadiendo 86 litros de TiCl_4 : pasados 30 minutos de agitación moderada a 100°C se somete de nuevo la suspensión a un paso de sedimentación durante 30 minutos con el fin de separar el sólido de la fase líquida. A continuación se sacan por sifón 86 litros de TiCl_4 en un tiempo de 30 minutos.

Finalmente se lava el sólido a 80°C con hexano y se filtra hasta que los iones cloro desaparezcan del líquido filtrado. Después se seca el sólido para obtener 4,0 kg de componente catalizador.

Teniendo en cuenta que el tiempo total del paso de separación líquido/sólido es de 60 minutos, en este caso la proporción entre la velocidad de separación sólido/líquido y la cantidad final de sólido separado de $86/(60 \times 4,0) = 0,36$ litros/(min·kg).

El componente catalizador obtenido contiene:

Ti = 4,8% en peso;

9,9-bis(metoximetil)fluoreno = 13,7% en peso.

ES 2 322 047 T3

Ensayo de polimerización

Se lleva a cabo la polimerización en un autoclave de 4 litros, que se ha purgado previamente con propileno gaseoso a 70°C durante 1 hora.

Se introducen a temperatura ambiente 70 ml de n-hexano anhidro que contiene 7 mmoles de trietil-aluminio y 4 mg de componente catalizador sólido preparado anteriormente en una corriente de propileno.

Después se introducen en el autoclave 1,7 Nl de H₂ y 1,2 kg de propileno líquido: se pone en marcha el agitador y se eleva la temperatura a 70°C durante un tiempo de 5 minutos. Pasadas 2 horas a 70°C se interrumpe la agitación, se separa el monómero no polimerizado y se enfría el contenido del reactor a temperatura ambiente.

Se descargan 350 g de polipropileno del autoclave, dicho polipropileno tiene una fracción insoluble en xileno a 25°C (X.I.) = 95,6% en peso y un índice de fluidez MFR/L = 2,0 g/10 min.

El rendimiento de la polimerización es 88 kg de polipropileno/g de componente catalizador sólido. Los valores de % de Ti, % de Di del componente catalizador sólido se recogen en la tabla 1.

Las cantidades de componente catalizador sólido y dador externo y los resultados obtenidos para el X.I. en % y el rendimiento de la polimerización se recogen en la 2.

TABLA 1

	Ti (% en peso)	diéter (% en peso)
ejemplo 1	4,1	16,9
ejemplo 2	4,8	12,9
ejemplo 3	4,8	12,9
ejemplo 4	4,5	16,5
ejemplo comparativo	4,8	13,7

TABLA 2

	comp. catalizador (mg)	dador externo (mmoles)	X.I. (%)	rendim. polimerización (kg/g de cat.)
ej. 1	4,0	-	96,0	113
ej. 2	3,5	-	95,0	130
ej. 3	4,3	0,35	99,0	105
ej. 4	4,8	-	96,2	102
compar.	4,0	-	95,6	88

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para obtener un componente catalizador basado en un diéter, en el que:

a) se obtiene una suspensión poniendo en contacto:

un soporte sólido que contiene un haluro de magnesio o un compuesto previo de síntesis del mismo,

uno o más 1,3-diéteres y

una fase líquida que contiene un compuesto de titanio,

b) después se somete la suspensión resultante a un paso de separación sólido/líquido con el fin de aislar el componente catalizador basado en un diéter;

dicho paso de separación b) se **caracteriza** porque la proporción entre la velocidad de separación sólido/líquido y la cantidad final de sólido separado es mayor que 0,5 litros/(min·kg).

2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la proporción entre la velocidad de separación sólido/líquido y la cantidad final de sólido separado se sitúa entre 0,7 y 2 litros/(min·kg).

3. Un proceso según las reivindicaciones 1-2, en el que el paso de separación b) se efectúa por filtración.

4. Un proceso según la reivindicación 3, en el que los filtros son reactores que contienen una o dos unidades filtrantes, cuyos orificios tienen un tamaño comprendido entre 1 y 200 μm y la presión diferencial que se aplica al filtro está comprendida entre 50 y 1000 kPa.

5. Un proceso según la reivindicación 4, en el que los filtros se eligen entre los filtros de succión y los filtros de descarga centrífuga.

6. Un proceso según las reivindicaciones 1-5, en el que se efectúa el paso a) en un reactor situado antes del filtro.

7. Un proceso según las reivindicaciones 1-5, en el que tanto el paso a) como el paso b) tienen lugar en el mismo filtro.

8. Un proceso según la reivindicación 1, en el que en el paso a) la temperatura inicial de la fase líquida que contiene el compuesto de Ti se sitúa entre -20°C y 25°C y se eleva gradualmente hasta un valor comprendido entre 80°C y 135°C .

9. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la proporción molar Mg/1,3-diéter se sitúa entre 0,5 y 50.

10. Un proceso según la reivindicación 1, en el que los pasos a) y b) se repiten sucesivamente varias veces y finalmente se lava el componente sólido separado con un disolvente elegido entre un hidrocarburo y un hidrocarburo halogenado.

11. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el compuesto de titanio a introducir en el paso a) se elige entre TiCl_4 , TiCl_3 y haloalcoholatos de Ti de fórmula $\text{Ti}(\text{OR})_{n-y}\text{X}_y$, en la que n es la valencia del titanio; y es un número entre 1 y n-1; X es halógeno y R es un resto hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

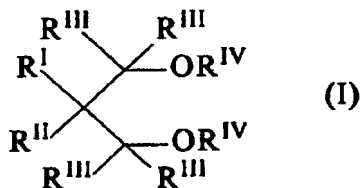
12. Un proceso según la reivindicación 11, en el que el compuesto de titanio es TiCl_4 .

13. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el soporte sólido a introducir en el paso a) es un haluro de magnesio o un compuesto de Mg capaz de generar el MgCl_2 por reacción con un agente clorante.

14. Un proceso según la reivindicación 13, en el que el soporte sólido es un aducto esferiforme de fórmula $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$, en el que p es un número de 0,1 a 6 y R es un resto hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono.

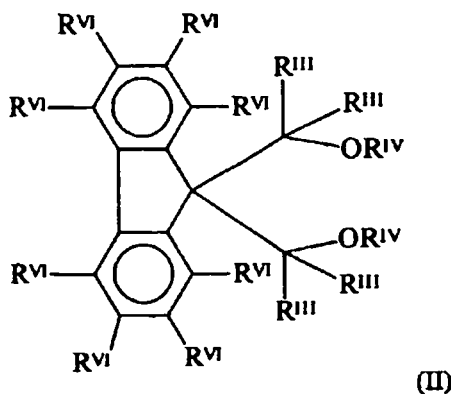
15. Un proceso según la reivindicación 14, en el que el soporte sólido es un aducto de MgCl_2 /etanol.

16. Un proceso según la reivindicación 1, en el que los 1,3-diéteres a introducir en el paso a) tienen la fórmula (I):



en la que R^I y R^{II} son hidrógeno o restos hidrocarburo C_1-C_{18} lineales o ramificados, que pueden formar también una o más estructuras cíclicas, con la condición de que R^I y R^{II} no sean simultáneamente hidrógeno; los grupos R^{III} , que son iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o restos hidrocarburo C_1-C_{18} ; los restos R^{IV} , que son iguales o diferentes entre sí, tienen los mismos significados que R^{III} , excepto que no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos de R^I a R^{IV} puede contener heteroátomos elegidos entre halógenos, N, O, S y Si.

17. Un proceso según la reivindicación 16, en el que los 1,3 diéteres son compuestos de la fórmula:



en la que los restos R^{VI} son iguales o diferentes y significan hidrógeno; halógenos, con preferencia Cl y F; restos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados; restos cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} y aralquilo C_7-C_{20} , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos elegidos entre el grupo formado por N, O, S, P, Si y halógenos, en particular Cl y F, como sustitutos de átomos de carbono o de hidrógeno o de ambos.

18. Un proceso según la reivindicación 17, en el que los 1,3 diéteres se eligen entre: 9,9-bis(metoximetil)fluoreno; 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; 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; y 9,9-bis(metoximetil)-4-tert-butilfluoreno.

19. Un proceso de homo- o co-polimerización de α -olefinas de la fórmula $CH_2=CHR$, en la que R es hidrógeno o un resto alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo de 1 a 12 átomos de carbono, dicho proceso se realiza en presencia de un sistema de catalizador que contiene el componente catalizador sólido obtenido con arreglo a las reivindicaciones 1-18.