



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 343 240**

51 Int. Cl.:
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/655 (2006.01)
C07F 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02796594 .6**
96 Fecha de presentación : **06.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1456254**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

54 Título: **Catalizador que contiene titanio soportado para la homo-, co-, y terpolimerización de olefinas.**

30 Prioridad: **20.12.2001 IT MI01A2710**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.07.2010

73 Titular/es: **Polimeri Europa S.p.A.**
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese, MI, IT

72 Inventor/es: **Masi, Francesco;**
Santi, Roberto;
Sommazzi, Anna;
Proto, Antonio;
Polesello, Mario y
Vallieri, Andrea

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 343 240 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).

ES 2 343 240 T3

DESCRIPCIÓN

Catalizador que contiene titanio soportado para la homo-, co-, y terpolimerización de olefinas.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un catalizador soportado que contiene titanio, activo en la preparación de polímeros copolímeros y terpolímeros, partiendo de compuestos insaturados olefínicos.

10 La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de un sistema catalítico que comprende un catalizador soportado que contiene titanio y aún cocatalizador seleccionado de entre organoderivados de aluminio.

15 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un catalizador soportado sobre sílice, que reacciona con uno o más halocarboxilatos de titanio y uno o más halocarboxilatos de magnesio con un cloroalquilderivado de aluminio, en presencia de un portador constituido esencialmente por sílice de alta porosidad. La reacción anterior tiene lugar esencialmente en los poros de la propia sílice.

20 Los catalizadores heterogéneos que están constituidos esencialmente por derivados de magnesio y titanio sobre soporte de materiales inertes (por ejemplo sílice o alúmina) son conocidos por resultar activos en la polimerización de etileno, particularmente en fase gaseosa. Por ejemplo, el documento US-A-4.359.561 describe la preparación de estos materiales y su utilización, junto con un activador, en la polimerización de etileno en fase gaseosa. La preparación de estos materiales adolece de numerosos inconvenientes. Independientemente del portador inerte, de hecho, es necesario tener: (1) por lo menos un compuesto de titanio, (2) por lo menos un compuesto de magnesio, (3) por lo menos un donante de electrones, (4) por lo menos un haluro de boro y (5) por lo menos un activador.

25 Además, la sílice, portador inerte preferido, debe estar deshidratada mediante tratamiento a 800°C (véase el Ejemplo 1 del documento US-A-4.379.758).

30 Por último, se necesitan grandes volúmenes de disolventes. El Ejemplo 1 del documento US-A-4.379.758 necesita de nuevo 2,5 litros de THF purificado para disolver, tras el calentamiento, 41,8 gramos de $MgCl_2$ y 27,7 gramos de $TiCl_4$. 500 gramos de sílice impregnada con magnesio y titanio se ponen en suspensión a continuación en 3 litros de isopentano y se tratan con una solución de tricloruro de boro en cloruro de metileno.

35 La solicitud de patente en trámite presentada por el mismo solicitante IT MI01A000858 describe la preparación de halocarboxilatos de titanio, preferentemente clorocarboxilatos de titanio, útiles en la homo-, co- y terpolimerización de alfa-olefinas con dienos no conjugados.

40 Estos halocarboxilatos de titanio son adecuados para la preparación de elastómeros EPR y terpolímeros EPDM. Los terpolímeros EP(D)M de hecho presentan una distribución de peso molecular suficientemente estrecha ($M_w/M_n < 3$), son aleatorios ($r_c x r_p \leq 1,0$) y se obtienen con productividad aceptable (13-18 kg/g de titanio).

45 Los sistemas catalíticos basados en titanio descritos en la solicitud de patente anterior IT MI 01A000858 adolecen de los inconvenientes muy conocidos de los sistemas catalíticos homogéneos, por ejemplo la dificultad en producir pesos moleculares elevados, y de rendimientos insatisfactorios. Además, no son adecuados para la homopolimerización de α -olefinas.

50 Otros ejemplos de catalizadores se describen en el documento WO-A-9722633 que da a conocer catalizadores soportados para la copolimerización de etileno-buteno que comprende Si, Mg, Al, Ti y Cl en los que el soporte de sílice se hace reaccionar en primer lugar con cloruro de alquilaluminio, y a continuación con un compuesto de magnesio y un compuesto de Ti.

El documento US-A-3875075 da a conocer $(Cl^3C-OO)^2Mg$ como componente catalítico para la polimerización de etileno.

55 Recientemente se ha preparado un catalizador a base de titanio sobre soporte de sílice por el procedimiento de la presente invención que resuelve los inconvenientes descritos anteriormente, y puede utilizarse para la homo-, co- y terpolimerización de compuestos insaturados olefínicos, en medio para altos rendimientos. El catalizador obtenido con el procedimiento de la presente invención permite obtener también altos pesos moleculares, cuando se desee.

60 Con respecto al documento US-A-4.379.758, la preparación del catalizador soportado de la presente invención tiene también la considerable ventaja de ser muy sencillo y necesitar cantidades mínimas de disolventes apolares. Además, no existe ninguna etapa de pretratamiento de la sílice a altas temperaturas.

65 De acuerdo con esto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un catalizador soportado sobre sílice, activo en la polimerización, copolimerización y terpolimerización de compuestos insaturados olefínicos, teniendo la sílice anterior una superficie ≥ 200 m²/g, un volumen del poro acumulado total superior a 1 ml/g, medido por el método BET, una cantidad de hidroxilos en la superficie totales (aislados, próximos, germinal) comprendida entre 0,4 e inferior a 1,0 miliequivalentes (meq)/g diámetro de partícula medio comprendida entre 5 μ m

ES 2 343 240 T3

y 100 μm , un contenido en humedad libre inferior o igual al 2% en peso, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

(i) deposición en los poros de la sílice anterior de por lo menos una solución de

(i1) por lo menos un compuesto de magnesio seleccionado de entre bis-halocarboxilatos de magnesio y halocarboxilatos de halógeno magnesio de fórmula general (II)



en la que

- X' es un halógeno, excluyendo el yodo;

- m se selecciona de entre 0 a 1;

- R' es un radical hidrocarbilo monofuncional clorado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y de 1 a 6 átomos de cloro;

y

(i2) de por lo menos un compuesto de titanio seleccionado de entre halocarboxilatos de titanio de fórmula general (I):



en la que:

- $p + n = 3, 4$;

- $n \geq 1$;

- R significa lo mismo que R';

- X se selecciona de entre cloro, bromo, alcoxilo, carboxilo, grupo beta-dicarbonilo;

en la que en la relación atómica entre el Mg en (II) y Ti en (I) está comprendida entre 0,5/1 y 10/1;

(ii) deposición posterior, sobre la sílice que contiene compuestos de magnesio y titanio obtenidos al final de la etapa (i), de una solución de uno o más compuestos de halógeno-alquilo de aluminio seleccionados de entre los que presentan la fórmula general



y



en las que R'' es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, X'' es cloro o bromo;

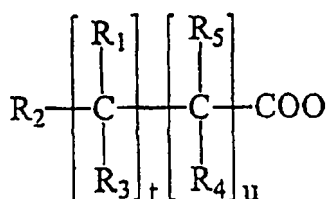
y en la que la relación entre la suma entre los átomos de halógeno en (III) y/o (IV) y los grupos de carboxilo totales en (I) y (II) oscila entre 0,3/1 y 10/1;

(iii) obtener un catalizador soportado constituido por sílice porosa que contiene, dentro de los poros, compuestos de magnesio, titanio, aluminio y subproductos esencialmente a base de aluminio, por reacción dentro de los poros de sílice que contienen compuestos de Ti, Mg, Al obtenidos al final de la etapa (ii), entre los compuestos de halógeno-alquilo de aluminio que presentan la fórmula general (III) o (IV) y los compuestos (I) y (II);

(iv) recuperación del catalizador soportado obtenido al final de la etapa(iii), tras la eliminación por lavado de los subproductos a base de aluminio.

ES 2 343 240 T3

Los compuestos carboxílicos R'-COO en la fórmula (II) y los grupos carboxílicos R-OO de fórmula general (I) se seleccionan de entre:

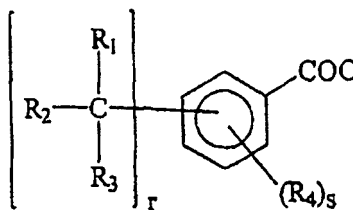


en la que R₁, R₂, R₃, R₄, y R₅, iguales o diferentes se seleccionan de entre H, Cl, un radical hidrocarbilo monofuncional que tiene uno de sus átomos de hidrógeno sustituido por cloro; con la condición de que por lo menos uno de los restos de R₁ a R₅, o un grupo hidrocarbilo monofuncional que contiene cloro; t y u independientemente oscilan entre 0 y 10.

Los ejemplos no limitativos de estos derivados están representados por:

CCl₃COO, CCl₃CH₂COO, CCl₃(CH₂)₂COO, CHCl₂COO, CH₃CCl₂COO, C₆H₅CCl₂CH₂COO, (C₆H₅)₂CClCOO, CH₃CH₂CCl₂COO, C₆H₅(CH₂)₃CHClCOO, ClC₆H₄CHClCOO, ClC₆H₄CH₂COO, Cl₂C₆H₃CH₂COO, ácido 2-ciclopropil-2,2-dicloro-acético.

2)



en la que:

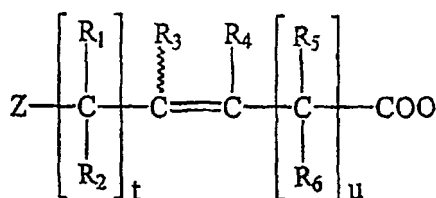
R₁, R₂, R₃ y R₄ presentan los significados proporcionados anteriormente, con la condición de que por lo menos uno de los restos de R₁ a R₄, es cloro, o un grupo hidrocarbilo monofuncional que contiene cloro;

r y s independientemente oscilan entre 0 y 5, con la limitación de que r+s esté comprendido entre 1 y 5.

Los ejemplos no limitativos de estos derivados están representados por:

Cl₃CC₆H₄COO, ClCH₂C₆H₄COO, ClCH₂C₆H₂Cl₂COO, C₆Cl₅COO.

(3)

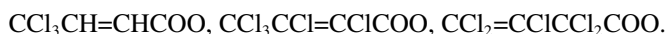


en la que:

R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ tienen el significado definido anteriormente, Z, R₅, R₆ tienen el mismo significado que los demás sustituyentes, con la condición de que por lo menos uno de los restos Z y R₁-R₆ sea cloro, o un grupo hidrocarbilo monofuncional que contiene cloro; t y u independientemente oscilan entre 0 y 10, preferentemente entre 0 y 2.

ES 2 343 240 T3

Los ejemplos no limitativos de estos derivados están representados por:



- 5 4) R-COO en la que R es un radical hidrocarbilo monofuncional seleccionado de entre cicloalquilo, policicloalquilo, cicloalqueno, policicloalqueno, con 3 a 20 átomos de carbono, sustituido con por lo menos un cloro o con grupos hidrocarbilo que contienen por lo menos un cloro.

10 Los ejemplos no limitativos de estos derivados están representados por:

Ácido 2-clorociclohexano-carboxílico, ácido 2,2-diclorociclopropano-carboxílico, ácido 2,2,3,3-tetraclorociclopropano-carboxílico, ácido percloro-ciclohexano-carboxílico, ácido ciclo-hex-2-eno-2-triclorometilcarboxílico.

15

El catalizador preparado por el procedimiento de la presente invención tiene una composición atómica $\text{Si}_{20-70}\text{Mg}_{0,5-10}\text{Al}_{0,2-1}\text{Ti}_1\text{Cl}_{5-40}$ y es activo en la homopolimerización, copolimerización y terpolimerización de compuestos insaturados olefinicos. En particular, el catalizador es activo en la homopolimerización del alfa-olefinas, en la copolimerización de etileno y alfa-olefinas, en la copolimerización de etileno con olefinas cíclicas y en la terpolimerización de etileno-alfa-olefinas-dienos no conjugados.

20

El contenido en titanio del catalizador soportado obtenido de este modo puede oscilar en un amplio intervalo. Preferentemente, el catalizador anterior tiene un contenido en titanio superior al 0,5% en peso, más preferentemente entre 0,6 y 3,0 en peso, aún más preferentemente entre 0,6 y 2% en peso, con respecto al peso total del catalizador sólido.

25

Como ya se mencionó, la relación molar Mg/Ti del catalizador de la presente invención oscila entre 0,5/1 y 10/1. Más específicamente, para los procesos de homo-, co- y terpolimerización a baja temperatura ($\leq 100^\circ\text{C}$), la relación anterior oscila preferentemente entre 0,5/1 y 4/1, mientras que para los procesos de (co)polimerización a alta temperatura (de 100°C a 260°C) dicha relación oscila preferentemente entre 5/1 y 8/1.

30

Preferentemente la etapa (i) del procedimiento de la presente invención puede realizarse mediante la siguiente sucesión de operaciones: (ia) preparación de una solución hidrocarbonada de los compuestos (I) y (II); (ib) tratamiento de la sílice con un volumen de la solución de (I) y (II) del 15% al 50%, preferentemente del 20% al 45%, mayor que el volumen del poro acumulado total de la sílice, prolongándose el tratamiento anterior hasta la casi completa deposición de los compuestos (I) y (II) en los poros de sílice; (ic) eliminación, preferentemente a presión reducida, del disolvente utilizado para disolver los compuestos (I) y (II). La etapa (i) se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente, o a una temperatura que oscila entre 20 y 30°C , en presencia de medios adecuados para agitar la mezcla de sílice y la solución de (I) + (II). Puede efectuarse añadiendo la sílice a la solución de (I) y (II), o viceversa. Al final de la etapa (ic), o después de la eliminación del disolvente, se obtiene una sílice en cuyos poros se depositan los derivados de magnesio o titanio.

35

40

Preferentemente la etapa (ii) puede realizarse utilizando el mismo procedimiento descrito para la etapa (i) tras la disolución del derivado alquilhalogenado del aluminio (III) i/o (IV) en un disolvente inerte adecuado. Además en este caso la sílice se trata con un volumen de solución de 15% al 50%, preferentemente del 20% al 35%, mayor que el volumen del poro acumulado total de la sílice.

45

Preferentemente, la etapa (iii) se lleva a cabo calentando la sílice obtenida al final de la etapa (ii) hasta una temperatura que oscila entre 30°C y 120°C , preferentemente entre 40°C y 100°C .

50

La etapa (iv) consiste en lavar la sílice obtenida al final de la etapa (iii) y en la posterior recuperación del catalizador soportado obtenido de este modo. Los disolventes preferidos para el lavado son los hidrocarburos alifáticos $\text{C}_5\text{-C}_7$. El catalizador obtenido de este modo se seca después de lavar a presión reducida a una temperatura inferior 40°C .

55

El catalizador obtenido de este modo al final del procedimiento de la presente invención está suelto. Además, tiene dimensiones de partícula media casi equivalentes a los valores de partida de la sílice.

El disolvente utilizado para disolver los derivados de magnesio y titanio en la etapa (i) y los derivados de alquilhalogenados de aluminio en la etapa (ii), puede ser cualquier disolvente orgánico inerte (no reactivo) para con las sustancias disueltas en el mismo. Para este fin se prefieren los disolventes hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, líquidos en las condiciones de operación, por ejemplo hexano, heptano, octano, nonato, decano, undecano, dodecano, ciclopentano, ciclohexano, tolueno, xilenos y mesitilenos. Resultan preferidos los disolventes aromáticos, principalmente el tolueno.

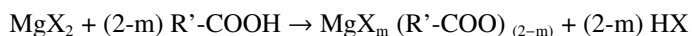
60

65

El procedimiento de la presente invención presenta la gran ventaja de requerir cantidades muy inferiores de disolvente con respecto al procedimiento de la técnica anterior.

ES 2 343 240 T3

Los compuestos de fórmula general (II) pueden prepararse por un procedimiento sencillo y conveniente. Más específicamente, los compuestos de fórmula general (II) pueden obtenerse mediante la reacción de un ácido halocarboxílico R'-COOH (en la que R' tiene el significado definido anteriormente) con un haluro de magnesio MgX₂ (en la que X tiene el significado definido anteriormente), según la reacción:



en la que m se selecciona de entre cero y 1.

El haluro de magnesio utilizado para este fin se selecciona preferentemente de entre los haluros de magnesio con un tamaño de partícula preferentemente no superior a 100 μm y preferentemente con menos del 1% en peso de agua. La reacción entre el haluro de magnesio y el ácido halocarboxílico R'-COOH se lleva a cabo convenientemente en un disolvente orgánico inerte, preferentemente un disolvente alifático o cicloalifático o aromático, eliminando el haluro de hidrógeno que se desarrolla como subproducto de la reacción, por ejemplo barboteando una corriente de gas inerte.

Al final de la reacción, se obtiene una solución halocarboxilato de halomagnesio o bis-halocarboxilato de magnesio en forma disuelta en el disolvente utilizado como medio de reacción. El disolvente se selecciona obviamente para que tenga la máxima solubilidad posible de los reactivos y productos de reacción. Por ejemplo, se prefieren disolventes parafínicos cuando se utilizan ácidos alifáticos R'-COOH, y disolventes aromáticos cuando se utilizan ácidos aromáticos o frecuentemente aromáticos R'-COOH. Obviamente, no se excluye la utilización de disolventes mezclados. En cualquier caso, algunos posibles materiales no disueltos pueden separarse por filtración o decantación. En la preparación de los compuestos (II), es conveniente operar con una concentración de MgX₂ que oscila entre 0,1 y 0,7 M, ya que con valores mayores existe una reducción del rendimiento del compuesto (II) deseado.

Cuando, en el compuesto de fórmula general (II), "m" es igual a cero, como alternativa a las sales inorgánicas de magnesio corrientes, pueden utilizarse los derivados orgánicos de magnesio tal como los dialquil-magnesio y los monoalquil-monocloro-magnesio (Grignard) (aunque desde el punto de vista económico no son convenientes).

Los ejemplos de estas preparaciones se proporcionan en la parte experimental.

Por último, también es posible utilizar MgO o MgCO₃ con la condición de que el contenido en humedad sea inferior a 1% en peso.

En cuanto se refiere a los complejos de titanio en fórmula general (I), estos están descritos en la solicitud de patente en trámite presentada por el mismo solicitante MI 2001 A000858 que también describe la preparación.

Los complejos de fórmula general (I) pueden prepararse según cualquiera de los procedimientos siguientes.

El primer procedimiento comprende las etapas siguientes:

- (a) tratamiento de la sal de talio de fórmula general RCOOTl, en la que R tiene el significado definido anteriormente, con un compuesto de titanio que tiene la fórmula general TiY_nX_s, en la que (r+s = 2, 3, 4); s ≥ 1; X se selecciona de entre cloro, bromo, yodo, preferentemente cloro; Y, igual o diferente de X, es un grupo de naturaleza aniónica unido a Ti como anión en un par iónico o con un enlace covalente de tipo "σ", realizándose dicho tratamiento en un disolvente de hidrocarbilo o en un disolvente clorado, preferentemente heptano o tolueno;
- (b) separación, preferentemente filtración, del haluro de talio formado en la etapa (a),
- (c) aislamiento del complejo de titanio de fórmula general (I).

Los ejemplos típicos pero no limitativos de los compuestos TiY_nX_s son los haluros de titanio, tales como TiCl₄, TiCl₃, TiCl₂(AcAc)₂.

Preferentemente, la etapa (c) se realiza por evaporación de disolvente o precipitación del complejo después de la adición de un precipitante adecuado, habitualmente un disolvente hidrocarbonado, preferentemente pentano.

La etapa (a) se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C, aún más preferentemente entre 15 y 30°C. A esta temperatura, la duración de la etapa (a) de manera orientativa oscila entre 30 minutos y 6 horas. Son generalmente suficientes tiempos de reacción de 1 a 4 horas.

El segundo procedimiento comprende:

- (a') Reacción directa entre un compuesto de titanio de fórmula general TiY_nX_s con uno o más ácidos carboxílicos de fórmula general RCOOH en un disolvente hidrocarbonado alifático o aromático o en un disolvente clorado, preferentemente heptano o tolueno, hasta el desarrollo estequiométrico de ácido clorhídrico.

ES 2 343 240 T3

(b') Aislamiento del complejo de titanio de fórmula general (I) formado en la etapa (a').

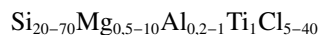
Preferentemente la etapa (b') se lleva a cabo por evaporación del disolvente o precipitación del complejo después de la adición de un precipitante adecuado, habitualmente un disolvente hidrocarbonado, preferentemente pentano. La etapa (a') se lleva a cabo preferentemente a una temperatura que oscila entre 0 y 200°C, aún más preferentemente entre 15 y 120°C. A estas temperaturas la duración de la etapa (a') orientativamente oscila entre 30 minutos y 48 horas. Los tiempos de reacción que oscilan entre 1 y 16 horas son normalmente suficientes.

Los ejemplos típicos pero no limitativos de RCOO en el compuesto de fórmula general (I) son CCl_3COO , $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{COO}$, $\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}$, CHCl_2COO , $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{COO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CClCOO}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{COO}$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{CHClCOO}$, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHClCOO}$, $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}$, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COO}$, 2,2-dicloroacetato de 2-ciclopropilo, $\text{Cl}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{COO}$, $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$, $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{COO}$, $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{COO}$, $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCOO}$, $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CClCOO}$, $\text{CCl}_2=\text{CClCCl}_2\text{COO}$, 2-cloro-ciclohexano-carboxilato, 2,2-diclorociclopropano-carboxilato, 2,2,3,3-tetraclorociclopropano-carboxilato, perclorociclohexano-carboxilato, ciclo-hex-2-eno-2-tricloro-metil-carboxilato.

En cuanto se refiere a los derivados de halógeno-alquilo de aluminio, ejemplos típicos de compuestos de fórmula general (III) son: AlEt_2Cl (cloruro de dietilaluminio), AlMe_2Cl (cloruro de dimetilaluminio), AlEt_2Cl (cloruro de etilaluminio), $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$ (cloruro de diisobutilaluminio), $\text{Al}(\text{i-Bu})\text{Cl}_2$ (dicloruro de isobutilaluminio); ejemplos típicos de compuestos de fórmula general (IV) son: $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ (sesquicloruro de etilaluminio), $\text{Al}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$ (sesquicloruro de metilaluminio).

Otro objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un sistema catalítico para la homo-, co- y terpolimerización de compuestos insaturados olefínicos que comprende:

(a) catalizador soportado sobre sílice, preparado tal como se describe en la reivindicación 1, que tiene una composición atómica:

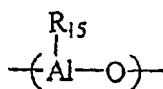


(b) derivados de órgano-aluminio seleccionados de entre aluminosanos y compuestos de fórmula general (V) AlR_3 en la que R es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$.

La relación molar entre los derivados de organoaluminio (b) y el titanio contenido en el catalizador soportado (a) oscila entre 5/1 y 2.000/1, preferentemente entre 10/1 y 1.000/1, más preferentemente entre 20/1 y 800/1.

Los ejemplos típicos de los compuestos de fórmula general (V) son AlMe_3 (trimetilaluminio), AlEt_3 (triethylaluminio), $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (trisobutilaluminio), $\text{Al}(\text{n-oct})_3$ (trioctilaluminio).

En cuanto a los aluminosanos se refiere, es sabido que existen compuestos que contienen enlaces Al-O-Al, con una relación variable O/Al, obtenida mediante la reacción, en condiciones controladas, de un alquilaluminio, o haluro de alquilaluminio, con agua u otros compuestos que contienen cantidades determinadas de agua disponible, como, por ejemplo, en el caso de la reacción de trimetil-aluminio con sulfato de aluminio hexahidratado, sulfato de cobre pentahidratado o sulfato de hierro pentahidratado. Los aluminosanos preferentemente utilizados para la formación del catalizador de polimerización de la presente invención son compuestos cíclicos i/o lineales oligo- o poliméricos caracterizados por la presencia de unidades repetidas de la siguiente fórmula:



en la que R_{15} es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, preferentemente metilo. Cada molécula de aluminosano contiene preferentemente entre 4 y 70 unidades repetidas que también pueden no ser iguales, pero contienen diferentes grupos R_{15} .

Los catalizadores preparados según el procedimiento de la presente invención pueden utilizarse sustancialmente en todos los procedimientos de homo-, co- y ter-polimerización conocidos de compuestos olefínicos insaturados. En particular, los catalizadores de la presente invención se utilizan en la homo- y co-polimerización de α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, y olefinas cíclicas por ejemplo, norborneno. Los procedimientos anteriores pueden realizarse en suspensión a baja presión (hasta 2 MPa (20 bares), o a presión media de 2 a 10 MPa (de 20 a 100 bares), a temperaturas comprendidas entre 30 y 100°C; o en una solución en un diluyente inerte a presiones que oscilan entre 1 y 15 MPa (10 a 150 bares) a temperaturas que oscilan entre 120 y 260°C; o en fase gaseosa, a temperaturas generalmente comprendidas en el intervalo entre 60 y 100°C, a presiones comprendidas entre 0,5 y 5 MPa (5 a 50 bares). Los polímeros o copolímeros

ES 2 343 240 T3

obtenidos de este modo pueden tener un amplio intervalo de peso molecular. Si el peso molecular ha de ser regulado en un valor inferior al valor máximo obtenible, es posible utilizar un agente de transferencia de cadena tal como, por ejemplo, hidrógeno, según la técnica anterior.

5 Los catalizadores preparados según el procedimiento de la presente invención pueden utilizarse también en la copolimerización de etileno con alfa-olefinas, particularmente propileno, y con olefinas cíclicas, y en la terpolimerización de etileno con alfa-olefinas y dienos no conjugados. Los copolímeros etileno-propileno elastoméricos y los terpolímeros etileno-propileno-dieno no conjugado para dar cauchos EPDM, son de particular interés.

10 El dieno no conjugado puede seleccionarse de entre:

- dienos alicíclicos con una cadena lineal tal como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno;
- 15 - dienos acíclicos con una cadena ramificada tal como 5-metil-1,4-hexadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno;
- dienos alicíclicos con un solo anillo tal como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclo-octadieno;
- 20 - los dienos que presentan anillos condensados y alicíclicos en puente tales como metiltetrahidroindeno, 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y 5-propenil-2-norborneno.

Preferentemente, el dieno se selecciona de entre ENB y 7-metil-1,6-octadieno.

25 Los copolímeros EP(D)M elastoméricos que pueden obtenerse con los catalizadores de la presente invención contienen normalmente de 10 a 98% en moles de propileno y cantidades no superiores al 5% de ENB.

Por último, el catalizador preparado según el procedimiento de la presente invención puede utilizarse en la preparación de copolímeros etileno-olefina cíclica, particularmente etileno-norborneno.

30 Cuando se opera con un procedimiento en el que el polímero que se forma es insoluble en el medio de reacción, repite la morfología del catalizador obteniendo partículas de polímero sueltas con un diámetro medio entre 5 y 20 veces mayor que la de la sílice utilizada para la preparación del catalizador.

35 Para una mejor comprensión de la presente invención se proporcionan los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Caracterización de las sílices

40 Las características del portador (superficie y volumen del poro) se determinaron por medio de BET mientras que la cantidad de -OH por medio de IR y valoración volumétrica del gas. El análisis BET se realizó utilizando un aparato SORPTOMATIC mod. 1900 Fisons. El análisis IR se efectuó en muestras de comprimidos tratados a 160°C al vacío utilizando un espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer 1800. La valoración volumétrica del gas se realizó 45 con trimetilaluminio utilizando diglima como disolvente. El diámetro de partícula se determinó mediante análisis granulométrico utilizando un instrumento Malvern Particle Size 2.600.

El contenido en humedad residual se determinó con un valorador Kart Fisher Metrohom modelo 684 KF Coulometer.

50 *Caracterización de los catalizadores soportados y de los carboxilatos de fórmulas generales (i) y (ii)*

La caracterización por espectroscopia ¹H-RMN se efectuó en un espectrómetro Bruker MSL-300.

55 La caracterización por espectroscopia FT-IR se efectuó en un espectrómetro 1800 FT-IR de Perkin-Elmer con una resolución de 4 cm⁻¹ y 64 exploraciones.

La determinación de titanio y magnesio se efectuó en un espectrómetro de plasma acoplado de manera inductiva (ICP) con detección de emisión atómica (AES) Perkin Elmer Plasma II.

60 La determinación del silicio y del cloro total se realizó por medio de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (FRX) secuencial Phillips PW 1.404/10 con un tubo de doble ánodo Sc/Mo.

65 El cloro total viene dado por la suma del cloro orgánico (es decir unido al titanio) y el cloro orgánico (es decir el cloro unido a un resto hidrocarbilo).

La medición se realizó en soluciones alcohólicas del complejo de titanio diluido con agua Milliq al 2% en peso de HNO₃ con una relación de 1:100 para la determinación del titanio y 1:1 para la del cloro. Las concentraciones de

ES 2 343 240 T3

titanio y cloro se calcularon sobre la base de una curva de calibración obtenida con soluciones con un valor conocido del elemento a determinar (Ti o Cl) y con una composición idéntica a la de las muestras (agua, EtOH, HNO₃).

- 5 La determinación del Cl inorgánico se efectuó por potenciometría utilizando un Titroprocessor 670 y un electrodo de Ag (cod. 6.0404.000) relleno de una solución saturada de KNO₃ (ambos de Metrohm). La solución alcohólica de la muestra se acidificó con H₂SO₄ 3 M y se valoró con AgNO₃ 0,1 N.

Caracterización de los polímeros

- 10 La medición del peso molecular se llevó a cabo mediante cromatografía de penetración en gel (GPC). Los análisis de las muestras se efectuaron en 1,2,4-triclorobenceno (estabilizado con N,N'-m-fenilendimaleimida) a 135°C con un cromatógrafo WATERS 150-CV utilizando un refractómetro diferencial Waters como detector. La separación cromatográfica se obtuvo con una serie de columnas μ -Styragel HT (Waters) con dimensiones de poro de 10³, 10⁴, 10⁵ Å, y 10⁶ Å, estableciendo un caudal de eluyente de 1 ml/min. Los valores de los datos se obtuvieron y procesaron mediante el programa informático Maxima 820 versión 3.30 (Millipore). La curva de calibración utilizada para calcular el peso molecular medio en número (Mn) y el peso molecular medio ponderado (Mw) se obtuvo utilizando muestras patrón de poliestireno con pesos moleculares comprendidos en el intervalo entre 6.500.000 y 2.000, y aplicando la ecuación de Mark-Houwink válida para polietileno y polipropileno lineales; los valores del peso molecular se corrigieron en relación con la composición del polímero utilizando una ecuación de Scholte.

- 20 Se determinó el contenido en propileno en los copolímeros etileno-propileno y los terpolímeros etileno-propileno-dieno en las muestras en forma de película utilizando un espectrómetro FT-IR Perkin Elmer 1800 con resolución de 4 cm⁻¹ y 64 exploraciones, midiendo las absorciones de la banda a 4.390 y 4.255 cm⁻¹, basándose en las curvas de calibración construidas con copolímeros de composición conocida.

- 25 La microestructura de los polímeros ($r_{E_{XP}}$, relación de reactividad de los monómeros y m/r, relación de la configuración meso-racémica para las unidades de propileno, se determinó por espectroscopia de ¹³C-RMN en un instrumento Bruker AM 300. los espectros de los polímeros se registraron en C₂D₂Cl₄:C₂H₂Cl₄ (mezcla 1:1 en volumen) a 100°C. El pico central de C₂D₂Cl₄ a 74,52 ppm se utilizó como referencia. El retardo entre una exploración y la siguiente es de 2 segundos y el impulso es igual a 8 μ s (aproximadamente 60°). Se obtuvieron 30.000 exploraciones para cada muestra. La relación de reactividad $r_{E_{XP}}$ se determinó según el método descrito en J.C. Carman, H.A. Harrington y C.E. Wilkes, *Macromolecules* 10, 536 (1977); la relación m/r se obtuvo examinando la zona de señales en relación con los carbonos *Sa δ* y *Sa γ* de metileno, según el método descrito en H.N. Cheng, *Macromolecules* 17, 1950 (1984).

- 35 La T_g (temperatura de transición vítrea) se determinó por medio de calorimetría de exploración diferencial con un Perkin-Elmer DSC-7.

*** Síntesis de los compuestos de fórmula general (II)

- 40 Ejemplo 1a

Síntesis de Mg(OCOCCl₃)₂ partiendo de MgO

- 45 Se añaden 408 gramos (2,5 moles) de ácido tricloroacético anhidro a una suspensión de 40 gramos (1 mol) de MgO en ml de heptano. La mezcla obtenida se calienta a la temperatura de reflujo y el agua formada como subproducto se elimina por destilación azeótropa. Al final de la reacción, se enfría la mezcla y se filtra. Se lava el sólido obtenido con pentano hasta la desaparición del exceso del ácido tricloroacético y a continuación se seca a 30°C y 13,3 Pa (10⁻³ mm Hg).

- 50 Se obtienen de este modo 331 gramos de Mg(OCOCCl₃)₂ (95% de rendimiento).

Análisis elemental (%):

Experimental: Mg 6,91; Cl 61

- 55

Teórico: Mg 6,96; Cl 60,94

Análisis IR ν (cm⁻¹) (nujol) 1.670, 1.398

- 60

Ejemplo 1b

Síntesis de Mg(OCOCCl₃)₂ partiendo de MgBu₂

- 65 Se añaden lentamente 327 gramos (2 moles) de ácido tricloroacético anhidro a 1 litro de MgBu₂ (1 M en heptano, Aldrich). Precipita un sólido blanco, que se filtra y se lava con pentano (6 x 100 ml), y a continuación se seca a 30°C y 13,3 Pa (10⁻³ mm Hg) durante 8 horas. Se obtienen de este modo 345 gramos de Mg(OCOCCl₃)₂ (99% de rendimiento).

ES 2 343 240 T3

Análisis elemental (%):

Experimental: Mg 6,80; Cl 61,5

5 Teórico: Mg 6,96; Cl 60,94

Análisis IR ν (cm^{-1}) (nujol) 1.670, 1.398

10 Ejemplo 1c

Síntesis de $\text{Mg}(\text{OCOCCl}_3)_2$ partiendo de MgCl_2

15 En este ejemplo y en los ejemplos siguientes, se utiliza cloruro de magnesio comercial (humedad residual inferior a 1% en peso) constituido por partículas con un diámetro comprendido entre 20 y 100 μm .

20 Se añaden lentamente 408 gramos (2,5 moles) de ácido tricloroacético anhidro a una suspensión de 95 gramos (1 mol) de MgCl_2 anhidro en 1000 ml de hexano, mantenido a 90°C. La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura constante hasta el desarrollo completo de ácido clorhídrico. La mezcla se enfría a continuación, se filtra, se lava el residuo sólido con pentano hasta la desaparición del exceso de ácido tricloroacético y a continuación se seca a 30°C y 13,13 Pa (10^{-3} mm Hg) durante 8 horas.

Se obtienen de este modo 332 gramos de $\text{Mg}(\text{OCOCCl}_3)_2$ (95% de rendimiento).

25 Análisis elemental (%):

Experimental: Mg 7,02; Cl 61,7

Teórico: Mg 6,96; Cl 60,94

30 Análisis IR ν (cm^{-1}) (nujol) 1.670, 1.398

35 Ejemplo 1d

Síntesis de $\text{Mg}(\text{OCOCCl}_3)$ partiendo de MgCl_2

40 Se añaden lentamente 163,2 gramos (1 mol) de ácido tricloroacético anhidro a una suspensión de 95 gramos (1 mol) de MgCl_2 anhidro en 1000 ml de hexano, mantenido a 90°C. La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura constante hasta el desarrollo completo de ácido clorhídrico. La mezcla se enfría a continuación, se filtra, se lava el residuo sólido con pentano hasta la desaparición del exceso de ácido tricloroacético y a continuación se seca a 30°C y 13,13 Pa (10^{-3} mm Hg) durante 8 horas.

Se obtienen de este modo 200 gramos de $\text{Mg}(\text{OCOCCl}_3)$ (90% de rendimiento).

45 Análisis elemental (%):

Experimental: Mg 11,02; Cl 64,03

50 Teórico: Mg 10,94; Cl 63,84

Análisis IR ν (cm^{-1}) (nujol) 1.668, 1.396

55 Ejemplo 2a

Síntesis de bis-(4,4,4-triclorobutanoato) de magnesio

60 Se añaden 403 g (2,1 moles) de ácido 4,4,4-triclorobutanoico a 95,2 g (1 mol) de MgCl_2 en suspensión en 2 litros de heptano. La suspensión se lleva a temperatura de reflujo bajo una corriente ligera de nitrógeno y se mantiene en el punto de ebullición hasta el completo desarrollo de HCl (8 a 12 horas). Tras el enfriamiento, la mezcla de reacción se trata con 10,1 g (0,1 moles) de trietilamina y se filtra. Se obtienen en el filtrado 390 g (96% de rendimiento) de producto, tras la evaporación y posterior secado (30°C, 13,3 Pa (10^{-3} mm Hg), 8 horas), como un sólido blanco con el análisis elemental siguiente:

65 Análisis elemental (%):

Experimental: Mg 5,98; Cl 52,3

ES 2 343 240 T3

Teórico: Mg 6,00; Cl 52,5

Análisis IR ν (cm^{-1}) (nujol) 1.594, 1.410

5

Ejemplo 2b

Síntesis de bis-(4,4,4-triclorobut-2-enoato) de magnesio

10 Se añaden 397,63 gramos (2,1 moles) de ácido 4,4,4-triclorobut-2-enoico a 95,2 gramos (1 mol) de MgCl_2 en suspensión en 2 litros de heptano. La suspensión se lleva a la temperatura de reflujo bajo una corriente ligera de nitrógeno y se mantiene en el punto de ebullición hasta el completo desarrollo de HCl (8 a 12 horas). Tras el enfriamiento, la mezcla de reacción se trata con 10,1 g (0,1 moles) de trietilamina y se filtra. Se obtienen en el filtrado 380 g (95% de rendimiento) de producto, tras la evaporación y posterior secado, con el análisis elemental siguiente:

15

Análisis elemental (%):

Experimental: Mg 5,98; Cl 54,0

20

Teórico: Mg 6,06; Cl 53,03

Análisis IR ν (cm^{-1}) (nujol) 1.584, 1.420

25 Ejemplo 2c

Síntesis de monocloruro-(2,4-dicloro-fenilacetato) de magnesio

30 Se añaden 215 gramos (1,05 moles) de ácido 2,4-dicloro-fenilacético a 95,2 g (1 mol) de MgCl_2 en suspensión en 2 litros de heptano. La suspensión se lleva a la temperatura de reflujo bajo una corriente ligera de nitrógeno y se mantiene en el punto de ebullición hasta el completo desarrollo de HCl (8 a 12 horas). Tras el enfriamiento, la mezcla de reacción se trata con 10,1 g (0,1 moles) de trietilamina y se filtra. Se obtienen en el filtrado 253,2 g (96% de rendimiento) de un sólido blanco, tras la evaporación y posterior secado como un sólido blanco con el análisis elemental siguiente:

35

Análisis elemental (%):

Experimental: Mg 9,06; Cl 40,8

40

Teórico: Mg 9,21; Cl 40,32

Análisis IR ν (cm^{-1}) (nujol) 1.580, 1.420

45 Ejemplo 2d

Síntesis de monocloruro-(4,4,4-tricloro-butanoato) de magnesio $\text{MgCl}(\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3)$

50 Se añaden 202 gramos (1,05 moles) de ácido 4,4,4-tricloro-butanoico a 95,2 gramos (1 mol) de MgCl_2 en suspensión en 2 litros de heptano. La suspensión se lleva a la temperatura de reflujo bajo una corriente ligera de nitrógeno y se mantiene en el punto de ebullición hasta el completo desarrollo de HCl (8 a 12 horas). Tras el enfriamiento, la mezcla de reacción se trata con 10,1 g (0,1 moles) de trietilamina y se filtra. Se obtienen en el filtrado 195 g (96% de rendimiento) de un producto sólido blanco, tras la evaporación y posterior secado (30°C, 13,3 Pa (10^{-3} Pa (10^{-3} mm Hg)), 8 horas).

55

Análisis elemental (%):

Experimental: Mg 9,45; Cl 57,0

60

Teórico: Mg 9,71; Cl 56,68

Análisis IR ν (cm^{-1}) (nujol) 1.593, 1.410

** *Síntesis de los compuestos de titanio de fórmula general (I)*

65

Se describe a continuación la preparación de alguno de los compuestos de fórmula general (I). En la solicitud de patente presentada por el mismo solicitante IT MI01A000858 se describen otras preparaciones.

ES 2 343 240 T3

Ejemplo 3

Síntesis de $Ti(OCOCCl_3)_3$

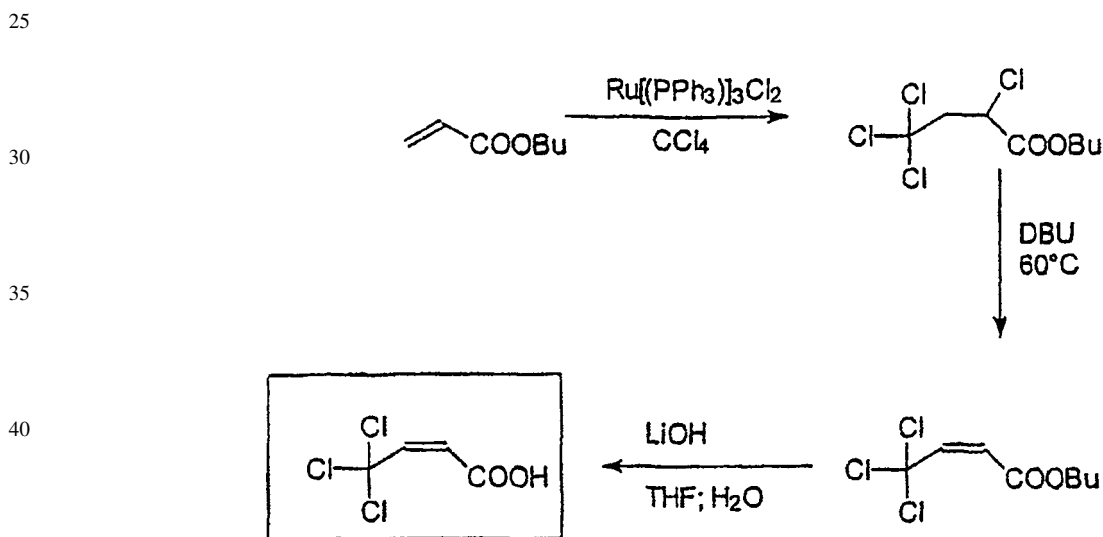
5 En un matraz de 250 ml bajo argón se cargan 10,66 g de CCl_3COOH (65,25 mmoles) disueltos en 50 ml de n-heptano. Se añaden 3,13 g de $TiCl_3$ (20,30 moles). Se deja la mezcla en agitación a la temperatura de reflujo durante 8 horas. Se filtra el sólido, se lava con hexano y se seca a temperatura ambiente durante 30 horas. Se obtiene 9,66 g (89% de rendimiento) del producto marrón.

10 Ti: 8,70% (valor teórico 8,94%)
 Cl (total): 57,9% (valor teórico 59,67%)
 Cl (iónico): < 1% (valor teórico 0%)
 15 IR (nujol): 1.609 cm^{-1} ($\nu_{\text{asim CO}_2}$); 1.404 cm^{-1} ($\nu_{\text{sim CO}_2}$)

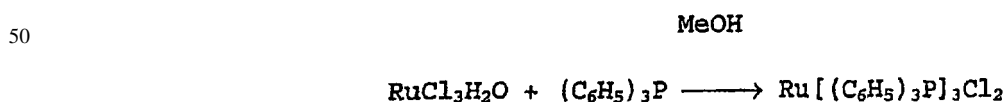
Ejemplo 4

Síntesis de tris-(4,4,4-tricloro-but-2-enoato de titanio) $(CCl_3CH=CHCOO)_3Ti$

1) Síntesis del ácido 4,4,4-tricloro-but-2-enoico

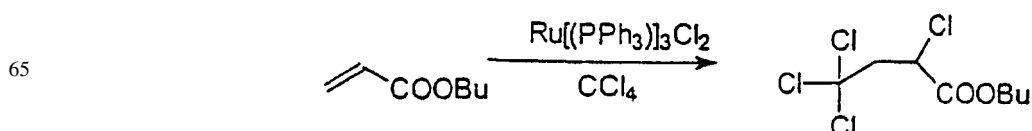


a) Síntesis del dicloruro de tris(trifenilfosfina) rutenio



55 Se disuelven bajo argón, 0,5 g de $RuCl_3 \cdot H_2O$, en 150 ml de metanol anhidro y la solución se calienta a reflujo durante 5 minutos. Se lleva a temperatura ambiente y se añaden 2,3 g de trifenilfosfina. La solución se lleva otra vez a temperatura de reflujo durante 3 horas. Se enfría a continuación a temperatura ambiente, se filtra y el sólido obtenido se seca a $25^\circ C$ y $13,3\text{ Pa}$ (10^{-3} mm Hg).

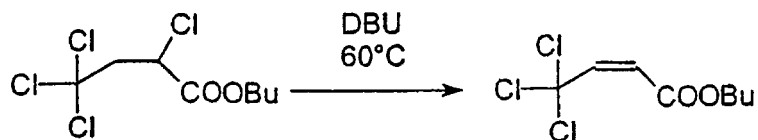
b) Síntesis de 4,4,4,2-tetraclorobutanoato de butilo



ES 2 343 240 T3

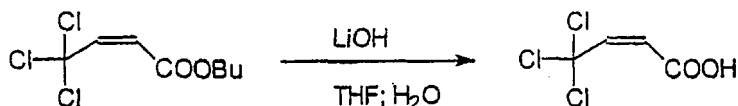
Se cargan en un matraz de 500 ml bajo argón, 12 g de acrilato de butilo (94 mmoles), 200 mg de $\text{RuCl}_2 [\text{PPh}_3]_3$ y 28 ml de tetracloruro de carbono. La mezcla se lleva a 90°C durante 4 horas. Durante el control por GC, se observa que se completa la reacción. Se enfría la mezcla, se añade éter de petróleo y se filtra la trifenilfosfina que precipita. Se obtienen 13 g de residuo en bruto durante la evaporación del disolvente, que se utilizan directamente en el paso posterior.

c) Síntesis de 4,4,4-tricloro-but-2-enoato de butilo



En un matraz de 250 ml se cargan bajo gas inerte 6 g de 4,4,4,2-tetracloro-butanoato de butilo (22,4 mmoles) en 20 ml de tolueno anhidro y se añaden con exotermia 5 ml de 1,8-diazabicyclo {5.4.0} undecan-7-eno (DBU). La mezcla se lleva a 60°C durante 3 horas. Durante el control por GC se observa que se completa la reacción; se enfría la mezcla, se añade agua, se extrae la mezcla con éter etílico y se deshidrata en Na_2SO_4 . El residuo obtenido tras la evaporación del disolvente y la purificación por cromatográfica en gel de sílice (eluyente: hexano/acetato de etilo = 9/1) pesa 4 g (76% de rendimiento).

d) Síntesis del ácido 4,4,4-tricloro-but-2-enoico



Se añaden 17,82 g de LiOH en 20 ml de agua a una solución que contiene 3 g de 4,4,4-tricloro-but-2-enoato de butilo (0,0128 moles) en 300 ml de THF. Se agita la mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente. Se lleva a continuación a pH neutro con adición de HCl 1 N, extraído con acetato de etilo y deshidratado en Na_2SO_4 . El sólido obtenido tras la evaporación del disolvente a presión reducida y lavado con éter de petróleo pesa 2,1 g (87% de rendimiento).

e) Síntesis de 4,4,4-tricloro-but-2-enoato de talio ($\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCOO}$)Tl

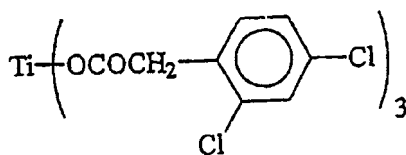
Se añaden 1,56 g de ácido 4,4,4-tricloro-but-2-enoico (8,4 mmoles) a una suspensión de 1,94 g de Tl_2CO_3 (4,2 mmoles) en 80 ml de metanol, mantenido en agitación. La mezcla se deja en agitación durante 4 horas temperatura ambiente. La solución se filtra a continuación y se evapora a 15°C y a 2,7 KPa (20 mm Hg). El sólido obtenido se lava con éter etílico (10 x 50 ml) y se seca a 10^{-3} mm Hg. Se obtienen 3,0 g (91% de rendimiento) de sal de talio en forma de un sólido blanco.

f) Síntesis de tris-(4,4,4-tricloro-but-2-enoato) de titanio ($\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCOO}$) $_3$ Ti

Se cargan bajo argón en un tubo de ensayo de 150 ml 0,79 g (2,15 mmoles) de $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ disueltos en 60 ml de THF anhidro. Se añaden lentamente 3 g de $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCOOTi}$ (6,54 mmoles). La solución cambia de color. Se deja en agitación durante aproximadamente 4 horas. Se filtra a continuación, se evapora y se seca el sólido resultante a 13,3 Pa (10^{-3} mm Hg) durante 24 horas. Se obtienen 1,40 g (95% de rendimiento) del complejo. Ti: 7,8%; Cl: 52,1%.

Ejemplo 5

Síntesis de tris-(2,4-diclorofenilacetato) de titanio ($2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-COO}$) $_3$ Ti



ES 2 343 240 T3

Se añade una solución de ácido 2,4-diclorofenilacético (Acros) en tolueno (11,3 g, 55 mmoles en 150 ml de disolvente) por sifonación a una suspensión de 2,8 g (18,2 mmoles) de $TiCl_3$ en 100 ml de tolueno, y posteriormente se añaden 0,3 ml de isopropiletilamina. Se calienta la mezcla a la temperatura de reflujo durante 5 horas. Se enfría a continuación, se reduce el volumen por evaporación al vacío, y a continuación se filtra. En la evaporación del filtrado, se obtienen 12 g (100% de rendimiento) de un producto sólido brillante. Ti: 7,25%; Cl: 33%.

Ejemplo 6

La sílice utilizada en el presente ejemplo y en los ejemplos siguientes se pretrató al vacío a 160° durante 8 horas.

Preparación del catalizador heterogéneo de fórmula $Si_{30}Mg_{4,5}Al_{0,7}Ti_1Cl_{39}$ (A)

En un tubo de ensayo con cola de 50 ml se cargan 27,5 ml de tolueno (igual al volumen acumulado total de los poros de SiO_2 más 40%), 5,77 g (0,017 moles) de $Mg(Cl_3CCOO)_2$ y 2,21 g (0,0042 moles) de $Ti(Cl_3CCOO)_3$ (relación molar Mg/Ti = 4), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se deja en agitación hasta su completa disolución.

Se cargan 10 g de SiO_2 (superficie: 285 m^2/g , diámetro de partícula medio = 35 μm , volumen de poro acumulado total = 1,95 ml/g, hidroxilos totales = 0,5 meq/g, humedad libre = 0,3%, volumen total de poro disponible = 19,5 ml), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera inerte, en un matraz de 250 ml provisto de un agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y toma de vacío con nitrógeno; en este momento, la solución preparada previamente se añade gota a gota mediante el embudo de goteo, manteniendo el sistema en agitación. Una vez se ha añadido la solución, la mezcla se mantiene en agitación a 30°C durante 1 h; se elimina el disolvente al vacío y se añade gota a gota una solución que contiene 11,5 g (0,047 moles) de sesquicloruro de etil-aluminio (EASC) en 27,5 ml de tolueno (relación molar $Cl_{EASC}/RCOO = 3$). Al final de la adición, la mezcla se lleva a 90°C y se mantiene en agitación durante 2 h. Se deja enfriar a aproximadamente 30°C, se añaden aproximadamente 30 ml de tolueno y se filtra la mezcla. El sólido obtenido se lava tres veces con tolueno y se seca al vacío.

El catalizador final presenta la composición siguiente: Si = 16,8% en peso, Mg = 2,3% en peso, Al = 0,4% en peso, Ti = 1,1% en peso, Cl = 27,2% en peso, C = 1,0% en peso ($Si_{30}Mg_{4,5}Al_{0,7}Ti_1Cl_{39}$).

Ejemplo 7

Preparación del componente catalítico heterogéneo de fórmula $Si_{27,8}Mg_1Al_{0,4}Ti_1Cl_{15}$ (B)

En un tubo de ensayo con cola de 50 ml se cargan 27,5 ml de tolueno (igual al volumen acumulado total de los poros de SiO_2 más 40%), 2,1 g (0,006 moles) de $Mg(Cl_3CCOO)_2$ y 3,1 g (0,006 moles) de $Ti(Cl_3CCOO)_3$ (relación molar Mg/Ti = 1), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se deja en agitación hasta su completa disolución.

Se cargan 10 g de SiO_2 (superficie: 285 m^2/g , diámetro de partícula medio = 35 μm , volumen de poro acumulado total = 1,95 ml/g, hidroxilos totales = 0,5 meq/g, humedad libre = 0,3%, volumen total de poro disponible = 19,5 ml), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera inerte, en un matraz de 250 ml equipado con un agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y toma de vacío con nitrógeno; en este momento, la solución preparada previamente se añade gota a gota mediante el embudo de goteo, manteniendo el sistema en agitación. Una vez se ha añadido la solución, la mezcla se mantiene en agitación a 30°C durante 1 h; se elimina el disolvente al vacío y se añade gota a gota una solución que contiene 7,4 g (0,03 moles) de sesquicloruro de etil-aluminio (EASC) en 27,5 ml de tolueno (relación molar $Cl_{EASC}/RCOO = 3$). Al final de la adición, la mezcla se lleva a 60°C y se mantiene en agitación durante 1 h. Se deja enfriar a aproximadamente 30°C, se añaden aproximadamente 30 ml de tolueno y se filtra la mezcla. El sólido obtenido se lava tres veces con tolueno y se seca al vacío.

El catalizador final presenta la composición siguiente: Si = 31,1% en peso, Mg = 1,0% en peso, Al = 0,4% en peso, Ti = 1,9% en peso, Cl = 20,9% en peso, C = 1,9% en peso ($Si_{27,8}Mg_1Al_{0,4}Ti_1Cl_{15}$).

Ejemplo 8

Preparación del catalizador de fórmula $Si_{28,1}Mg_{0,5}Al_{0,2}Ti_1Cl_{11,9}$ (C)

En un tubo de ensayo con cola de 50 ml se cargan 27,5 ml de tolueno (igual al volumen acumulado total de los poros de SiO_2 más 40%), 1,1 g (0,003 moles) de $Mg(Cl_3CCOO)_2$ y 3,2 g (0,006 moles) de $Ti(Cl_3CCOO)_3$ (relación molar Mg/Ti = 0,5), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se deja en agitación hasta su completa disolución.

Se cargan 10 g de SiO_2 (superficie: 285 m^2/g , diámetro de partícula medio = 35 μm , volumen de poro acumulado total = 1,95 ml/g, hidroxilos totales = 0,5 meq/g, humedad libre = 0,3%, volumen total de poro disponible = 19,5 ml),

ES 2 343 240 T3

después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera inerte, en un matraz de 250 ml equipado con un agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y toma de vacío con nitrógeno; en este momento, la solución preparada previamente se añade gota a gota mediante el embudo de goteo, manteniendo el sistema en agitación. Una vez se ha añadido la solución, la mezcla se mantiene en agitación a 30°C durante 1 h; se elimina el disolvente al vacío y se añade
5 gota a gota una solución que contiene 1,98 g (0,024 moles) de sesquicloruro de etil-aluminio (EASC) en 27,5 ml de tolueno, igual a aproximadamente el volumen disponible de poro total (relación molar $Cl_{EASC}/RCOO = 1$). Al final de la adición, la mezcla se lleva a 60°C y se mantiene en agitación durante 1 h. Se deja enfriar a aproximadamente 30°C, se añaden aproximadamente 30 ml de tolueno y se filtra la mezcla. El sólido obtenido se lava tres veces con tolueno y se seca al vacío.

10

El catalizador final presenta la composición siguiente: Si = 32,9% en peso, Mg = 0,5% en peso, Al = 0,18% en peso, Ti = 2,0% en peso, Cl = 11,9% en peso, C = 2,4% en peso ($Si_{28,1}Mg_{0,5}Al_{0,2}Ti_1Cl_{11,9}$).

15 Ejemplo 9

Preparación del catalizador heterogéneo de fórmula $Si_{40,3}Mg_{3,7}Al_{0,5}Ti_1Cl_{18,3}$ (D)

En un tubo de ensayo con cola de 50 ml se cargan 25 ml de tolueno (igual al volumen acumulado total de los poros de SiO_2 más 40%), 3,74 g (0,017 moles) de $Mg(Cl_3CCOO)_2$ y 2,23 g (0,0402 moles) de $Ti(Cl_3CCOO)_3$ (relación molar Mg/Ti = 4), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se deja en agitación hasta su completa disolución.

Se cargan 10 g de SiO_2 (superficie: 245 m^2/g , diámetro de partícula medio = 55 μm , volumen de poro acumulado total = 1,65 ml/g, hidroxilos totales = 0,8 meq/g, humedad libre = 0,7%, volumen total de poro disponible = 16,5 ml), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, en un matraz de 250 ml provisto de un agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y toma de vacío con nitrógeno; en este momento, la solución preparada previamente se añade gota a gota mediante el embudo de goteo, manteniendo el sistema en agitación. Una vez se ha añadido la solución, la mezcla se mantiene en agitación a 30°C durante 1 h; se elimina el disolvente al vacío
30 y se añade gota a gota una solución que contiene 7,33 g (0,03 moles) de sesquicloruro de etil-aluminio (EASC) en 25 ml de tolueno (relación molar $Cl_{EASC}/RCOO = 3$). Al final de la adición, la mezcla se lleva a 90°C y se mantiene en agitación durante 2 h. Se deja enfriar a aproximadamente 30°C, se añaden aproximadamente 20 ml de tolueno y se filtra la mezcla. El sólido obtenido se lava tres veces con tolueno y se seca al vacío.

35 El catalizador final presenta la composición siguiente: Si = 29,4% en peso, Mg = 2,6% en peso, Al = 0,44% en peso, Ti = 1,3% en peso, Cl = 19,4% en peso, C = 0,8% en peso ($Si_{40,3}Mg_{3,7}Al_{0,5}Ti_1Cl_{18,3}$).

Ejemplo 10

40

Preparación del catalizador heterogéneo de fórmula $Si_{27,6}Mg_{0,9}Al_{0,7}Ti_1Cl_{12,6}$ (E)

En un tubo de ensayo con cola de 50 ml se cargan 25 ml de tolueno (igual al volumen acumulado total de los poros de SiO_2 más 40%), 1,32 g (0,006 moles) de $Mg(Cl_3CCOO)_2$ y 3,2 g (0,006 moles) de $Ti(Cl_3CCOO)_3$ (relación molar Mg/Ti = 1), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se deja en agitación hasta su completa disolución.

Se cargan 10 g de SiO_2 (superficie: 245 m^2/g , diámetro de partícula medio = 55 μm , volumen de poro acumulado total = 1,65 ml/g, hidroxilos totales = 0,8 meq/g, humedad libre = 0,7%, volumen total de poro disponible = 16,5 ml), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, en un matraz de 250 ml provisto de un agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y toma de vacío con nitrógeno; en este momento, la solución preparada previamente se añade gota a gota mediante el embudo de goteo, manteniendo el sistema en agitación. Una vez se ha añadido la solución, la mezcla se mantiene en agitación a 30°C durante 1 h; se elimina el disolvente al vacío y se añade gota a gota una solución que contiene 5,94 g (0,024 moles) de sesquicloruro de etil-aluminio (EASC) en
55 25 ml de tolueno (relación molar $Cl_{EASC}/RCOO = 3$). Al final de la adición, la mezcla se lleva a 60°C y se mantiene en agitación durante 1 h. Se deja enfriar a aproximadamente 30°C, se añaden aproximadamente 20 ml de tolueno y se filtra la mezcla. El sólido obtenido se lava tres veces con tolueno y se deshidrata al vacío.

60 El catalizador final presenta la composición siguiente: Si = 32,4% en peso, Mg = 1,0% en peso, Al = 0,80% en peso, Ti = 2,0% en peso, Cl = 18,8% en peso, C = 1,6% en peso ($Si_{27,6}Mg_{0,9}Al_{0,7}Ti_1Cl_{12,6}$).

Ejemplo 11

65 *Preparación del catalizador de fórmula $Si_{59,4}Mg_{4,1}Al_{0,8}Ti_1Cl_{34,7}$ (F)*

En un tubo de ensayo con cola de 50 ml se cargan 27,5 ml de tolueno (igual al volumen acumulado total de los poros de SiO_2 más 40%), 4,82 g (0,012 moles) de $Mg(Cl_3C(CH_2)_2COO)_2$ y 1,85 g (0,003 moles) de $Ti(Cl_3C$

ES 2 343 240 T3

$(\text{CH}_2)_2\text{COO})_3$ (relación molar Mg/Ti = 4), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se deja en agitación hasta su completa disolución.

Se cargan 10 g de SiO_2 (superficie: $285 \text{ m}^2/\text{g}$, diámetro de partícula medio = $35 \mu\text{m}$, volumen de poro acumulado total = $1,95 \text{ ml/g}$, hidroxilos totales = $0,5 \text{ meq/g}$, humedad libre = $0,3\%$, volumen total de poro disponible = $19,5 \text{ ml}$), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera inerte, en un matraz de 250 ml equipado con un agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y toma de vacío con nitrógeno; en este momento, la solución preparada previamente se añade gota a gota mediante el embudo de goteo, manteniendo el sistema en agitación. Una vez se ha añadido la solución, la mezcla se mantiene en agitación a 30°C durante 1 h; se elimina el disolvente al vacío y se añade gota a gota una solución que contiene $8,2 \text{ g}$ ($0,033 \text{ moles}$) de sesquicloruro de etil-aluminio (EASC) en $27,5 \text{ ml}$ de tolueno (relación molar $\text{Cl}_{\text{EASC}}/\text{RCOO} = 3$). Al final de la adición, la mezcla se lleva a 90°C y se mantiene en agitación durante 2 h. Se deja enfriar a aproximadamente 30°C , se añaden aproximadamente 30 ml de tolueno y se filtra la mezcla. El sólido obtenido se lava tres veces con tolueno y se seca al vacío.

El catalizador final presenta la composición siguiente: Si = $28,2\%$ en peso, Mg = $1,7\%$ en peso, Al = $0,37\%$ en peso, Ti = $0,8\%$ en peso, Cl = $20,8$ en peso, C = $2,1\%$ en peso ($\text{Si}_{59,4}\text{Mg}_{4,1}\text{Al}_{0,8}\text{Ti}_1\text{Cl}_{34,7}$).

Ejemplo 12

Preparación del componente catalítico heterogéneo de fórmula $\text{Si}_{45,5}\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_{0,8}\text{Ti}_1\text{Cl}_{38}$ (G)

En un tubo de ensayo con cola de 50 ml se cargan $27,5 \text{ ml}$ de tolueno (igual al volumen acumulado total de los poros de SiO_2 más 40%), $5,77 \text{ g}$ ($0,017 \text{ moles}$) de $\text{Mg}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_2$ y $2,58 \text{ g}$ ($0,0042 \text{ moles}$) de $\text{Ti}(\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_3$ (relación molar Mg/Ti = 4), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se deja en agitación hasta su completa disolución.

Se cargan 10 g de SiO_2 (superficie: $285 \text{ m}^2/\text{g}$, diámetro de partícula medio = $35 \mu\text{m}$, volumen de poro acumulado total = $1,95 \text{ ml/g}$, hidroxilos totales = $0,5 \text{ meq/g}$, humedad libre = $0,3\%$, volumen total de poro disponible = $19,5 \text{ ml}$), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, en un matraz de 250 ml provisto de un agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y toma de vacío con nitrógeno; en este momento, la solución preparada previamente se añade gota a gota mediante el embudo de goteo, manteniendo el sistema en agitación. Una vez se ha añadido la solución, la mezcla se mantiene en agitación a 30°C durante 1 h; se elimina el disolvente al vacío y se añade gota a gota una solución que contiene $11,5 \text{ g}$ ($0,047 \text{ moles}$) de sesquicloruro de etil-aluminio (EASC) en $27,5 \text{ ml}$ de tolueno (relación molar $\text{Cl}_{\text{EASC}}/\text{RCOO} = 3$). Al final de la adición, la mezcla se lleva a 90°C y se mantiene en agitación durante 2 h. Se deja enfriar a aproximadamente 30°C , se añaden aproximadamente 30 ml de tolueno y se filtra la mezcla. El sólido obtenido se lava tres veces con tolueno y se seca al vacío.

El catalizador final presenta la composición siguiente: Si = $25,6\%$ en peso, Mg = $2,2\%$ en peso, Al = $0,43\%$ en peso, Ti = $1,1\%$ en peso, Cl = $26,7\%$ en peso, C = $1,1\%$ en peso ($\text{Si}_{45,5}\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_{0,8}\text{Ti}_1\text{Cl}_{38}$).

Ejemplo 13

Preparación del catalizador de fórmula $\text{Si}_{41,2}\text{Mg}_4\text{Al}_{0,7}\text{Ti}_1\text{Cl}_{34}$ (H)

En un tubo de ensayo con cola de 50 ml se cargan $27,5 \text{ ml}$ de tolueno (igual al volumen acumulado total de los poros de SiO_2 más 40%), $5,88 \text{ g}$ ($0,017 \text{ moles}$) de $\text{Mg}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_2$ y $2,59 \text{ g}$ ($0,042 \text{ moles}$) de $(\text{Cl}_3\text{CCH}=\text{CHCOO})_3$ (relación molar Mg/Ti = 4), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se deja en agitación hasta su completa disolución.

Se cargan 10 g de SiO_2 (superficie: $285 \text{ m}^2/\text{g}$, diámetro de partícula medio = $35 \mu\text{m}$, volumen de poro acumulado total = $1,95 \text{ ml/g}$, hidroxilos totales = $0,5 \text{ meq/g}$, humedad libre = $0,3\%$, volumen total de poro disponible = $19,5 \text{ ml}$), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, en un matraz de 250 ml equipado con un agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y toma de vacío con nitrógeno; en este momento, la solución preparada previamente se añade gota a gota mediante el embudo de goteo, manteniendo el sistema en agitación. Una vez se ha añadido la solución, la mezcla se mantiene en agitación a 30°C durante 1 h; se elimina el disolvente al vacío y se añade gota a gota una solución que contiene $11,5 \text{ g}$ ($0,047 \text{ moles}$) de sesquicloruro de etil-aluminio (EASC) en $27,5 \text{ ml}$ de tolueno (relación molar $\text{Cl}_{\text{EASC}}/\text{RCOO} = 3$). Al final de la adición, la mezcla se lleva a 90°C y se mantiene en agitación durante 2 h. Se deja enfriar a aproximadamente 30°C , se añaden aproximadamente 30 ml de tolueno y se filtra la mezcla. El sólido obtenido se lava tres veces con tolueno y se seca al vacío.

El catalizador final presenta la composición siguiente: Si = $28,8\%$ en peso, Mg = $2,5\%$ en peso, Al = $0,47\%$ en peso, Ti = $1,2\%$ en peso, Cl = $29,9\%$ en peso, C = $0,9\%$ en peso ($\text{Si}_{41,2}\text{Mg}_4\text{Al}_{0,7}\text{Ti}_1\text{Cl}_{34}$).

ES 2 343 240 T3

Ejemplo 14

Preparación del catalizador de fórmula $Si_{40}Mg_{3,9}Al_{0,9}Ti_1Cl_{29,6}$ (L)

- 5 En un tubo de ensayo con cola de 50 ml se cargan 27,5 ml de tolueno (igual al volumen acumulado total de los poros de SiO_2 más 40%), 5,89 g (0,017 moles) de $Mg(Cl_3CCOO)_2$ y 2,76 g (0,0042 moles) de $Ti(2,4-Cl_2C_6H_3CH_2COO)_3$ (relación molar $Mg/Ti = 4$), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, y la mezcla se deja en agitación hasta su completa disolución.
- 10 Se cargan 10 g de SiO_2 (superficie: 285 m^2/g , diámetro de partícula medio = 35 μm , volumen de poro acumulado total = 1,95 ml/g, hidroxilos totales = 0,5 meq/g, humedad libre = 0,3%, volumen total de poro disponible = 19,5 ml), después de efectuar vacío con nitrógeno y en una atmósfera de nitrógeno, en un matraz de 250 ml equipado con un agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro y toma de vacío con nitrógeno; en este momento, la solución preparada previamente se añade gota a gota mediante el embudo de goteo, manteniendo el sistema en agitación. Una vez se ha añadido la solución, la mezcla se mantiene en agitación a 30°C durante 1 h; se elimina el disolvente al vacío y se añade gota a gota una solución que contiene 11,5 g (0,047 moles) de sesquicloruro de etil-aluminio (EASC) en 27,5 ml de tolueno (relación molar $Cl_{EASC}/RCOO = 3$). Al final de la adición, la mezcla se lleva a 90°C y se mantiene en agitación durante 2 h. Se deja enfriar a aproximadamente 30°C, se añaden aproximadamente 30 ml de tolueno y se filtra la mezcla. El sólido obtenido se lava tres veces con tolueno y se seca al vacío.
- 20 El catalizador final presenta la composición siguiente: Si = 25,8% en peso, Mg = 2,2% en peso, Al = 0,52% en peso, Ti = 1,1% en peso, Cl = 23,9% en peso, C = 1,7% en peso ($Si_{40}Mg_{3,9}Al_{0,9}Ti_1Cl_{29,6}$).

Ejemplos 15-20

Polimerización de propileno en solución

- 30 Se efectúa el vacío con nitrógeno durante por lo menos tres veces a 90°C y durante aproximadamente 2 horas, en un autoclave Buchi con un reactor de acero de 1 litro, equipado con una bureta para la alimentación del catalizador, agitador de paletas, termorresistencia y camisa de calefacción conectada a un termostato para el control de temperatura. Antes de cada prueba se realiza un enjuague del reactor, manteniendo una solución que contiene 250 ml de heptano anhidro y 2,5 ml de $Al(i-Bu)_3$ en agitación a 90°C durante aproximadamente 2 horas. Los contenidos del reactor se descargan a través de una válvula situada en el fondo bajo una ligera presión de nitrógeno y una solución que contiene 500 ml de heptano y 0,2 ml de $Al(i-Bu)_3$ (0,8 mmoles) se carga en el autoclave. Se presuriza el autoclave introduciendo 33 g de propileno (4 ata) (medidos mediante un medidor de caudal HI-TECH modelo F 201 C-FA-22-V-M FC) y el aparato en su conjunto se regula con un termostato a 65°C. En este momento, una suspensión del catalizador de Ti (Ti = 0,002 mmoles, relación molar $Al/Ti = 400$) en 10 ml de heptano se carga por medio de una ligera sobrepresión de nitrógeno, mediante la bureta situada en la cabeza del autoclave. Una vez se ha cargado el catalizador, el sistema se lleva a 0,69 MPa (7 ata) alimentando propileno. El sistema se mantiene durante 1 hora a esta presión de 0,69 MPa (7 ata) mediante una corriente de propileno. Al final, el contenido del reactor se descarga a presión por medio de la válvula situada en el fondo y se coagula en aproximadamente 1 litro de etanol. El polímero obtenido (polipropileno) se separa mediante filtración, se lava con acetona y se seca al vacío a 40°C durante 8 horas.

- 45 La Tabla 2 indica los resultados obtenidos.

Ejemplos 21-24

Copolimerización de propileno-etileno en solución

- 55 Se efectúa vacío con nitrógeno durante por lo menos tres veces a 90°C y durante aproximadamente 2 horas, en un autoclave Buchi con un reactor de acero de 1 litro, equipado con una bureta para la alimentación del catalizador, agitador de paletas, termorresistencia y camisa de calefacción conectada a un termostato para el control de temperatura. Antes de cada prueba se realiza un enjuague del reactor, manteniendo una solución que contiene 250 ml de heptano anhidro y 2,5 ml de $Al(i-Bu)_3$ en agitación a 90°C durante aproximadamente 2 horas. El contenido del reactor se descarga a través de una válvula situada en el fondo bajo una ligera presión de nitrógeno y una solución que contiene 500 ml de heptano y 0,2 ml de $Al(i-Bu)_3$ (0,8 mmoles) se carga en el autoclave. Se presuriza el autoclave introduciendo en orden: propileno (33 g, 0,39 MPa (4 ata)) (medidos mediante un medidor de caudal HI-TECH modelo F 201 C-FA-22-V-M FC) y el aparato en su conjunto se regula con un termostato a 65°C. En este momento, una suspensión del catalizador de Ti (Ti = 0,01 mmoles, relación molar $Al/Ti = 800$) en 10 ml de heptano se carga por medio de una sobrepresión ligera de nitrógeno, mediante la bureta situada en la cabeza del autoclave. Una vez se ha cargado el catalizador, el sistema se lleva a 0,69 MPa (7 ata) con propileno y se mantiene durante 1 hora a esta presión de 0,69 MPa (7 ata) mediante una corriente de propileno. Al final, el contenido del reactor se descarga a presión por medio de la válvula situada en el fondo y se coagula en aproximadamente 1 litro de etanol. El polímero obtenido se separa mediante filtración, se lava con acetona y se seca al vacío a 40°C durante 8 horas.

- 65 La Tabla 3 indica los resultados obtenidos.

ES 2 343 240 T3

Ejemplos 25-28

Polimerización de hexano en solución

5 El vacío con nitrógeno se efectúa durante por lo menos tres veces en un matraz de vidrio de 250 ml equipado con un agitador de paletas. Se introducen los siguientes productos en orden: 100 ml de heptano, 12 ml (8 g) de 1-hexeno, 0,25 ml (1,0 mmoles) de Al(i-Bu)₃; se añade a continuación una suspensión del catalizador de Ti (Ti = 0,1 mmoles, relación molar Al/Ti = 10) en 10 ml de heptano. Una vez se ha cargado el catalizador, la mezcla se deja durante 5 horas a aproximadamente 40°C. al final, se descargan los contenidos del matraz y se coagulan en aproximadamente 600 ml de metanol. El polímero se separa por filtración, se lava con acetona y se seca al vacío a 40°C durante aproximadamente 8 horas.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 4.

15 Ejemplos 29-31

Terpolimerización de propileno-etileno-5-etiliden-2-norborneno (ENB) en solución

20 Se efectúa vacío con nitrógeno durante por lo menos tres veces a 90°C y durante aproximadamente 2 horas, en un autoclave Buchi con un reactor de acero de 2 litros, equipado con una bureta para la alimentación del catalizador, agitador de paletas, termorresistencia y camisa de calefacción conectada a un termostato para el control de temperatura. Antes de cada prueba se realiza un enjuague del reactor, manteniendo una solución que contiene 500 ml de heptano anhidro y 5 ml de Al(i-Bu)₃ en agitación a 90°C durante aproximadamente 2 horas. El contenido del reactor se descarga a través de una válvula situada en el fondo bajo una ligera presión de nitrógeno y una solución que contiene 1 litro de heptano y 10 ml de ENB (75 mmoles) y 0,53 ml de Al(i-Bu)₃ (2,1 mmoles) se carga en el autoclave. Se presuriza el autoclave introduciendo en orden: 200 g de propileno (0,48 MPa (4,9 ata)) y 7 g de etileno (0,1 MPa (1 ata)) (medidos mediante un medidor de caudal HI-TECH modelo F 201 C-FA-22-V-M FC) y el aparato en su conjunto se regula con un termostato a 30°C. En este momento, una suspensión del catalizador de Ti (Ti = 0,042 mmoles, relación molar Al/Ti = 50) en 10 ml de heptano se carga por medio de una sobrepresión ligera de nitrógeno, mediante la bureta situada en la cabeza del autoclave. Una vez se ha cargado el catalizador, el sistema se lleva a 0,69 MPa (7 ata) mediante etileno y se mantiene a esta presión durante 1 hora mediante una corriente de etileno. Al final, el contenido del reactor se descarga a presión por medio de la válvula situada en el fondo y se coagula en aproximadamente 3 litros de etanol. El polímero obtenido se separa mediante filtración, se lava con acetona y se seca al vacío a 40°C durante aproximadamente 8 horas.

En la Tabla 5 se indican los resultados de la experimentación relativa.

40 Ejemplos 32-34

Copolimerización de etileno-propileno en propileno líquido

Se efectúa vacío con nitrógeno durante por lo menos tres veces a 90°C y durante aproximadamente 2 horas, en un autoclave Buchi con un reactor de acero de 500 ml, equipado con una bureta para la alimentación del catalizador, agitador de paletas, termorresistencia y camisa de calefacción conectada a un termostato para el control de temperatura. Antes de cada prueba se realiza un enjuague del reactor, manteniendo una solución que contiene 100 ml de heptano anhidro y 1 ml de Al(i-Bu)₃ en agitación a 90°C durante aproximadamente 2 horas. El contenido del reactor se descarga a través de una válvula situada en el fondo bajo una ligera presión de nitrógeno y 120 g de propileno líquido se cargan en el autoclave a 23°C. El reactor se lleva entonces a la temperatura de polimerización de 40°C y se introducen 0,53 ml de Al(i-Bu)₃ (2,1 mmoles); se carga posteriormente etileno gaseoso hasta que se alcanza la presión de equilibrio (20-22 ata). En este momento, una suspensión del catalizador de Ti (Ti = 0,042 mmoles, relación molar Al/Ti = 50) en 10 ml de heptano se carga por medio de una sobrepresión ligera de nitrógeno, mediante la bureta situada en la cabeza del autoclave. Una vez se ha cargado el catalizador, el sistema se deja durante 1 hora y se mantiene a una presión constante mediante una corriente de etileno. Al final, se interrumpe la polimerización por desgasificación rápida de los monómeros residuales. El polímero se recupera, tras lavado con alcohol etílico y se seca al vacío a 40°C durante aproximadamente 8 horas.

En la Tabla 6 se indican los resultados de la experimentación relativa.

60 Ejemplos 35

Polimerización de etileno-propileno en suspensión

65 Se efectúa vacío con nitrógeno durante por lo menos tres veces a 90°C y durante aproximadamente 2 horas, en un autoclave Buchi con un reactor de acero de 1 litro, equipado con una bureta para la alimentación del catalizador, agitador de paletas, termorresistencia y camisa de calefacción conectada a un termostato para el control de temperatura. Antes de cada prueba se realiza un enjuague del reactor, manteniendo una solución que contiene 500 ml de heptano

ES 2 343 240 T3

anhidro y 5 ml de $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ en agitación a 90°C durante aproximadamente 2 horas. El contenido del reactor se descarga a través de una válvula situada en el fondo bajo una ligera presión de nitrógeno y una solución que contiene 1 litro de heptano y 0,53 ml de $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (2,1 mmoles) se carga en el autoclave. Se presuriza el autoclave introduciendo 100 g de propileno (0,34 MPa (3,5 ata)) (medidos mediante un medidor de caudal HI-TECH modelo F 201 C-FA-22-V-M FC) y el aparato en su conjunto se regula con un termostato a 30°C . En este momento, una suspensión del catalizador C ($\text{Ti} = 0,042$ mmoles, relación molar $\text{Al}/\text{Ti} = 50$) en 10 ml de heptano se carga por medio de una ligera sobrepresión de nitrógeno, mediante la bureta situada en la cabeza del autoclave. Una vez se ha cargado el catalizador, el sistema se lleva a 0,69 MPa (7 ata) con etileno y se mantiene a una presión constante 0,69 MPa (7 ata) mediante una corriente de propileno. Al final, el contenido del reactor se descarga a presión por medio de la válvula situada en el fondo y se coagula en aproximadamente 1 litro de etanol. El polímero se separa mediante filtración, se lava con acetona y se seca al vacío a 40°C durante 8 horas.

Se obtienen 16,4 g ($285 \text{ kg}_{\text{pol.}}/\text{g}_{\text{Ti}}$) de un copolímero de etileno-propileno suelto, que contiene 12,4% en moles de propileno, $r_{\text{E}}x_{\text{rP}} = 1,2$; $P_{\text{m}} = 390.000$, $\text{MWD} = 3,6$ y que tiene un diámetro de partícula medio de $220 \mu\text{m}$.

Ejemplos 36-37

Copolimerización de etileno-norborneno (NB) en solución

Se efectúa vacío con nitrógeno durante por lo menos tres veces a 90°C y durante aproximadamente 2 horas, en un autoclave Buchi con un reactor de acero de 2 litros, equipado con una bureta para la alimentación del catalizador, agitador de paletas, termorresistencia y camisa de calefacción conectada a un termostato para el control de temperatura. Antes de cada prueba se realiza un enjuague del reactor, manteniendo una solución que contiene 500 ml de heptano anhidro y 5 ml de $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ en agitación a 90°C durante aproximadamente 2 horas. El contenido del reactor se descarga a través de una válvula situada en el fondo bajo una ligera presión de nitrógeno y una solución que contiene 1 litro de heptano, NB (en la cantidad indicada en la Tabla 7) y 0,53 ml de $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (2,1 mmoles) se carga en el autoclave. El sistema total se regula con termostato a 30°C y una suspensión del catalizador de Ti ($\text{Ti} = 0,042$ mmoles, relación molar $\text{Al}/\text{Ti} = 50$) en 10 ml de heptano se carga por medio de una ligera sobrepresión de nitrógeno, mediante la bureta situada en la cabeza del autoclave. Una vez se ha cargado el catalizador, el sistema se deja funcionar durante 1 hora y se mantiene a una presión constante (3 ata) mediante una corriente de etileno. Al final, el contenido del reactor se descarga a presión por medio de la válvula situada en el fondo y se coagula en aproximadamente 3 litros de etanol. El polímero se separa mediante filtración, se lava con acetona y se seca al vacío a 40°C durante 8 horas.

En la Tabla 7 se indican los resultados de la experimentación relativa.

(Tabla pasa a página siguiente)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

TABLA 1
SUMARIO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Ejemplo	Abrev.	Complejo de magnesio	Complejo de titanio	Mg/Ti	Cl _{EASC} /R _{COO}	Composición atómica
6	A	Mg(Cl ₃ CCOO) ₂	Ti(Cl ₃ CCOO) ₃	4	3	Si ₃₀ Mg _{4,5} Al _{0,7} Ti ₁ Cl ₃₀
7	B	Mg(Cl ₃ CCOO) ₂	Ti(Cl ₃ CCOO) ₃	1	3	Si _{27,8} Mg ₁ Al _{0,4} Ti ₁ Cl ₁₅
8	C	Mg(Cl ₃ CCOO) ₂	Ti(Cl ₃ CCOO) ₃	0,5	1	Si _{28,1} Mg _{0,5} Al _{0,2} Ti ₁ Cl _{1,9}
9	D	Mg(Cl ₃ CCOO)Cl	Ti(Cl ₃ CCOO) ₃	4	3	Si _{40,3} Mg _{3,7} Al _{0,5} Ti ₁ Cl _{18,3}
10	E	Mg(Cl ₃ CCOO)Cl	Ti(Cl ₃ CCOO) ₃	1	3	Si _{27,6} Mg _{0,9} Al _{0,7} Ti ₁ Cl _{12,6}
11	F	Mg(Cl ₃ C(CH ₂) ₂ COO) ₂	Ti(Cl ₃ C(CH ₂) ₂ COO) ₃	4	3	Si _{59,4} Mg _{4,1} Al _{0,8} Ti ₁ Cl _{34,7}
12	G	Mg(Cl ₃ CCOO) ₂	Ti(Cl ₃ C(CH ₂) ₂ COO) ₃	4	3	Si _{45,5} Mg _{4,5} Al _{0,8} Ti ₁ Cl ₃₈
13	H	Mg(Cl ₃ CCOO) ₂	Ti(Cl ₃ CCH=CHCOO) ₃	4	3	Si _{41,2} Mg ₄ Al _{0,7} Ti ₁ Cl ₃₄
14	L	Mg(Cl ₃ CCOO) ₂	Ti(2,4-C ₁₂ H ₆ CH ₃ CH ₂ COO) ₃	4	3	Si ₄₀ Mg _{3,9} Al _{0,9} Ti ₁ Cl _{29,6}

TABLA 6
CATALIZADORES SOPORTADOS A BASE DE TITANIO
COPOLIMERIZACIÓN ETILENO- PROPILENO EN MONÓMERO LÍQUIDO

Ejemplo	Catalizador	Actividad Kg _{Pol} /g _n	C ₃ % moles	r _{EXFP}	M _w x 10 ⁻³	MWD
32	Si _{27,8} Mg ₁ Al _{0,4} Ti ₁ Cl ₁₅ (B)	300	27,5	1,16	456	6,6
33	Si _{28,1} Mg _{0,5} Al _{0,2} Ti ₁ Cl _{11,9} (C)	250	30,8	0,95	311	6,2
34	Si _{27,6} Mg _{0,9} Al _{0,7} Ti ₁ Cl _{12,6} (E)	270	28,1	1,21	215	6,1

TABLA 7
CATALIZADORES SOPORTADOS A BASE DE TITANIO
COPOLIMERIZACIÓN ETILENO-NORBORNENO EN SOLUCIÓN

Ejemplo	Catalizador	Alimentación de NB moles	Actividad Kg _{Pol} /g _n	Enlace NB % moles	T _g [°C]	M _w x 10 ⁻³	MWD
36	Si ₃₀ Mg _{4,5} Al _{0,7} Ti ₁ Cl ₃₉ (A)	0,73	191	2,2	130	180	5,4
37	Si ₃₀ Mg _{4,5} Al _{0,7} Ti ₁ Cl ₃₉ (A)	1,10	68	4,1	122	142	5,7

Comentarios a las tablas

Todos los catalizadores indicados en la Tabla 1 producen polímeros con altos valores de Pm. Además los rendimientos son mucho mayores que los de los complejos de titanio correspondientes utilizados como tales y dados a conocer en la solicitud de patente en trámite presentada por el mismo solicitante (IT MI01A000858).

En la Tabla 2, puede apreciarse que con una disminución en la cantidad de cloro en el catalizador, existe una reducción en la actividad catalítica (compárese los ejemplos 15 y 16). La actividad catalítica aumenta además con un alargamiento en la cadena clorocarboxílica del ligando presente tanto en el complejo de titanio (compárese los ejemplos 15 y 18) como en el complejo de magnesio (compárese los ejemplos 17 y 18). Todos los polipropilenos producidos son principalmente de polímeros tipo atáctico (m/r aproximadamente 60/40), mientras que las distribuciones de peso molecular están comprendidas entre 4 y 8, presentando una tendencia hacia valores menores con un alargamiento de la cadena en el ligando clorocarboxílico presente en el complejo de titanio (compárese los ejemplos 15 y 16 con 17-19).

La utilización de etileno en la polimerización ocasiona un aumento en la actividad catalítica (compárese el Ejemplo 15 de la Tabla 2 con 22 de la Tabla 3). En la Tabla 3 puede observarse también que los catalizadores con una relación Mg/Ti = 1 incorporan más etileno con respecto a aquellos con una relación Mg/Ti = 4 (compárese los ejemplos 21 y 22) mientras que la presencia de ligandos clorocarboxílicos de cadena larga produce también, en este caso, valores de MWD inferiores (Ejemplos 23 y 24).

La Tabla 4 en relación con la polimerización de hexano muestra valores de compresión altos con respecto a la alimentación de monómero (> 95%) cuando se utilizan catalizadores con un alto contenido en plomo mientras que existen valores de conversión bajos con una disminución en el contenido de cloro (compárese los Ejemplos 25 y 26). Los valores de Mw son superiores a 300.000 mientras que los valores de MWD están comprendidos en el intervalo entre 3 y 5.

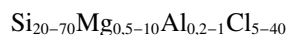
A partir de los datos de la Tabla 5 en relación con los terpolímeros EPDM y de la Tabla 6 en relación con los copolímeros de EPR, se aprecia una ligera disminución de actividad con una disminución en el contenido de cloro (compárese el Ejemplo 29 con 30-31 de la Tabla 5 y el Ejemplo 32 con 33-34 de la Tabla 6) y también una tendencia a disminuir los valores de r_{EXFP} con una disminución en la relación Mg/Ti (compárese los Ejemplos 29 a 31 con 30 de la Tabla 5 y los Ejemplos 32-34 con 33 de la Tabla 6). Las características de los polímeros relativos no cambian significativamente con una variación en la composición atómica de los catalizadores a examen.

Por último, la Tabla 7 indica ensayos de copolimerización de etileno-norborneno que especifican las características obtenidos utilizando un solo catalizador con una relación Mg/Ti = 4.

ES 2 343 240 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un catalizador soportado sobre sílice, activo en la polimerización, co-polimerización y terpolimerización de compuestos insaturados olefínicos, presentando la sílice anterior un área de superficie $\geq 200 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro acumulado total superior a 1 ml/g, como se ha medido por el método BET, una cantidad de hidroxilos de superficie totales (aislados, vecinales, geminales) comprendida entre 0,4 e inferior a 1,0 miliequivalentes (meq)/g, un diámetro de partícula medio comprendido entre $5 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$, un contenido en humedad libre inferior o igual a 2% en peso, en el que dicho catalizador contiene de 0,5 a 3,0% en peso de titanio con respecto al peso total del catalizador, y además Si, Mg, Al y Cl en la composición atómica siguiente con respecto al titanio:



comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

(i) deposición en los poros de la sílice anterior de por lo menos una solución de

(i1) por lo menos un compuesto de magnesio seleccionado de entre bis-halocarboxilatos de magnesio y halo-carboxilatos de halógeno magnesio que presentan la fórmula general (II)



en la que

- X' es un halógeno, excluyendo el yodo;

- m se selecciona de entre 0 a 1;

- R' es un radical hidrocarbilo monofuncional clorado que presenta de 1 a 20 átomos de carbono y de 1 a 6 átomos de cloro;

y

(i2) por lo menos un compuesto de titanio seleccionado de entre halocarboxilatos de titanio que presenta la fórmula general (I):



en la que:

- $p + n = 3, 4$;

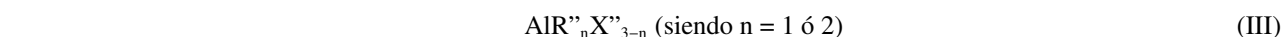
- $n \geq 1$;

- R presenta el mismo significado que R';

- X se selecciona de entre cloro, bromo, alcoxilo, carboxilo, grupo beta-dicarbonilo;

en el que en la relación atómica entre el Mg en (II) y Ti en (I) está comprendida entre 0,5/1 y 10/1;

(ii) deposición posterior, sobre la sílice que contiene compuestos de magnesio y titanio obtenidos al final de la etapa (i), de una solución de uno o más compuestos de halógeno-alquilo de aluminio seleccionados de entre los que presentan la fórmula general



y



en las que R'' es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, X'' es cloro o bromo; y en el que la relación entre la suma de los átomos de halógeno en (III) y/o (IV) y los grupos de carboxilo totales en (I) y (II) está comprendida entre 0,3/1 y 10/1;

ES 2 343 240 T3

(iii) obtener un catalizador soportado constituido por sílice porosa que contiene, dentro de los poros, compuestos de magnesio, titanio, aluminio y subproductos esencialmente a base de aluminio, por reacción, dentro de los poros de sílice que contienen compuestos de Ti, Mg, Al obtenidos al final de la etapa (ii), entre los compuestos de halógenoalquilo de aluminio que presentan la fórmula general (III) o (IV) y los compuestos (I) y (II);

(iv) recuperar el catalizador soportado obtenido al final de la etapa (iii), tras la eliminación por lavado, de los subproductos a base de aluminio.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sílice presenta una superficie comprendida entre 250 y 400 m²/g.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sílice presenta un volumen de poro acumulado comprendido preferentemente entre 1,1 y 3 ml/g.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sílice presenta una cantidad de hidroxilos en superficie total (aislados, vecinales, geminales) comprendida entre 0,4 y 0,6 miliequivalentes (meq)/g.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sílice presenta un diámetro de partícula medio comprendido entre 20 μm y 60 μm.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sílice presenta una humedad inferior a 1% en peso.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que $X=X'=X''=Cl$.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación entre la suma de los átomos de halógeno en (III) y/o (IV) y los grupos de carboxilo totales en (I) y (II) está comprendida entre 0,5/1 y 4,0/1.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, en la fórmula (I), $p + n = 3$.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el contenido en titanio está comprendido entre 0,6 y 3,0% en peso.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que RCOO y R'COO, iguales o diferentes, se seleccionan de entre CCl₃COO, CCl₃(CH₂)₂COO, Cl₂C₆H₃CH₂COO, CCl₃CH=CHCOO.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (ii) comprende:

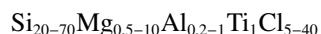
(iia) la disolución de uno o más compuestos de halógeno alquilo del aluminio que presenta la fórmula general (III) y/o (IV) en un disolvente hidrocarbonado;

(iib) tratamiento de la sílice obtenida al final de la etapa (i) con un volumen de la solución (iia) de 15% a 50% superior al volumen acumulado total de los poros de sílice.

13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (iii) se efectúa calentando la sílice obtenida al final de la etapa (ii) a una temperatura comprendida entre 40°C y 100°C.

14. Procedimiento para la polimerización, copolimerización y terpolimerización de compuestos insaturados olefínicos, **caracterizado** porque se realiza en presencia del sistema catalítico que comprende:

(a) un catalizador soportado sobre sílice que presenta la composición atómica:



preparado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13;

(b) un compuesto de órgano-aluminio seleccionado de entre aluminóxanos y compuestos que presentan la fórmula general (V) AlR'''_3 en la que R''' es un grupo alquilo C₁-C₂₀.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, que se lleva a cabo por medio del procedimiento de suspensión (lechada) en un diluyente inerte, o en una solución de un disolvente inerte, a baja, media o alta presión y a temperaturas comprendidas entre 30 y 260°C.

16. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que dicho compuesto insaturado olefínico es una alfa-olefina que presenta de 3 a 10 átomos de carbono.

17. Procedimiento según la reivindicación 14, que comprende la copolimerización de etileno con alfa-olefinas, particularmente propileno, o la terpolimerización de etileno con alfa-olefinas y dieno no conjugado.

ES 2 343 240 T3

18. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la relación molar entre el aluminio y el compuesto organoaluminico (b) y el titanio contenido en el catalizador (a) está comprendido entre 5/1 y 2000/1.

5 19. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la relación molar entre el aluminio y el compuesto organoaluminico (b) y el titanio contenido en el catalizador (a) está comprendido entre 20/1 y 800/1.

20. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que dicho catalizador contiene de 0,5 a 3,0% en peso de titanio con respecto al peso total de catalizador.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65