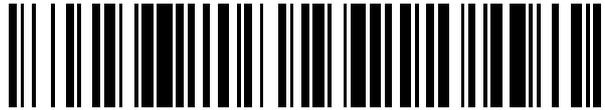


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 516**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 110/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2013 E 13726562 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2859024**

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

30 Prioridad:

**08.06.2012 EP 12171236**  
**08.06.2012 US 201261657058 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.06.2016**

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)**  
**Via Soperga 14/A**  
**20127 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**MIGNOGNA, ALESSANDRO;**  
**GUIDOTTI, SIMONA;**  
**KASHULIN, IGOR;**  
**MORINI, GIAMPIERO;**  
**NIFANT'EV, ILYA y**  
**PATER, JOACHIM T. M.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 573 516 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas

La presente invención se relaciona con componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, en particular propileno, que comprende un soporte a base de dihaluro de Mg en los que se apoyan los átomos Ti y un donador de electrones seleccionado de una clase específica de derivados de fenilendiacetato. La presente invención también se relaciona con catalizadores obtenidos de dichos componentes y con su uso en procesos para la polimerización de olefinas en particular propileno.

Los componentes catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas son bien conocidos en la técnica. Respecto de la polimerización de propileno, la familia de catalizadores más extendida pertenece a la categoría Ziegler-Natta y en términos generales, comprende un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en que se apoyan un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrón, utilizados en combinación con un compuesto Al-alquilo. Sin embargo, convencionalmente, cuando se requiere una cristalinidad del polímero más alta, también se necesita un donador externo (por ejemplo, un alcoxisilano) para obtener una mayor isotacticidad. Una de las clases preferidas de donadores internos está constituida por los ésteres de ácido ftálico, dentro de los cuales el más utilizado es el diisobutilftalato. Los ftalatos son utilizados como donadores internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donadores externos. Este sistema catalizador tiene buenos rendimientos en términos de actividad, isotacticidad e insolubilidad de xileno.

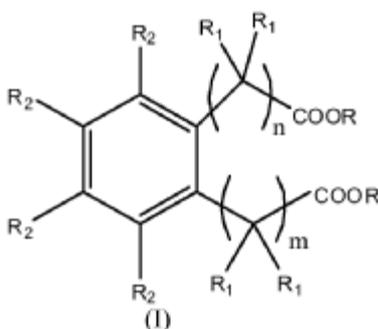
Uno de los problemas asociados con el uso de este sistema catalizador es que los ftalatos han generado dudas recientemente debido a cuestiones médicas asociadas con su uso y algunos compuestos dentro de esta clase han sido clasificados como fuente de problemas de salud graves.

Consecuentemente, se han realizado actividades de investigación con el objeto de descubrir clases alternativas de donadores internos para uso en la preparación de componentes catalizadores para la polimerización del propileno.

La clase de fenilendiacetato se menciona de manera genérica en USP 4,725,656 como útil en la producción de PP sin informar un ejemplo en concreto. Por otro lado, USP 4,522,930, que no describe, específicamente, la clase de diéster de la presente invención, informa sobre la prueba de polimerización del propileno de un catalizador, que incluye, como donador de electrones, un solo miembro de la clase actual, denominado o-fenilendiacetato de diisobutilo. Como se muestra en la parte experimental de la presente solicitud, los resultados en la polimerización de propileno no son particularmente buenos para este donador.

Ha sido sorprendente descubrir que, a diferencia del o-fenilendiacetato de diisobutilo específico, la clase de derivados de fenilendiacetato es efectiva en la generación de catalizadores con buena actividad y con estereoespecificidad.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un componente catalizador para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti, y un compuesto donador de electrones de la siguiente fórmula (I)



en donde los grupos R son iguales o diferentes entre sí, son grupos hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub> iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, que contienen opcionalmente, un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos; n y m son números enteros de 0 a 3 con la excepción de que al menos uno de ellos es diferente de 0 y que se excluye o-fenilendiacetato de diisobutilo.

Preferentemente los grupos R se seleccionan de grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y más preferentemente de grupos alquilo lineales C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, como metilo, etilo y n-butilo

En una realización particularmente preferida, cuando todos los grupos R<sub>2</sub> son hidrógeno, los grupos R se seleccionan independientemente entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineales y especialmente de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> lineales.

Preferentemente, la suma de n+m es 2 y más preferentemente tanto n y m son 1.

En un aspecto preferido de la presente invención, los grupos  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan de hidrógeno y grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$ . Preferentemente, no son simultáneamente grupos alquilo y más preferentemente son simultáneamente hidrógeno.

Los grupos  $R_2$  son, independiente y preferentemente seleccionados de hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{10}$  que forman opcionalmente uno o más ciclos saturados. Más preferentemente, al menos uno de ellos se selecciona de halógeno o grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ . Los átomos de halógeno preferidos son Cl, Br, y F y se prefiere Cl. Entre los grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  preferidos se encuentran los grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$  ramificados. En una realización particular, dos de los grupos  $R_2$  se unen para formar un grupo cíclico condensado con el anillo de benceno de fórmula (I). Preferentemente, el grupo cíclico condensado con el anillo de benceno tiene entre 4 y 8 átomos de carbono en la cadena y uno o más de ellos puede ser sustituido además con grupos hidrocarburo adicionales.

Los ejemplos no limitantes de las estructuras (I) son los siguientes:

2-(2-(2-etoxi-2-oxoetil)fenil)acetato de butilo, 2-(2-(2-metoxi-2-oxoetil)fenil)acetato de butilo, 2-(2-(2-oxo-2-propoxietil)fenil)acetato de butilo, 2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dibutilo, 2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dimetilo, 2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dipropilo, 2-(2-(2-metoxi-2-oxoetil)fenil)acetato de etilo, 2-(2-(2-oxo-2-propoxietil)fenil)acetato de etilo, 2-(2-(2-oxo-2-propoxietil)fenil)acetato de metilo, 2,2'-(4-(1-feniletil)-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-(2-fenilpropan-2-il)-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-(tert-butil)-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-butil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-ciclohexil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-ciclopentil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-etil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dibutilo, 2,2'-(4-isobutil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-isopropil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-metil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-propil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4-cloro-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(1,2-fenileno)bis(3-metilbutanoato) de dietilo, 2,2'-(1,2-fenileno)dipropanoato de dietilo, 2-(2-(1-etoxi-1-oxopropan-2-il)fenil)-3-metilbutanoato de etilo, 2,2'-(3,4,5,6-tetrametil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(3,5-di-tert-butil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(3,5-diisopropil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(3,5-dimetil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(4,5-dimetil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(5,6,7,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-2,3-diil)diacetato de dietilo, 2,2'-(5-(tert-butil)-3-metil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo, 2,2'-(naftaleno-2,3-diil)diacetato de dietilo, 2-(3-butoxi-3-oxopropil)benzoato de butilo, 2-(3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo, 2-(3-metoxi-3-oxopropil)benzoato de metilo, 2-(2-(etoxicarbonil)-3,3-dimetilbutil)benzoato de etilo, 2-(2-(eticarbonil)-3-metilbutil)benzoato de etilo, 2-(2-(etoxicarbonil)-4-metilpentil)benzoato de etilo, 2-(2-(etoxicarbonil)butil)benzoato de etilo, 2-(2-(etoxicarbonil)hexil)benzoato de etilo, 2-(3-etoxi-2-metil-3-oxopropil)benzoato de etilo, 2-(1-(3,4-diclorofenil)-3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo, 2-(1-(3,4-dimetilfenil)-3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo, 2-(1-etoxi-1-oxoheptan-3-il)benzoato de etilo, 2-(1-etoxi-1-oxopentan-3-il)benzoato de etilo, 2-(1-etoxi-4,4-dimetil-1-oxopentan-3-il)benzoato de etilo, 2-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-3-il)benzoato de etilo, 2-(1-etoxi-5-metil-1-oxohexan-3-il)benzoato de etilo, 2-(3-etoxi-3-oxo-1-fenilpropil)benzoato de etilo, 2-(4-etoxi-4-oxobutan-2-il)benzoato de etilo, 2-(3-etoxi-3-oxopropil)-5-etilbenzoato de etilo, 2-(3-etoxi-3-oxopropil)-5-isobutilbenzoato de etilo, 2-(3-etoxi-3-oxopropil)-5-isopropilbenzoato de etilo, 2-(3-etoxi-3-oxopropil)-5-metilbenzoato de etilo, 5-(tert-butil)-2-(3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo, 5-cloro-2-(3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo, 2-(3-etoxi-3-oxopropil)-4-isopropilbenzoato de etilo, 2-(3-etoxi-3-oxopropil)-4-metilbenzoato de etilo, 4-(tert-butil)-2-(3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo, 4-cloro-2-(3-etoxi-3-oxopropil)benzoato de etilo, 2-(2-(etoxicarbonil)ciclohexil)benzoato de etilo, 3-(3-etoxi-3-oxopropil)-2-naftoato de etilo.

Como se explicó anteriormente, el componente catalizador de la invención comprende, además de los donadores de electrones anteriormente mencionados, Ti, Mg y halógeno. En particular, los componentes catalizadores comprenden un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y los compuestos donadores de electrones anteriormente mencionados apoyados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferentemente  $MgCl_2$  en forma activa que es ampliamente conocida a partir de la bibliografía de patente como un apoyo para los catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes USP 4,298,718 y USP 4,495,338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en los catalizadores Ziegler-Natta. A partir de estas patentes se conoce que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como apoyo o co-apoyo en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por un espectro de rayos X en donde la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo disminuye en intensidad y es reemplazada por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia ángulos menores en relación con aquellos de la línea más intensa. Los compuestos de titanio preferidos utilizados en el componente catalizador de la presente invención son  $TiCl_4$  y  $TiCl_3$ ; además, se pueden utilizar Ti-haloalcoholes de fórmula  $Ti(OR)_qX_y$ , donde q es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y q-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

La preparación del componente catalizador sólido puede llevarse a cabo de conformidad con varios métodos.

De conformidad con uno de estos métodos, el dicloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donadores de electrones se muelen juntos en condiciones en las cuales se produce la activación del dicloruro de magnesio. El producto obtenido puede ser tratado una o más veces con un exceso de  $TiCl_4$  a una

temperatura entre 80 y 135°C. Este tratamiento es seguido por lavados con disolventes de hidrocarburo hasta que los iones de cloruro hayan desaparecido. De conformidad con otro método, el producto obtenido mediante co-molienda del cloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donadores de electrones se tratan con hidrocarburos halogenados como 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorometano, etc. El tratamiento se realiza entre 1 y 4 horas y a una temperatura desde 40°C hasta el punto de ebullición del hidrocarburo halogenado. Otro método comprende la reacción entre alcoholatos de magnesio o cloroalcoholatos (en particular, cloroalcoholatos preparados de conformidad con USP 4,220,554) y un exceso de TiCl<sub>4</sub> en presencia de compuestos donadores de electrones a una temperatura de entre aproximadamente 80°C y 120°C.

De conformidad con un método preferido, el componente catalizador sólido se puede preparar mediante reacción de un compuesto de titanio de fórmula Ti(OR)<sub>q</sub>-Y<sub>y</sub>, donde q es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y q, preferentemente TiCl<sub>4</sub>, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula MgCl<sub>2</sub>•pROH, donde p es un número entre 0.1 y 6, preferentemente entre 2 y 3.5 y R es un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 18 átomos de carbono. El aducto puede ser preparado adecuadamente en forma esférica mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, que funciona en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Posteriormente, la emulsión se enfría rápidamente, causando la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Los ejemplos de aductos esféricos preparados de conformidad con este procedimiento se describen en USP 4,399,054 y USP 4,469,648. El aducto así obtenido puede reaccionar directamente con el compuesto Ti o puede ser sometido previamente a una desalcoholización controlada térmica (80-130°C) para obtener un aducto en el cual el número de moles del alcohol es generalmente menor a 3, preferentemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto Ti puede producirse suspendiendo el aducto (desalcoholizado o como tal) en TiCl<sub>4</sub> frío (generalmente 0°C); la mezcla se calienta a 80-135°C y puede mantenerse a esta temperatura durante 0.5 a 2 horas. El tratamiento con TiCl<sub>4</sub> se puede realizar una o más veces. Los compuestos donadores de electrones pueden ser agregados en las relaciones deseadas durante el tratamiento con TiCl<sub>4</sub>. La preparación de los componentes catalizadores en forma esférica se describen por ejemplo en las solicitudes de patente europeas EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 y WO98/44001.

Los componentes catalizadores sólidos obtenidos de conformidad con el método anterior muestran un área de superficie (mediante el método B.E.T.) generalmente entre 20 y 500 m<sup>2</sup>/g y preferentemente entre 50 y 400 m<sup>2</sup>/g, y una porosidad total (mediante el método B.E.T.) mayor a 0.2 cm<sup>3</sup>/g, preferentemente entre 0,2 y 0,6 cm<sup>3</sup>/g. La porosidad (método Hg) a raíz de poros con radios hasta 10.000Å oscila generalmente entre 0,3 y 1,5 cm<sup>3</sup> /g, preferentemente entre 0,45 y 1 cm<sup>3</sup> /g.

El componente catalizador sólido tiene una granulometría promedio que oscila entre 5 y 120 µm y más preferentemente, entre 10 y 100 µm.

Como se mencionó, en cualquiera de estos métodos de preparación, los compuestos donadores de electrones deseados pueden agregarse como tales, o en forma alternativa, pueden obtenerse *in situ* utilizando un precursor adecuado capaz de transformarse en el compuesto donador de electrones deseado mediante, por ejemplo, reacciones químicas conocidas como la eterificación, la alquilación, la esterificación, la transesterificación, etc. Independientemente del método de reacción utilizado, la cantidad final del compuesto donador de electrones de fórmula (I) es tal que su relación molar respecto de los átomos Ti oscila entre 0,01 y 3, preferentemente entre 0,2 y 2 y más preferentemente entre 0,3 y 1,5.

Los componentes catalizadores sólidos de conformidad con la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante su reacción con compuestos de organoaluminio de conformidad con métodos conocidos.

En particular, un objeto de la presente invención es un catalizador para la polimerización de olefinas CH<sub>2</sub>=CHR, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con entre 1 y 12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido mediante el contacto con:

- (i) el componente catalizador sólido como se divulgó anteriormente y
- (ii) un compuesto de alquilaluminio y opcionalmente,
- (iii) un compuesto donador de electrones externo.

El compuesto Al-alquilo (ii) se selecciona preferentemente de compuestos de trialquil aluminio como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-nutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. Es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio como AlEt<sub>2</sub>Cl y Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, posiblemente en mezcla con los trialquilaluminios anteriormente mencionados.

Los compuestos donadores de electrones (iii) externos adecuados incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas. Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es la de compuestos de silicio de fórmula (R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>(R<sub>7</sub>)<sub>b</sub>Si(OR<sub>8</sub>)<sub>c</sub>, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 4 y la suma de (a+b+c) es 4; R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, y R<sub>8</sub>, son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con entre 1 y 18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos.

Se prefieren particularmente en la preparación de polibuteno-1 los compuestos de silicio en donde, al menos uno de  $R_6$  y  $R_7$  se selecciona de los grupos alquilo o cicloalquilo ramificados con entre 3 y 10 átomos de carbono y  $R_8$  es un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$ , en particular metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son diisopropildimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano y dicitropentildimetoxisilano.

- 5 El compuesto donador de electrones (c) se utiliza en una cantidad para producir una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones (iii) de entre 0,1 y 500, preferentemente entre 1 y 300 y más preferentemente entre 3 y 150.

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

- 10 (i) el componente catalizador sólido de la invención;  
 (ii) un compuesto de alquilaluminio y,  
 (iii) opcionalmente, un compuesto donador de electrones (donador externo).

Se prefiere la homo o la copolimerización de propileno con una cantidad pequeña de etileno u otras olefinas de fórmula  $CH_2=CHR$ . El proceso de polimerización puede llevarse a cabo de conformidad con técnicas conocidas, por ejemplo, la polimerización de suspensión que utiliza, como diluyente, un disolvente de hidrocarburo inerte, o una polimerización a granel que utiliza el monómero líquido (por ejemplo, propileno) como un medio de reacción.

Además, también es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa, operando en uno o más reactores de lecho fluidizado o mecánicamente agitado.

20 La polimerización suele producirse a una temperatura entre 20 y 120°C, preferentemente entre 40 y 90°C. En la polimerización a granel, la presión de funcionamiento suele estar entre 0,1 y 6 MPa, preferentemente entre 1,0 y 4 MPa. La polimerización puede llevarse a cabo en uno o más reactores que pueden funcionar en las mismas condiciones de reacción o en condiciones de reacción diferentes como concentración del regulador del peso molecular, la concentración de monómero, temperatura, presión, etc.

25 Además, para que el catalizador sea particularmente adecuado para la etapa de polimerización, es posible prepolimerizar dicho catalizador en una etapa de prepolimerización. Dicha prepolimerización puede realizarse en fase líquida (suspensión o solución) o en fase gaseosa, a temperaturas generalmente menores a 100°C, preferentemente entre 20 y 70°C. La etapa de prepolimerización se realiza con pequeñas cantidades de monómeros durante el tiempo necesario para obtener el polímero en cantidades entre 0,5 y 200 g por g de componente catalizador sólido, preferentemente entre 5 y 500 y más preferentemente entre 10 y 100 g por componente catalizador sólido. El monómero utilizado en la prepolimerización puede ser propileno y/u otra  $\alpha$ -olefina que tiene entre 2 y 10 átomos de carbono.

30 El polipropileno producido con el catalizador de la presente puede utilizarse como tal en todas las solicitudes para las cuales se suele emplear polipropileno. Sin embargo, como saben los expertos en la técnica, y como puede ser determinado fácilmente mediante pruebas de rutina, es posible incorporar más componentes poliméricos, aditivos (como estabilizantes, antioxidantes, anticorrosivos, agentes nucleantes, auxiliares tecnológicos, etc.) y rellenos orgánicos e inorgánicos que pueden brindar propiedades específicas para los productos de la invención.

Los siguientes ejemplos se incluyen para ilustrar mejor la invención a modo no taxativo.

### **Caracterizaciones**

#### 40 Determinación de Ti

La determinación del contenido de Ti en el componente catalizador sólido se ha realizado mediante espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo en "I.C.P Spectrometer ARL Accuris". La muestra puede ser preparada pesando de manera analítica, en un crisol de platino, 0,1±0,3 gramos de catalizador y 3 gramos de metaborato/tetraborato de litio en una mezcla de 1/1. El crisol es colocado en un mechero Bunsen para la etapa de quemado y posteriormente, después de la adición de algunas gotas de solución KI insertada en un aparato especial "Claisse Fluxy" para el quemado completo. El residuo se recolecta con una solución 5% v/v de  $HNO_3$  y posteriormente se analiza el titanio mediante ICP a una longitud de onda de 368,52 nm.

#### Determinación del contenido del donador interno

50 La determinación del contenido del donador interno en el compuesto catalítico sólido se produjo mediante cromatografía de gases. El componente sólido se disolvió en agua ácida. La solución se extrajo con acetato de etilo, se agregó un estándar interno y se analizó una muestra de la fase orgánica en una cromatografía de gases, para determinar la cantidad del donador presente en el compuesto catalizador de inicio.

Determinación de X.I.

Se colocaron 2.5g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de base redonda proporcionado con un enfriador y un condensador de reflujo y se mantuvieron en nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó a 135°C y se mantuvo bajo agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar a 0°C bajo agitación continua y el polímero insoluble se filtró a 0°C. El filtrado se evaporó en un flujo de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresó como un porcentaje de los 2.5 gramos originales, y posteriormente, por la diferencia, el porcentaje de X.I.

Índice de fluidez (MFR)

El índice de fluidez MIL del polímero se determinó de conformidad con ISO 1133 (230°C, 2,16kg).

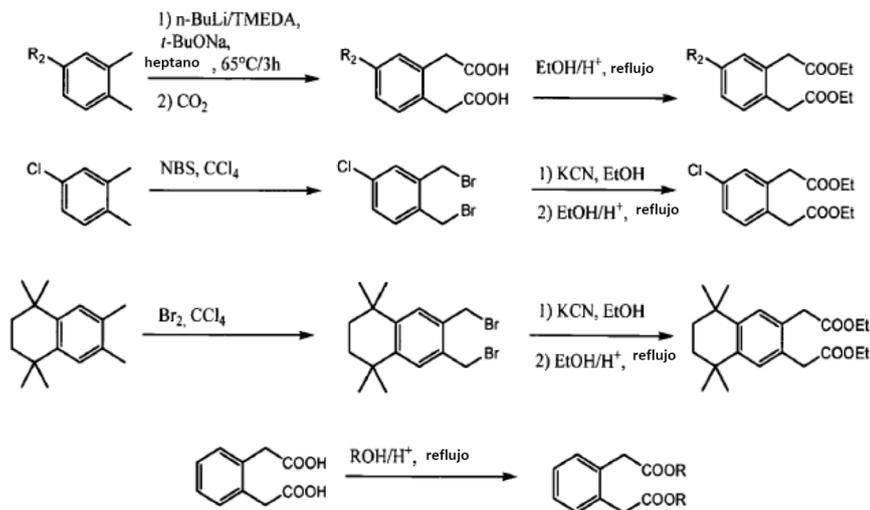
**Ejemplos**

Procedimiento general para la polimerización del propileno

Un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, un medidor de presión, un termómetro, un sistema de alimentación del catalizador, líneas de alimentación del monómero y una cubierta de termostato se purgó con flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora. Posteriormente a 30°C en flujo de propileno, se cargaron en secuencia con 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt<sub>3</sub>, 0,076 g de dicitlopentildimetoxisilano (donador D) y 0.006±0.010 g del componente catalizador sólido. El autoclave se cerró; posteriormente se agregaron 2,0 N1 de hidrógeno. En agitación se alimentaron 1.2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó a 70°C en cinco minutos y la polimerización se realizó a esta temperatura durante dos horas. Al finalizar la polimerización, se removió el propileno no reaccionado; el polímero se recuperó y se secó a 70°C al vacío durante tres horas. Posteriormente, el polímero se pesó y fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de fracción insoluble en xileno (X.I.).

Síntesis del donador

El donador de electrones interno utilizado en los ejemplos informados a continuación se preparó de conformidad con los siguientes esquemas de reacción:



donde

25 R<sub>2</sub>: n-propilo, i-propilo, t-butilo.

R: etilo, n-propilo, n-burilo, i-butilo t-BuONa: Tert-butóxido sódico

NBS: N-bromosuccinimida

Procedimiento para la preparación del aducto esférico

30 Se preparó una cantidad inicial de MgCl<sub>2</sub>-2.8C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH microesferoidal de conformidad con el método descrito en el Ejemplo 2 de WO98/44009, pero que funciona a una escala mayor. El aducto de apoyo tenía P50 de aproximadamente 25 micrones, y un contenido de etanol de aproximadamente un 56%.

Ejemplos 1 a 7 y Ejemplo comparativo 1

Preparación del componente catalizador sólido.

Se agregaron 250 mL de  $TiCl_4$  en un matraz de fondo redondo de 500 mL con agitador mecánico, enfriador y termómetro, a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar a  $0^\circ C$ , durante la agitación, el donador interno indicado en Tabla 1 y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió) se agregaron secuencialmente en el matraz. La cantidad del donador interno cargado fue tal para cargar una relación molar Mg/donador de 6. La temperatura se elevó a  $100^\circ C$  y se mantuvo durante 2 horas. Posteriormente, se detuvo la agitación, el producto sólido se asentó y el líquido sobrenadante se recogió a  $100^\circ C$ . El sobrenadante se removió, se agregó  $TiCl_4$  fresco adicional para alcanzar nuevamente el volumen del líquido inicial. La mezcla se calentó a  $120^\circ C$  y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. La agitación se volvió a detener, se permitió que el sólido se asiente y se captó el líquido sobrenadante. El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 mL) en gradiente de temperatura a  $60^\circ C$  y una vez (100 mL) a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

En el ejemplo comparativo 1, la adición del donador causó una disolución completa del aducto esférico que no pudo asentarse y no pudo recuperarse de forma alguna.

Ejemplos 8 y Ejemplo comparativo 2

Se agregaron 250 mL de  $TiCl_4$  en un matraz de fondo redondo de 500 mL con agitador mecánico, enfriador y termómetro, a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar a  $0^\circ C$ , durante la agitación, se agregaron 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente) en el matraz. La temperatura se elevó a  $40^\circ C$  y se mantuvo durante 1 hora. Posteriormente, se detuvo la agitación, el producto sólido se asentó y el líquido sobrenadante se captó a  $40^\circ C$ . El sobrenadante se removió, se agregó  $TiCl_4$  fresco adicional para alcanzar nuevamente el volumen del líquido inicial seguido por la adición del donador interno. La cantidad del donador interno cargado fue tal para cargar una relación molar Mg/donador de 6. La mezcla se calentó a  $100^\circ C$  y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. La agitación se volvió a detener, se permitió que el sólido se asiente y se captó el líquido sobrenadante. Después de la remoción del sobrenadante, se agregó  $TiCl_4$  fresco adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó a  $120^\circ C$  y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. La agitación se volvió a detener, se permitió que el sólido se asiente y se captó el líquido sobrenadante.

El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 mL) en gradiente de temperatura a  $60^\circ C$  y una vez (100 mL) a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

Ejemplos 9 a 11

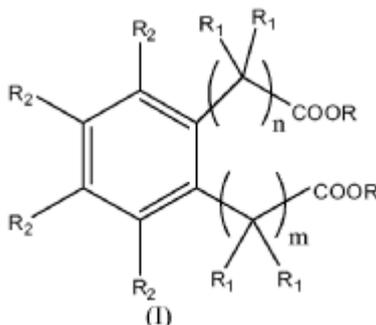
El componente catalizador sólido se preparó de conformidad con el procedimiento de los ejemplos 1 a 7 con la diferencia que el primer tratamiento con  $TiCl_4$  se realizó a  $120^\circ C$  en lugar de realizarse a  $100^\circ C$ .

Ej.	Nombre del donador interno	% en peso	% en peso de Ti	Act. kg/g	% en peso de XI	MIL g/10'
1	2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dietilo	15,4	2,6	32	98,5	3,3
2	2,2'-(4-propil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo	18,5	3,3	43	98,1	2,6
3	2,2'-(4-isopropil-1,2-fenileno)diacetato de dietilo	16,4	3,4	40	98,5	3,4
4	2,2'-(4(tert-butil)-1,2-fenileno)diacetato de dietilo	15,5	3,3	49	98,7	2,4
5	2,2'-(4-cloro-1,2-fenileno)diacetato de dietilo	18,4	2,7	41	98,8	2,7
6	2,2'-(5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-2,3-diil)diacetato de dietilo	19,9	3,4	50	98,3	2,5
7	2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dipropilo	N.D.	3,2	47	98,3	2,9
8	2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dietilo	13,3	2,5	30	98,7	2,5
9	2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dietilo	12,6	2,6	43	98,5	6,8
10	2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dipropilo	N.D.	2,9	46	98,5	2,0
11	2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de dibutilo	N.D.	3,2	47	98,4	2,9
C1	2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de diisobutilo	No se pudo obtener el catalizador sólido				
C2	2,2'-(1,2-fenileno)diacetato de diisobutilo	N.D.	5,4	31	97,5	7,6

30

## REIVINDICACIONES

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



- 5 en donde los grupos R son iguales o diferentes entre sí, son grupos hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub> iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, que contienen opcionalmente, un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos; n y m son números enteros de 0 a 3 con la excepción de que al menos uno de ellos es diferente de 0 y que se excluye o-fenilendiacetato de diisobutilo.
- 10 2. El catalizador de conformidad con la reivindicación 1 en donde cuando todos los grupos R<sub>2</sub> son hidrógeno, los grupos R se seleccionan independientemente entre los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
3. El catalizador de conformidad con la reivindicación 1 donde los grupos R se seleccionan de los grupos alquilo lineales C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.
4. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1 en donde la suma de n+m es 2.
- 15 5. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 4 en donde n y m son 1.
6. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1 en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan de hidrógeno y de los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.
7. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1 en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> no son simultáneamente grupos alquilo.
- 20 8. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 7 en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> hidrógeno.
9. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1 en donde los grupos R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> que forman opcionalmente uno o más ciclos saturados.
- 25 10. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 9 en donde R<sub>2</sub> se selecciona de halógeno y de los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.
11. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 10 en donde el halógeno es Cl y el grupo alquilo es un grupo alquilo ramificado C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.
12. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 9 en donde dos de los grupos R<sub>2</sub> se unen para formar un grupo cíclico condensado con el anillo de benceno de fórmula (I).
- 30 13. Un catalizador para la polimerización de olefinas CH<sub>2</sub>=CHR, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con entre 1 y 12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido mediante el contacto con:
- (i) el componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1 y
- (ii) un compuesto de alquilaluminio y opcionalmente,
- (iii) un compuesto donador de electrones externo.
- 35 14. El catalizador de conformidad con la reivindicación 13 en donde el donador de electrones externo se selecciona de compuestos de silicio de fórmula (R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>(R<sub>7</sub>)<sub>b</sub>Si(OR<sub>8</sub>)<sub>c</sub>, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 4 y la suma de (a+b+c) es 4; R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, y R<sub>8</sub>, son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con entre 1 y 18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos.

15. Un proceso para la (co)-polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con entre 1 y 12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un catalizador que comprende el producto de reacción entre:

- (i) el componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1;
- 5 (ii) un compuesto de alquilaluminio y,
- (iii) opcionalmente, un compuesto donador de electrones (donador externo).