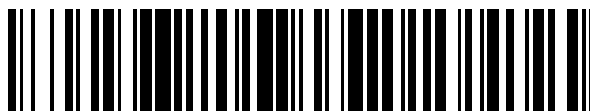


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 379**

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: **05.03.2013** **E 13707189 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016** **EP 2822977**

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

30 Prioridad:

07.03.2012 EP 12158334
07.03.2012 US 201261607635 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.07.2016

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;
MORINI, GIAMPIERO y
PATER, JOACHIM T. M.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 577 379 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 comprenden un soporte a base de dihaluro de Mg en los que se apoyan los átomos Ti y al menos un donante de electrones seleccionado de una clase específica de compuestos donantes de electrones. 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 del tipo Ziegler-Natta para la polimerización estereoespecífica de olefinas son ampliamente conocidos en la técnica. Los últimos catalizadores desarrollados para la polimerización de propileno comprenden un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el que se apoya un compuesto de titanio y un compuesto donante de electrones interno, que se utilizan en combinación con un compuesto de Al-alquilo y, a menudo, con un donante externo que es necesario para obtener una mayor isotacticidad. Una de las clases preferidas de donantes internos está constituida por los ésteres del ácido ftálico, de los cuales el ftalato de diisobutilo es el más utilizado. Los ftalatos se utilizan como donantes internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donante externo. Este sistema de catalizador es capaz de dar buenos resultados en términos de actividad y polímeros de propileno con alta isotacticidad e insolubilidad en xileno, dotados de una distribución de peso molecular intermedia.

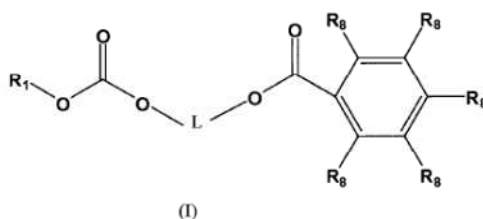
Sin embargo, recientemente se ha determinado que el uso de algunos ftalatos trae aparejado posibles problemas de toxicidad y, por lo tanto, la actividad de investigación se ha centrado en encontrar clases alternativas de donante capaces de reemplazar los ftalatos tanto en términos de rendimiento como de calidad del producto.

Una de las clases más interesantes es la descrita en US7,388,061, que divulga ésteres pertenecientes a la fórmula $R_1-CO-O-CR_3R_4-A-CR_5R_6-O-CO-R_2$ en la que los grupos R_1 y R_2 , que pueden ser idénticos o diferentes, pueden consistir en hidrocarbilo sustituido o no sustituido, que tiene 1 a 20 átomos de carbono, los grupos R_3-R_6 , que pueden ser idénticos o diferentes, se pueden seleccionar de entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno o hidrocarbilo sustituido o no sustituido, que tiene 1 a 20 átomos de carbono; los grupos R_1-R_5 , que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de sustitución de carbono, un átomo de hidrógeno o ambos, dicho heteroátomo se selecciona del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y un átomo de halógeno, dos o más de los grupos R_3-R_6 pueden estar enlazados para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado; A es un enlace sencillo o grupo de unión bivalente, con una longitud de cadena entre dos radicales libres de 1-10 átomos, donde dicho grupo de enlace bivalente se selecciona del grupo que consiste en radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, y puede portar sustituyentes C_1-C_{20} lineales o ramificados; uno o más átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno en el grupo de unión bivalente antes mencionado, y los sustituyentes pueden estar sustituidos por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo, y un átomo de halógeno y dos o más sustituyentes en dicho grupo de unión, así como los grupos R_3-R_6 mencionados anteriormente, que se pueden ligar para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.

La fórmula muy amplia informada abarca varias estructuras con diferentes rendimientos. Dentro de esta clase general, la variedad de rendimientos es muy alta, ya que algunas estructuras generan componentes catalizadores que muestran actividades y estereospecificidades de interés, mientras que otras estructuras constituyen catalizadores pobres.

El documento WO2011/068775 describe compuestos de dicarbonato con puentes de tres y cuatro átomos como donantes internos en la polimerización de propileno. Algunas de las estructuras derivan de los mismos dioles descritos en la patente de Estados Unidos 7,388,061 con la diferencia de que están entonces esterificados formalmente con derivados de cloroformiato en lugar de derivados de ácidos aromáticos (benzoico). Según esta patente, las estructuras preferidas son aquellas en las que la porción de diol es parte de un grupo monocíclico (fenilo) o policíclico (naftilo) aromático. Los presentes ensayos realizados en un derivado de dicarbonato de pentadiol han mostrado resultados muy pobres, que indican que para la misma estructura a base de diol, la sustitución de los derivados de ácido aromáticos con los derivados de cloroformiato produce un empeoramiento pronunciado de las propiedades, particularmente en términos de estereoespecificidad. A partir de este hecho, ha sido muy sorprendente descubrir que los ésteres mixtos/carbonatos de dioles no muestran un empeoramiento de las propiedades en relación con los diésteres analógicos e incluso, en algunos casos, muestran una mejora de las mismas propiedades.

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



Donde los grupos R_1 se seleccionan entre grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , los grupos R_8 , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de hidrógeno, halógeno y grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, O, P, S, N y Si, y L es un grupo hidrocarbonado divalente que contiene posiblemente heteroátomos seleccionados de halógeno, O, P, S, N y Si.

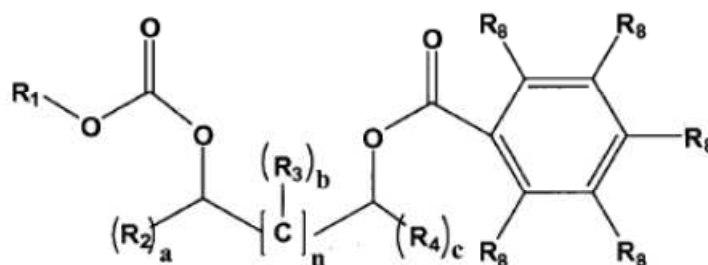
Para todas las estructuras descritas en la presente solicitud, los grupos R_1 preferidos se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1-C_{10} , más preferiblemente de grupos alquilo C_1-C_{10} y, especialmente, de grupos alquilo C_1-C_4 lineales. El etilo es un grupo R_1 especialmente preferido. Por otra parte, también es de aplicabilidad general la realización preferida en la que al menos uno de los grupos R_8 es diferente de hidrógeno y preferiblemente seleccionado de grupos hidrocarburo C_1-C_{15} o halógeno. En una realización más preferida, solamente uno de los grupos R_8 es distinto de hidrógeno. Entre los grupos hidrocarburo, los sustituyentes preferidos son los grupos alquilo C_1-C_{10} , los grupos arilo C_6-C_{14} , los grupos cicloalquilo C_3-C_{15} y los grupos alquilarilo y arilalquilo C_7-C_{15} . Más preferiblemente, pueden ser grupos alquilo C_1-C_{10} e incluso más preferiblemente, grupos alquilo C_1-C_5 lineales. Los sustituyentes de hidrocarburos se encuentran preferiblemente en la posición 4.

Los halógenos también son sustituyentes preferidos, y entre ellos, Cl, Br y F. El Cl es el más preferido. Las posiciones preferidas son meta y/o para. Otras posiciones además de meta y/o para también podrían sustituirse halógenos y/o grupos hidrocarburos.

En la estructura de fórmula (I), preferiblemente L es un grupo hidrocarburo divalente, que tiene una cadena de separación entre los dos oxígenos unidos a él de 2 a 6 átomos de carbono y en la que, independientemente, dichos átomos de carbono pueden estar sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, O, P, S, N y Si, y el átomo de hidrógeno de dicho grupo hidrocarburo divalente puede, independientemente, estar sustituido por halógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, que pueden unirse entre sí y/o con los átomos de carbono de dicho grupo divalente para formar anillos monocíclicos o policíclicos saturados o insaturados.

En particular, L es un grupo divalente de puente seleccionado de alquilideno C_1-C_{20} , cicloalquilideno C_3-C_{20} , arilideno C_6-C_{20} , alquilarilideno C_7-C_{20} o radicales arilalquilideno C_7-C_{20} , que contienen opcionalmente heteroátomos seleccionados de halógeno, O, P, S, N y Si.

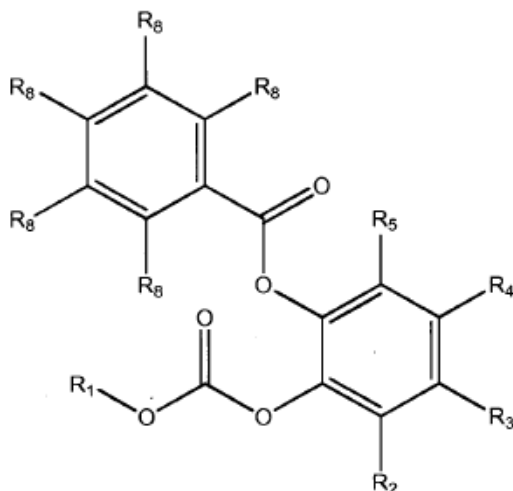
Las estructuras particularmente preferidas son las de la fórmula (II), que se incluye a continuación:



(II)

donde los grupos R_1 y los grupos R_8 tienen el mismo significado que se mencionó anteriormente, los grupos R_2 a R_4 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, dos o más de dichos grupos, que pueden unirse entre sí para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado; n es un número entero de 0 a 3 y los índices a , b y c son, independientemente, 1 o 2.

En la estructura (II), n es preferiblemente 0 o 1. Cuando n es 0, de conformidad con una realización preferida, los índices a y c son 1 y los grupos R_2 y R_4 se fusionan entre sí para formar un anillo de fenilo, que puede estar sustituido de conformidad con la fórmula IIa que se incluye a continuación:



(IIa)

donde R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se describió anteriormente, los grupos R_2 - R_5 se seleccionan de hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1 - C_{10} , más preferiblemente, de hidrógeno y grupos alquilo C_1 - C_{10} . En una realización muy preferida, dos grupos R_2 a R_5 son hidrógeno y los otros dos se seleccionan de grupos alquilo C_1 - C_{10} lineales o ramificados. Las posiciones particularmente preferidas del anillo, donde tiene lugar la sustitución de átomos de hidrógeno son las posiciones 3 y 5. Los grupos alquilo preferidos son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etil-hexilo. Entre ellos, se prefieren el metilo y terc-butilo.

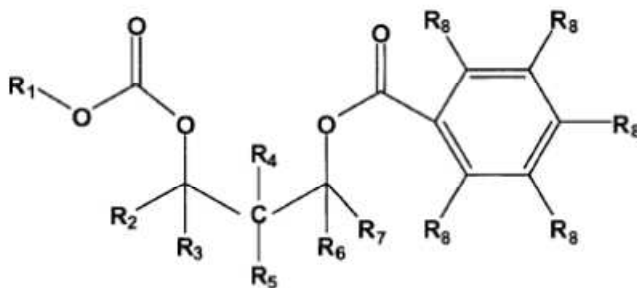
De conformidad con otra forma de realización, cuando n es 0, los índices a y c son 2 y los grupos R_2 y R_4 se seleccionan, independientemente, de hidrógeno y grupos alquilo C_1 - C_{10} , preferiblemente de grupos alquilo C_1 - C_5 y más preferiblemente de grupos alquilo C_1 - C_5 lineales. En una realización especialmente preferida, tanto el grupo R_2 como el grupo R_4 son metilo.

Cuando n es 1, un grupo específico de estructuras es aquel en el que R_1 y R_8 tienen el mismo significado que se especificó anteriormente, b es 0 y los grupos R_2 y R_4 se fusionan entre sí para formar un radical naftilo, posiblemente sustituido con halógeno y/o grupos hidrocarburos C_1 - C_{10} que contienen opcionalmente heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N y Si.

En otra realización, b es 1 y los radicales R_2 y R_3 o R_3 y R_4 se fusionan entre sí para formar un anillo fenilo posiblemente sustituido. Se prefiere la sustitución con los grupos alquilo C_1 - C_{10} lineales o ramificados. Las posiciones particularmente preferidas del anillo, donde tiene lugar la sustitución de átomos de hidrógeno son las posiciones 3 y 5. Se prefiere especialmente la sustitución en dichas posiciones con metilo y terc-butilo.

Cuando n es 1 y los índices a , b y c son también 1, las estructuras preferidas son aquellas de la fórmula (III) que se indica a continuación:

Donde los grupos R_1 se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} , los grupos R_2 a R_7 , iguales o diferentes entre sí,



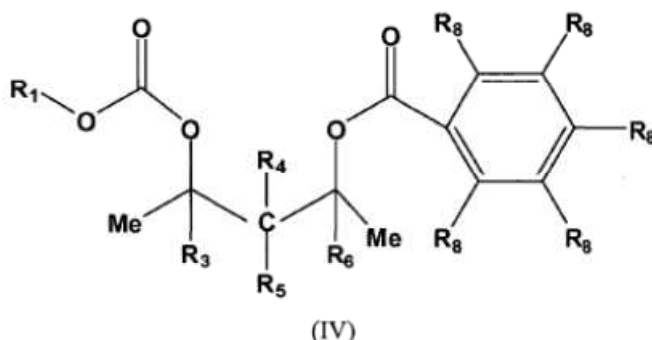
(III)

son hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, y Si, dos o más de dichos grupos, que pueden unirse entre sí para formar un ciclo saturado o

insaturado; los grupos R_8 , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de hidrógeno, halógeno y grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si.

Preferiblemente, en la estructura de fórmula (III), R_4 y R_5 son independientemente hidrógeno o grupos alquilo C_1-C_5 . Más preferiblemente, ambos son hidrógeno.

- 5 Un subgrupo de estructuras particularmente interesante está constituido por aquellas de la fórmula (IV) que se incluye a continuación



Donde R_1 a R_8 tienen el mismo significado que el descrito anteriormente.

- 10 Además, en el caso de R_3-R_6 los grupos se seleccionan de hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{10} , más preferiblemente, de hidrógeno y grupos alquilo C_1-C_{10} . En una realización especialmente preferida, tanto los grupos R_3 a R_6 son hidrógeno.

Se ha descubierto que los nuevos donantes descritos en el catalizador de la presente invención pueden existir en configuraciones espaciales que son más preferidas que otras con respecto a (a) la capacidad de fijarse en el componente catalizador y (b) el rendimiento del catalizador.

- 15 Con referencia particular a los donantes de las fórmulas (III) y (IV), se ha observado que los compuestos en los que el oxígeno de la cadena de diol son de configuración sin muestran mayor afinidad con el catalizador y mejores rendimientos. La configuración sin es, por lo tanto, la configuración preferida. Los componentes catalizadores preferidos contienen más de 50%, preferiblemente más de 70 y más preferiblemente más de 90%, de la cantidad total de donante con una configuración sin. A continuación se incluyen ejemplos de estructuras de conformidad con las fórmulas I a IV:

- 20 4-butilbenzoato de 4-(((4-clorofenoxi)carbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 4-(((4-clorofenoxi)carbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-etilbenzoato de 4-(((4-clorofenoxi)carbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-metilbenzoato de 4-(((4-clorofenoxi)carbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 25 4-propilbenzoato de 4-(((4-clorofenoxi)carbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-butilbenzoato de 4-(((4-neopentiloxi)carbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 4-(((4-neopentiloxi)carbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-etilbenzoato de 4-(((4-neopentiloxi)carbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-metilbenzoato de 4-(((4-neopentiloxi)carbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 30 4-propilbenzoato de 4-(((4-neopentiloxi)carbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-butilbenzoato de 4-((butoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 4-((butoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-etilbenzoato de 4-((butoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-metilbenzoato de 4-((butoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 35 4-propilbenzoato de 4-((butoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-butilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-etilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-metilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 40 4-propilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-butilbenzoato de 4-((isobutoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 4-((isobutoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-etilbenzoato de 4-((isobutoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-metilbenzoato de 4-((isobutoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 45 4-propilbenzoato de 4-((isobutoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-butilbenzoato de 4-((metoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 4-((metoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-etilbenzoato de 4-((metoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,

- 4-metilbenzoato de 4-((metoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-propilbenzoato de 4-((metoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-butilbenzoato de 4-((fenoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 4-((fenoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 5 4-etilbenzoato de 4-((fenoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-metilbenzoato de 4-((fenoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-propilbenzoato de 4-((fenoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 3-clorobenzoato de 4-(((4-clorofenoxi)carbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 3-(((4-neopentiloxi)carbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 10 4-clorobenzoato de 3-((butoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 3-clorobenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 3-((isobutoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 3-((metoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 3-((fenoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 15 4-butilbenzoato de 3-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-5-metilhexan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 3-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-5-metilhexan-2-ilo,
 4-propilbenzoato de 3-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-5-metilhexan-2-ilo,
 4-butilbenzoato de 3-bencil-4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 3-bencil-4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 20 4-propilbenzoato de 3-bencil-4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-butilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)-3-isopropilpentan-2-ilo,
 4-butilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)-3-isopropilpentan-2-ilo,
 4-propilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)-3-isopropilpentan-2-ilo,
 4-butilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilpentan-2-ilo,
 25 4-clorobenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilpentan-2-ilo,
 4-propilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilpentan-2-ilo,
 4-butilbenzoato de 4-etil-5-((fenoxicarbonil)oxi)heptan-3-ilo,
 4-clorobenzoato de 4-etil-5-((fenoxicarbonil)oxi)heptan-3-ilo,
 4-propilbenzoato de 4-etil-5-((fenoxicarbonil)oxi)heptan-3-ilo,
 30 4-butilbenzoato de 5-((butoxicarbonil)oxi)-4-etilpentan-3-ilo,
 4-clorobenzoato de 5-((butoxicarbonil)oxi)-4-etilpentan-3-ilo,
 4-propilbenzoato de 5-((butoxicarbonil)oxi)-4-etilpentan-3-ilo,
 4-butilbenzoato de 5-((etoxicarbonil)oxi)-4-etilpentan-3-ilo,
 4-clorobenzoato de 5-((etoxicarbonil)oxi)-4-etilpentan-3-ilo,
 35 4-propilbenzoato de 5-((butoxicarbonil)oxi)-4-etilpentan-3-ilo,
 4-butilbenzoato de 9-(((butoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo,
 4-clorobenzoato de 9-(((butoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo,
 4-propilbenzoato de 9-(((butoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo,
 4-butilbenzoato de 9-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo,
 40 4-clorobenzoato de 9-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo,
 4-propilbenzoato de 9-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo,
 4-butilbenzoato de 9-(((fenoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo,
 4-clorobenzoato de 9-(((fenoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo,
 4-propilbenzoato de 9-(((fenoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo,
 45 4-butilbenzoato de 2-(((butoxicarbonil)oxi)metil)-2-isobutil-4-metilfenilo,
 4-clorobenzoato de 2-(((butoxicarbonil)oxi)metil)-2-isobutil-4-metilfenilo,
 4-propilbenzoato de 2-(((butoxicarbonil)oxi)metil)-2-isobutil-4-metilfenilo,
 4-butilbenzoato de 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-isobutil-4-metilfenilo,
 4-clorobenzoato de 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-isobutil-4-metilfenilo,
 50 4-propilbenzoato de 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-isobutil-4-metilfenilo,
 4-butilbenzoato de 2-isobutil-4-metil-2-(((fenoxicarbonil)oxi)metil)pentilo,
 4-clorobenzoato de 2-isobutil-4-metil-2-(((fenoxicarbonil)oxi)metil)pentilo,
 4-propilbenzoato de 2-isobutil-4-metil-2-(((fenoxicarbonil)oxi)metil)pentilo,
 4-butilbenzoato de 2,2-dimetil-3-((fenoxicarbonil)oxi)propilo,
 55 4-clorobenzoato de 2,2-dimetil-3-((fenoxicarbonil)oxi)propilo,
 4-propilbenzoato de 2,2-dimetil-3-((fenoxicarbonil)oxi)propilo,
 4-butilbenzoato de 3-((butoxicarbonil)oxi)-2,2-dimetilpropilo,
 4-clorobenzoato de 3-((butoxicarbonil)oxi)-2,2-dimetilpropilo,
 4-propilbenzoato de 3-((butoxicarbonil)oxi)-2,2-dimetilpropilo,
 60 4-butilbenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dimetilpropilo,
 4-clorobenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dimetilpropilo,
 4-propilbenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dimetilpropilo,
 4-butilbenzoato de 2-(((butoxicarbonil)oxi)metil)-2-isopropil-5-metilexilo,
 4-clorobenzoato de 2-(((butoxicarbonil)oxi)metil)-2-isopropil-5-metilexilo,
 65 4-propilbenzoato de 2-(((butoxicarbonil)oxi)metil)-2-isopropil-5-metilexilo,

- 4-butilbenzoato de 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-isopropil-5-metilexilo,
 4-clorobenzoato de 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-isopropil-5-metilexilo,
 4-propilbenzoato de 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-isopropil-5-metilexilo,
 4-butilbenzoato de 2-isopropil-5-metil-2-(((fenoxicarbonil)oxi)metil)hexilo,
 5 4-clorobenzoato de 2-isopropil-5-metil-2-(((fenoxicarbonil)oxi)metil)hexilo,
 4-propilbenzoato de 2-isopropil-5-metil-2-(((fenoxicarbonil)oxi)metil)hexilo,
 4-butilbenzoato de 8-((butoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo,
 4-clorobenzoato de 8-((butoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 4-propilbenzoato de 8-((butoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,
 10 4-butilbenzoato de 8-((etoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo,
 4-clorobenzoato de 8-((etoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo,
 4-propilbenzoato de 8-((etoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo,
 4-butilbenzoato de 8-((fenoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo,
 4-clorobenzoato de 8-((fenoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo,
 15 4-propilbenzoato de 8-((fenoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo,
 4-butilbenzoato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-5-(terc-butil)-3-metilfenilo,
 4-clorobenzoato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-5-(terc-butil)-3-metilfenilo,
 4-propilbenzoato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-(terc-butil)-3-metilfenilo
 4-butilbenzoato de -5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo,
 20 4-clorobenzoato de -5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo,
 4-propilbenzoato de -5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo,
 4-butilbenzoato de -5-(terc-butil)-3-metil-2-((fenoxicarbonil)oxi)fenilo,
 4-clorobenzoato de -5-(terc-butil)-3-metil-2-((fenoxicarbonil)oxi)fenilo,
 4-propilbenzoato de -5-(terc-butil)-3-metil-2-((fenoxicarbonil)oxi)fenilo,
 25 4-butilbenzoato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-4-(terc-butil)-6-metilfenilo,
 4-clorobenzoato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-4-(terc-butil)-6-metilfenilo,
 4-propilbenzoato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-4-(terc-butil)-6-metilfenilo
 4-butilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo,
 4-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo,
 30 4-propilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo,
 4-butilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-metil-6-((fenoxicarbonil)oxi)fenilo,
 4-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-metil-6-((fenoxicarbonil)oxi)fenilo,
 4-propilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-metil-6-((fenoxicarbonil)oxi)fenilo,
 35 4-butilbenzoato de 2,4-diisopropil-6-((fenoxicarbonil)oxi)fenilo,
 4-clorobenzoato de 2,4-diisopropil-6-((fenoxicarbonil)oxi)fenilo,
 4-propilbenzoato de 2,4-diisopropil-6-((fenoxicarbonil)oxi)fenilo,
 4-butilbenzoato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-4,6-diisopropilfenilo,
 4-clorobenzoato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-4,6-diisopropilfenilo,
 4-propilbenzoato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-4,6-diisopropilfenilo,
 40 4-butilbenzoato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-4,6-diisopropilfenilo,
 4-clorobenzoato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-4,6-diisopropilfenilo,
 4-propilbenzoato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-4,6-diisopropilfenilo,
 4-butilbenzoato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-3,5-diisopropilfenilo,
 4-clorobenzoato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-3,5-diisopropilfenilo,
 45 4-propilbenzoato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-3,5-diisopropilfenilo,
 4-butilbenzoato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3,5-diisopropilfenilo,
 4-clorobenzoato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3,5-diisopropilfenilo,
 4-propilbenzoato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3,5-diisopropilfenilo,
 4-butilbenzoato de 3,5-diisopropil-2-((fenoxicarbonil)oxi)fenilo,
 50 4-clorobenzoato de 3,5-diisopropil-2-((fenoxicarbonil)oxi)fenilo,
 4-propilbenzoato de 3,5-diisopropil-2-((fenoxicarbonil)oxi)fenilo,
 4-butilbenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilbutilo,
 4-clorobenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilbutilo,
 4-propilbenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilbutilo,
 55 benzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilbutilo,
 4-butilbenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilfenilo,
 4-clorobenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilfenilo,
 4-propilbenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilfenilo,
 benzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilpentilo,
 60 4-butilbenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)butilo,
 4-clorobenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)butilo,
 4-propilbenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)butilo,
 benzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)butilo,
 4-butilbenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)pentilo,
 65 4-clorobenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)pentilo,

4-propilbenzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)pentilo,
 benzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)pentilo,
 4-butilbenzoato de 1-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilpentan-3-ilo
 4-clorobenzoato de 1-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilpentan-3-ilo,
 5 4-propilbenzoato de 1-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilpentan-3-ilo,
 benzoato de 1-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilpentan-3-ilo,
 4-butilbenzoato de 1-((etoxicarbonil)oxi)pentan-3-ilo,
 4-clorobenzoato de 1-((etoxicarbonil)oxi)pentan-3-ilo,
 4-propilbenzoato de 1-((etoxicarbonil)oxi)pentan-3-ilo,
 10 benzoato de 1-((etoxicarbonil)oxi)pentan-3-ilo
 4-butilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilbutan-2-ilo
 4-clorobenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilbutan-2-ilo,
 4-propilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilbutan-2-ilo,
 benzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilbutan-2-ilo,
 15 4-butilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)butan-2-ilo,
 4-clorobenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)butan-2-ilo,
 4-propilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)butan-2-ilo,
 benzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)butan-2-ilo,
 benzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo
 20 benzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilpentan-2-ilo,
 benzoato de 3-bencil-4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo
 benzoato de 5-((etoxicarbonil)oxi)-4-etilpentan-3-ilo,
 benzoato de 9-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo,
 benzoato de 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-isobutil-4-metilfenilo,
 25 benzoato de 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-isopropil-5-metilhexilo,
 benzoato de 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dimetilpropilo,
 benzoato de 8-((etoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo
 benzoato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo,
 benzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo,
 30 benzoato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-4,6-diisopropilfenilo,
 benzoato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3,5-diisopropilfenilo,

Como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores de la invención comprenden, además de los donantes 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 donantes 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-haloalcoholatos 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 donantes 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 donantes 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 TiCu en presencia de compuestos donantes 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 $Ti(OR)_qX_y$, donde q es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y q, preferentemente $TiCl_4$, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, 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 TiCl₄ 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 TiCl₄ se puede realizar una o más veces. Los compuestos donantes de electrones pueden ser agregados en las relaciones deseadas durante el tratamiento con TiCl₄. Las preparaciones 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 WO98/44009.

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 m²/g y preferentemente entre 50 y 400 m²/g, y una porosidad total (mediante el método B.E.T.) mayor a 0,2 cm³/g, preferentemente entre 0,2 y 0,6 cm³/g. La porosidad (método Hg) a raíz de poros con radios hasta 10.000Å oscila generalmente entre 0,3 y 1,5 cm³/g, preferentemente entre 0,45 y 1 cm³/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 donantes 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 donante 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 donante de electrones de fórmula (I) es tal que su relación molar respecto de los átomos Ti es entre 0,01 a 1, preferentemente entre 0,05 a 0,5. 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 CH₂=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, un compuesto donante 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 AlEt₂Cl y Al₂Et₃Cl₃, posiblemente en mezcla con los trialquilaluminios anteriormente mencionados.

Los compuestos donantes 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 donantes externos preferidos es la de compuestos de silicio de fórmula (R₆)_a(R₇)_bSi(OR₈)_c, 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; R₆, R₇, y R₈, 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 R₆ y R₇ se selecciona de los grupos alquilo o cicloalquilo ramificados con entre 3 y 10 átomos de carbono y R₈ es un grupo alquilo C₁-C₁₀, en particular metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donante C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano (donante D), (2-etilpiperidinil)-t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)texildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano. Además, también se prefieren los compuestos de silicio en los que a es 0, c es 3, R⁷ es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R⁸ es metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos incluyen ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y metiltrimetoxisilano.

El compuesto donante de electrones (iii) se utiliza en una cantidad para producir una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donante de electrones (iii) de entre 0,1 y 500, preferentemente entre 1 y 300 y más preferentemente entre 3 y 100.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es un proceso para la (co)-polimerización de olefinas CH₂=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 la invención;

(ii) un compuesto de alquilaluminio y,

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

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.

- La polimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura que oscila entre 20 y 120°C, preferiblemente entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión operativa se encuentra generalmente entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa la presión operativa se encuentra generalmente entre 1 y 8 MPa, preferentemente entre 1,5 y 5 MPa.

Los siguientes ejemplos se incluyen para ilustrar mejor la invención.

Caracterizaciones

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 HNO₃ y posteriormente se analiza el titanio mediante ICP a una longitud de onda de 368,52 nm.

Determinación del contenido del donante interno

- La determinación del contenido del donante 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 donante 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 para la preparación del aducto esférico

- Se preparó una cantidad inicial de MgCl₂ 2,8C₂H₅OH microesferoidal de conformidad con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO 98/44009, pero operando en mayor escala. El aducto de apoyo tenía un P50 de aproximadamente 25 µm y un contenido de etanol de alrededor de 56% en peso.

Procedimiento general para la preparación del componente catalizador sólido

- En un matraz de base redonda de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, refrigerador y termómetro se introdujeron 250 ml de TiCl₄ a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de enfriarse a 0°C, mientras se agitaba, se añadió secuencialmente en el matraz el donante interno y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se ha descrito anteriormente). La cantidad de donante interno cargada era la suficiente para cargar una relación molar Mg/donador de 6. La temperatura se elevó a 100°C y se mantuvo por dos horas. Luego, se interrumpió la agitación, se dejó que el producto sólido sedimentara y el líquido sobrenadante se desvió a 100°C. Después de que se eliminara el sobrenadante, se añadió TiCl₄ fresco adicional para alcanzar el volumen de líquido inicial de nuevo. Seguidamente, la mezcla se calentó a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se interrumpió nuevamente la agitación, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se desvió. El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 ml) en gradiente de temperatura a 60°C y una vez (100 ml) a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

Procedimiento general para la polimerización de propileno

- Se purgó un autoclave de acero de 4 litros, equipado con agitador, manómetro, termómetro, sistema catalizador de alimentación, líneas de alimentación de monómero y camisa termorreguladora, con flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora. Luego, a 30 ° C bajo un flujo de propileno, se cargó en secuencia con 75 ml de hexano anhidro 0,76 g de AlEt₃, 0,076 g de dicitlopentildimetoxisilano (donante D) y 0,006 ÷ 0,010 g de componente catalizador sólido. Se cerró el autoclave; luego, se agregó 2,0 N1 de hidrógeno. Seguidamente, se agregaron 1,2 kg de propileno líquido, en condiciones de agitación. La temperatura se elevó a 70°C en cinco minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta

temperatura durante dos horas. Al final de la polimerización, se removió el propileno sin reaccionar y se recuperó el polímero, que se secó a 70°C al vacío durante tres horas. Luego, se pesó el polímero y se lo fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de la fracción insoluble en xileno (X.I.).

Ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos C1 y C2

- 5 Las síntesis de los donantes que se utilizaron en la preparación de los componentes catalizadores sólidos se informan a continuación.

Ejemplo 1

Preparación de propilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo.

- 10 Primera etapa: Se cargan 7,9 g de 2,4-pentanodiol (75,8 mmol) y 2,9 ml de cloroformiato de etilo (30 mmol) en un matraz de base redonda con 100 ml de CH₂Cl₂ en atmósfera de nitrógeno. La solución se enfría a -10°C y luego se agregan 2,4 ml de piridina (30 mmol) gota a gota, lentamente. A continuación, la mezcla se lleva a temperatura ambiente y se inactiva con HCl acuoso. La capa orgánica se lava con agua hasta pH neutro, a continuación, se deshidrata sobre Na₂SO₄ y el disolvente se separa por destilación para proporcionar 4,1 g de etil-carbonato de (4-hidroxipentan-2-ilo), que se utiliza en la segunda etapa sin purificación adicional.

- 15 Segunda etapa: Se cargan 3,6 g de carbonato de etil (4-hidroxipentan-2-ilo) (20,4 mmol) en un matraz de base redonda, en atmósfera de nitrógeno, con 4 g de cloruro de 4-n-propilbenzoil (21,9 mmol), 1,8 ml de piridina (22,8 mmol) y 40 ml de CH₂Cl₂. La mezcla se calienta hasta 40°C hasta que la GC muestra que la reacción se completa y después se inactiva con agua ácida. La capa orgánica se lava con agua hasta pH neutro, a continuación, se deshidrata sobre Na₂SO₄ y el disolvente se separa por destilación para proporcionar 5,3 g de 4-propilbenzoato de ((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo.

Ejemplo 2

Preparación de 3-clorobenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo

El procedimiento es el mismo del Ejemplo Sintético 1, excepto que se utiliza cloruro de 3-clorobenzoilo en lugar de cloruro de 4-n-propilbenzoilo.

Ejemplo 3

Preparación de benzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)butan-2-ilo

- 25 Primera etapa: Se enfriaron 4-hidroxi-2-butanona (15 g, 0,17 mol), piridina (25 ml) y CH₂Cl₂ (100 ml) a 0°C. A continuación, se añadió cloroformiato de etilo (16,2 ml, 0,17 mol) gota a gota durante 50 min con agitación. Después de 4 h, la reacción inactivó con agua y se diluyó con CH₂Cl₂ (100 ml). La capa orgánica se lavó secuencialmente con HCl acuoso, agua, se secó sobre MgSO₄, se evaporó y se destiló al vacío para obtener 17,7 g etil-carbonato de 3-oxo-butilo.

- 30 Segunda etapa: Se enfrió etil-carbonato de 3-oxo-butilo (16,7 g, 0,104 mol) y EtOH (150 ml) a 0 ° C. Se añadió NaBH₄ (1,1 g, 0,029 mol) en porciones durante 50 min con agitación. Luego de 4 h, la reacción se vertió en una solución de HCl acuoso (25 ml) en agua (500 ml). La mezcla se extrajo con CH₂Cl₂. La capa orgánica se lavó con agua, se secó sobre MgSO₄, se evaporó para obtener 11,8 g de etil-carbonato de 3-hidroxibutilo, que se utilizó en la próxima etapa sin purificación adicional.

- 35 Tercera etapa: se enfrió etil-carbonato de 3-hidroxibutilo (0,1 mol), piridina (25 ml) y CH₂Cl₂ (170 ml) a -20 ° C. Se añadió cloruro de benzoilo (0,095 ml) gota a gota durante 25 min con agitación. Después de 4 h, la reacción se inactivó con 5% de HCl acuoso y se diluyó con CH₂Cl₂ (150 ml). La capa orgánica se lavó secuencialmente con HCl acuoso al 5%, agua, NaOH acuoso al 5%, agua, solución saturada de NH₄Cl, se secó sobre MgSO₄, se evaporó y se destiló al vacío para dar 8,9 g de benzoato de 3-[(etoxicarbonil)oxi] -1-metilpropilo.

Ejemplo 4

Preparación de una mezcla molar de 1:1 de benzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo y benzoato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo.

- 45 Primera etapa: Se cargan 30 g de 4-terc-butilcatecol (180 mmol) en un matraz de base redonda con 90 ml de NaOH (2 mol/L) y 1,7 g de Na₂S₂O₅ (8,9 mmol). La mezcla se enfría a 0°C y se añaden 33,4 g de cloruro de benzoilo (220 mmol) en 40 ml de tolueno gota a gota, lentamente, y la mezcla se agita durante 4 horas. La mezcla de reacción se diluye con agua y eter dietílico. La capa orgánica se separa y lava con NaHCO₃ acuoso 10%, agua, se deshidrata sobre Na₂SO₄ y se remueve el disolvente. El crudo se destila al vacío para obtener 19 g de una mezcla 1: 1 de benzoato de 4-(terc-butil)-2-hidroxifenilo y benzoato de 5-(terc-butil)-2-hidroxifenilo.

- 50 Segunda etapa: Se cargan 5,5 g de una mezcla 1: 1 de benzoato de 4-(terc-butil)-2-hidroxifenilo y benzoato de 5-(terc-butil)-2-hidroxifenilo (20,3 mmol) en un matraz con THF (30 ml), 2,4 g de piridina (30,5 mmol) y 3,3 g de cloroformiato de etilo (30,5 mmol). La mezcla de reacción se calienta a 50°C hasta que la GC muestra que se completa la reacción. La mezcla se inactiva con HCl acuoso y se diluye con eter dietílico. La capa orgánica se lava con agua hasta pH neutro, se deshidrata sobre Na₂SO₄ y el disolvente se separa por destilación para obtener 9 g de crudo, que se destila al vacío para obtener 6 g de una mezcla de 1:1 de benzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo y benzoato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo.

Ejemplo 5

Preparación de una mezcla molar de 1:1 de benzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo y benzoato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo.

- 60 Primera etapa: Se cargan 10 g de 5-(terc-butil)-3-metil catecol (55,5 mmol) en atmósfera de nitrógeno en un matraz de base redonda con 110 ml de THF y 3,1 ml de trietilamina (22,2 mmol). La solución se enfría a 0°C y luego se agregan 2,6 g cloruro de benzoilo (18,5 mmol) gota a gota. La reacción se mantiene a la misma temperatura hasta que la GC muestra que el cloruro de benzoilo reacciona por completo. Luego, la mezcla se inactiva con HCl acuoso y

se diluye con eter dietílico. La capa orgánica se lava con agua hasta pH neutro, a continuación, se deshidrata sobre Na_2SO_4 y el disolvente se separa por destilación. El crudo obtenido, que contiene 5-(terc-butil)-3-metilcatecol sin reaccionar, se somete a extracción mediante calentamiento al vacío para proporcionar 2 g de una mezcla de 1: 1 de benzoato puro de 4-(terc-butil)-2-hidroxi-6-metilfenilo y benzoato de 5-(terc-butil)-2-hidroxi-3-metilfenilo.

- 5 Segundo paso: Se cargan 2 g de una mezcla de 1:1 de benzoato de 4-(terc-butil)-2-hidroxi-6-metilfenilo y benzoato de 5-(terc-butil)-2-hidroxi-3-metilfenilo (7 mmol) en 10 ml de THF en atmósfera de nitrógeno en un matraz de base redonda y se agregan 0,2 g de NaH (7,8 mmol) en porciones. A continuación, se agrega 1ml de cloroformiato de etilo (10,4 mmol) lentamente, y la mezcla se lleva a reflujo hasta que la GC muestra que se completó la reacción. La mezcla se inactiva con HCl acuoso y se diluye con eter dietílico. La capa orgánica se lava con agua hasta pH neutro, luego se deshidrata sobre Na_2SO_4 y el disolvente se separa por destilación para obtener 2,3 g de una mezcla de 1:1 de benzoato puro de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo y benzoato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo.

Ejemplo Comparativo 1

Preparación de dicarbonato de dietil pentano-2,4-diilo

- 15 Se cargan 5 g de pentanadiol (48 mmol) en un matraz de base redonda, en atmósfera de nitrógeno, con 70 ml de THF y 10,1 ml de cloroformiato de etilo (0,106 mol). La mezcla se enfría a 0°C y luego se agregan 8,6 ml de piridina (0,106 mol) en 10 ml de THF gota a gota. El baño de enfriamiento se retira y la mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 2 horas. Luego, la mezcla se inactiva con HCl acuoso y se diluye con eter dietílico. La capa orgánica se lava con agua hasta pH neutro, a continuación, se deshidrata sobre Na_2SO_4 y el disolvente se separa por destilación para proporcionar 10,7 g de dicarbonato puro de dietilpentano-2,4-diilo.

Ejemplo Sintético Comparativo 2

Preparación de bis (3-clorobenzoato) de pentano-2,4-diilo

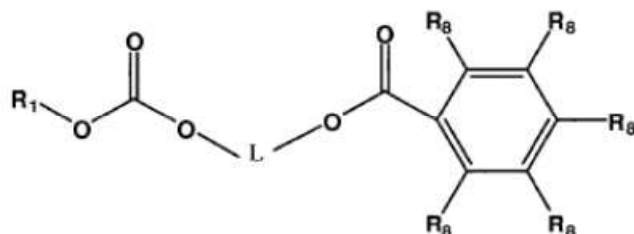
El procedimiento es el mismo del Ejemplo Sintético Comparativo 1, excepto que se utiliza cloruro de 3-clorobenzoilo en lugar de cloroformiato de etilo.

- 25 Los donantes preparados de este modo también se incluyen en la Tabla 1. Se analizó la composición de los componentes catalizadores sólidos preparados de conformidad con el procedimiento general y se ensayaron en la polimerización de propileno, a partir del método descrito anteriormente. El contenido de donante interno y titanio de los componentes catalizadores sólidos y su rendimiento en la polimerización también se incluyen en la Tabla 1. Tabla 1. Composición y rendimiento de catalizadores ejemplificados

Ej.	Donador interno Denominación	% en peso	Ti % en peso	Kilometraje kg/g	XI % en peso	kilometraje g/10'
1	4-propilbenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,	7,4 (97% sin, 3% anti)	4,0	67	98,0	1,5
2	3-clorobenzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo,	14,0 (73% sin, 27% anti)	5,3	60	96,1	3,1
3	benzoato de 4-((etoxicarbonil)oxi)butan-2-ilo,	7,1	3,3	32	96,5	3,8
4	mezcla molar de 1:1 de benzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo y benzoato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo.	de S.D.	3,7	64	97,5	1,1
5	mezcla molar de 1:1 de benzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo y benzoato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo.	17,2	3,9	54	98,4	1,2
C1	dicarbonato de dietil pentano-2,2-diilo	S.D.	7,4	46	93,6	4,3
C2	bis (3-clorobenzoato) de pentano-2,4-diilo	11,1 (96% sin, 4% anti)	4,5	32	94,1	6,3
	S.D. sin datos					

REIVINDICACIONES

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



(I)

donde los grupos R_1 se seleccionan entre grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , los grupos R_8 , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de hidrógeno, halógeno y grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, O, P, S, N y Si, y L es un grupo hidrocarbonado divalente que contiene posiblemente heteroátomos seleccionados de halógeno, O, P, S, N y Si.

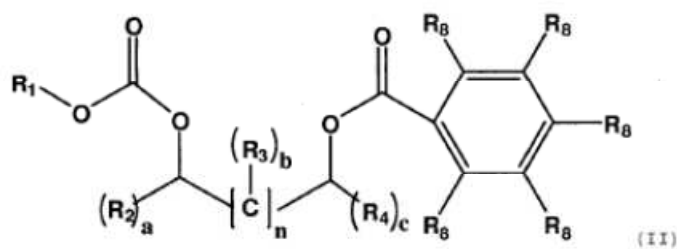
2. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde los grupos R_1 se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{10} y al menos uno de los grupos R_8 es distinto de hidrógeno y se selecciona entre grupos hidrocarburos C_1-C_{15} o halógeno.

3. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 2, donde R_8 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{10} o halógenos y se ubica en una posición meta o para.

4. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde L es un grupo hidrocarburo divalente, que tiene una cadena de separación entre los dos oxígenos unidos a él de 2 a 6 átomos de carbono y en la que, independientemente, dichos átomos de carbono pueden estar sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, O, P, S, N y Si, y el átomo de hidrógeno de dicho grupo hidrocarburo divalente puede, independientemente, estar sustituido por halógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, que pueden unirse entre sí y/o con los átomos de carbono de dicho grupo divalente para formar anillos monocíclicos o policíclicos saturados o insaturados.

5. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 4, donde L es un grupo divalente de puente seleccionado de alquilideno C_1-C_{20} , cicloalquilideno C_3-C_{20} , arilideno C_6-C_{20} , alquilarilideno C_7-C_{20} o radicales arilalquilideno C_7-C_{20} , que contienen opcionalmente heteroátomos seleccionados de halógeno, O, P, S, N y Si.

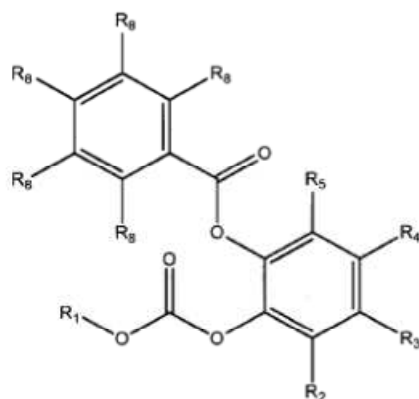
6. El componente catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el donante pertenece a la siguiente fórmula (II)



(II)

donde los grupos R_1 y R_8 tienen el mismo significado que se mencionó en la reivindicación 1, los grupos R_2 a R_4 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si; dos o más de dichos grupos pueden unirse entre sí para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado; n es un número entero de 0 a 3 y los índices a, b y c son, independientemente, 1 o 2.

7. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 6, donde el donante pertenece a la siguiente fórmula (IIa)



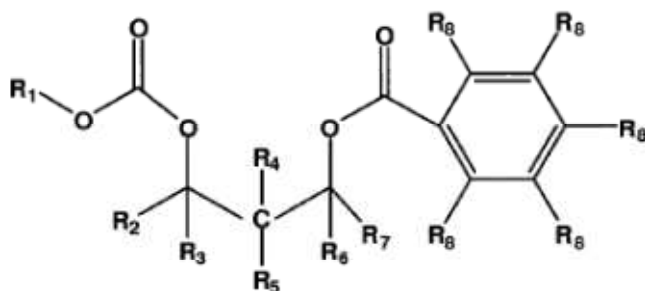
(IIa)

donde R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se describió en la reivindicación 1, los grupos R_2 - R_5 se seleccionan de hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1 - C_{10} .

8. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 7, donde dos grupos R_2 a R_5 son hidrógeno y los otros dos se seleccionan de grupos alquilo C_1 - C_{10} lineales o ramificados.

9. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 8, donde las posiciones del anillo donde tiene lugar la sustitución de átomos de hidrógeno son las posiciones 3 y 5.

10. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 6, donde n es 1, los índices a , b y c son también 1 y el donante pertenece a la siguiente fórmula (III)

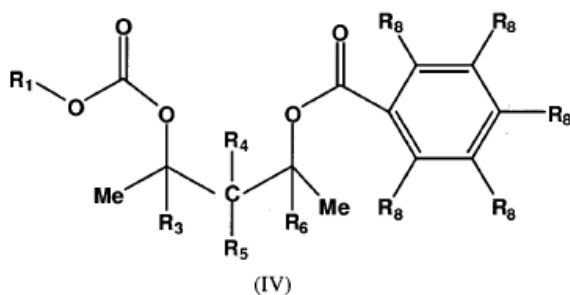


(III)

donde los grupos R_1 y R_8 tienen el mismo significado que se mencionó en la reivindicación 1, los grupos R_2 a R_7 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, dos o más de dichos grupos, que pueden unirse entre sí para formar un ciclo saturado o insaturado.

11. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 10, donde R_4 y R_5 son independientemente hidrógeno o grupos alquilo C_1 - C_5 .

12. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 10, donde el donante tiene la siguiente fórmula (IV)



donde los grupos R_3 - R_6 se seleccionan de hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1 - C_{10} .

13. El componente catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde más del 50% de la cantidad total de donante tiene configuración *sin*.

- 5 14. Un catalizador para la (co)polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, que comprende el producto poniendo en contacto:
- a. el componente catalizador sólido con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y
 - b. un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente,
 - c. un compuesto donante externo.

- 10 15. Un proceso para la polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia de un catalizador de conformidad con la reivindicación 14.