

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 184**

51 Int. Cl.:

**C08F 110/06** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2013 E 13730590 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2867264**

54 Título: **Composición catalítica para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

**29.06.2012 EP 12004860**

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

**09.09.2016**

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION  
(100.0%)  
P.O. Box 5101  
Riyadh 11422, SA**

72 Inventor/es:

**TAFTAF, MANSOUR;  
ZUIDVELD, MARTIN ALEXANDER;  
BATINAS-GEURTS, AURORA ALEXANDRA;  
SAINANI, JAIPRAKASH BRIJLAL;  
VIMALKUMAR, MAHENDRABHAI PATEL;  
ZAKHAROV, VLADIMIR ALEKSANDROVICH;  
BUKATOV, GENNADII DIMITRIEVICH;  
SERGEEV, SERGEI ANDREEVICH y  
GHALIT, NOURDIN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 582 184 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

Composición catalítica para la polimerización de olefinas

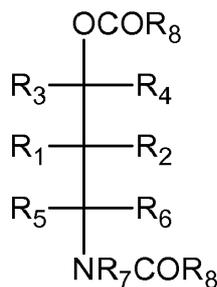
5 La invención se refiere a una composición catalítica para la polimerización de olefinas. La invención también se refiere a un proceso para preparar dicha composición catalítica. Además, la invención se refiere a un sistema catalítico para la polimerización de olefinas que comprende dicha composición catalítica, un co-catalizador y opcionalmente un donador de electrones externo; un proceso para preparar poliolefinas poniendo en contacto una olefina con dicho sistema catalítico y a poliolefinas que se pueden obtener por dicho proceso. La invención también se refiere al uso de dicha composición catalítica en la polimerización de olefinas.

15 Los sistemas catalíticos de Ziegler-Natta y sus componentes en reconocen de forma generalizada como adecuados para la preparación de poliolefinas, tales como por ejemplo polipropileno. El término se conoce en la técnica y por lo general se refiere a sistemas catalíticos que comprenden un compuesto catalítico sólido que contiene el metal de transición; un compuesto organo-metálico y opcionalmente uno o más compuestos donadores de electrones (donadores externos). El compuesto catalítico sólido que contiene el metal de transición comprende un haluro de metal de transición, es decir, titanio, cromo, vanadio soportado sobre un compuesto de metal o metaloide, tal como cloruro de magnesio o sílice. Una visión general de estos tipos de catalizadores se da, por ejemplo, por T. Pullukat y R. Hoff en Catal. Rev. - Sci. Ing. 41, vol. 3 y 4, 389-438, 1999. En general se sabe que, por ejemplo, modificando el metal de transición; el tipo de soporte; los donadores internos/externos; el tipo de co-catalizador; añadiendo compuestos adicionales; y/o introduciendo ciertos componentes en diferentes etapas del proceso para preparar catalizadores de tipo Ziegler-Natta, se puede ajustar la actividad del catalizador, la morfología y las propiedades de las poliolefinas preparadas usando dichos catalizadores, tales como la distribución de pesos moleculares y la isotacticidad. La distribución de pesos moleculares (DPM) influye en las propiedades de las poliolefinas y como tal influye en los usos finales de un polímero; una DPM ancha tiende a mejorar la capacidad de flujo a alta velocidad de cizallamiento durante el procesamiento y el procesamiento de poliolefinas en aplicaciones que requieren un procesamiento rápido a un hinchamiento en la boquilla bastante alto, tal como en técnicas de soplado y extrusión.

30 Hay, sin embargo, una necesidad permanente en la industria de que los catalizadores presenten un mejor rendimiento, especialmente un mejor control de la estereoquímica y que permitan la preparación de poliolefinas que tengan una distribución de pesos moleculares más amplia.

35 Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar una composición catalítica adicional para la polimerización de olefinas. Es un objeto adicional de la presente proporcionar una composición catalítica que muestre un mejor rendimiento, especialmente que muestre un mejor control de la estereoquímica y permita la preparación de poliolefinas que tienen una distribución de pesos moleculares más amplia.

40 Al menos uno de los objetos de la presente invención anteriormente mencionados se consigue con una composición catalítica para la polimerización de olefinas, que comprende el compuesto representado por la proyección de Fischer de fórmula (I) como donador de electrones interno,



Fórmula (I)

45 en la que:

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en hidrógeno, alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

50 R<sub>7</sub> se selecciona de un grupo que consiste en alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

R<sub>8</sub> se selecciona de un grupo que consiste en hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono;

N es un átomo de nitrógeno; O es un átomo de oxígeno; y C es un átomo de carbono.

55

- Preferentemente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en hidrógeno y alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido de 1 a 10 átomos de carbono. Más preferentemente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal y ramificado; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; y un grupo alcarilo y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>.
- 5 Incluso más preferentemente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en hidrógeno, un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo, trifluorometilo y halofenilo. Lo más preferentemente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son cada uno hidrógeno, metilo, etilo, propilo, terc-butilo, fenilo o trifluorometilo.
- 10 Preferentemente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es cada uno un átomo de hidrógeno. Más preferentemente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es cada uno un átomo de hidrógeno y cada uno de R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineales y ramificados; cicloalquilos C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; arilos C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; y un grupo alcarilo y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>; incluso más preferentemente, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan cada uno del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo, trifluorometilo y halofenilo; más preferentemente, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son cada uno hidrógeno, metilo, etilo, propilo, terc-butilo, fenilo o trifluorometilo.
- 15 Preferentemente, al menos uno de R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> y al menos uno de R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tiene al menos un átomo de carbono, que se selecciona del grupo como se ha definido anteriormente. Más preferentemente, cuando uno de R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> y uno de R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tiene al menos un átomo de carbono, entonces el otro de R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> y de R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> es cada uno un átomo de hidrógeno. Lo más preferentemente, cuando uno de R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> y uno de R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tiene al menos un átomo de carbono, entonces el otro de R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> y de R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> es cada uno un átomo de hidrógeno y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es cada uno un átomo de hidrógeno.
- 20 Preferentemente, R<sub>7</sub> es igual o diferente que cualquiera de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> con la condición de que R<sub>7</sub> no es un átomo de hidrógeno.
- 25 Preferentemente, R<sub>7</sub> se selecciona de un grupo que consiste en alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Más preferentemente, R<sub>7</sub> se selecciona de un grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal y ramificado; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; y un grupo alcarilo y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>. Incluso más preferentemente, R<sub>7</sub> se selecciona de un grupo que consiste en un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo, bencilo y bencilo sustituido y halofenilo. Lo más preferentemente, R<sub>7</sub> es metilo, etilo, propilo, isopropilo, bencilo o fenilo; e incluso más preferentemente, R<sub>7</sub> es metilo, etilo o propilo.
- 30 R<sub>8</sub> puede ser igual o diferente que cualquiera de R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> y preferentemente es un hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Más preferentemente, R<sub>8</sub> se selecciona del grupo que consiste en arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> no sustituido o sustituido con, por ejemplo, un haluro de acilo o un alcóxido; y un grupo alcarilo y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>; por ejemplo, 4-metoxifenilo, 4-clorofenilo, 4-metilfenilo. Preferido en particular, R<sub>8</sub> es un grupo fenilo, bencilo, naftilo, orto-tolilo, para-tolilo o anisol sustituido o no sustituido. Lo más preferentemente, R<sub>8</sub> es fenilo.
- 35 Preferentemente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es un átomo de hidrógeno y uno de R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> y uno de R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal y ramificado; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; y un grupo alcarilo y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>; más preferentemente R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, tal como un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo, trifluorometilo y halofenilo; y lo más preferentemente, uno de R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> y uno de R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> es metilo.
- 40 Sorprendentemente, se ha descubierto que la composición catalítica que comprende el compuesto de fórmula (I) como donador de electrones interno muestra un mejor control de la estereoquímica y permite la preparación de poliolefinas, en particular de polipropilenos que tienen una distribución de pesos moleculares más amplia y mayor isotacticidad. Las poliolefinas que tienen una distribución de pesos moleculares amplia en el presente documento son poliolefinas que pueden tener un Pm/Mn superior a 6 o 6,5 o incluso superior a 7, una distribución de pesos moleculares amplia que es deseable en el desarrollo de polímeros de diferentes calidades usados en ciertas aplicaciones, tales como termoformado, tuberías, espumas, películas, moldeo por soplado. La alta isotacticidad indica una baja cantidad de polímero atáctico amorfo en los productos obtenidos, como por ejemplo inferior al 3 % en peso, inferior al 2 % en peso o incluso inferior al 1 % en peso de la cantidad total de polímero. El contenido de solubles en xileno de las poliolefinas obtenidas con la composición catalítica de acuerdo con la presente invención también es bajo, por ejemplo inferior al 6 % en peso o inferior al 5 % en peso, inferior al 4 % en peso y/o inferior al 3 % en peso. Los métodos usados en la presente invención para determinar la distribución de pesos moleculares, la cantidad de polímero atáctico, el contenido de solubles en xileno y el caudal de masa fundida se describen en la parte experimental de la presente invención.
- 45 50 55 60 Una ventaja adicional de la presente invención es que durante la reacción de polimerización se forma baja cantidad de cera, es decir, polímeros de bajo peso molecular, lo que da lugar a una menor "adherencia" o ausencia de "adherencia" en las paredes interiores del reactor de polimerización y en el interior del reactor. Además, la composición catalítica de acuerdo con la presente invención puede estar libre de ftalatos y por lo tanto permite la obtención de poliolefinas no tóxicas que no muestran efectos nocivos sobre la salud humana y que por tanto se pueden usar por ejemplo en alimentos y en la industria médica. Además, los bajos valores del caudal de masa
- 65

fundida (MFR) de los polímeros obtenidos usando las composiciones catalíticas de acuerdo con la presente invención, es decir, MFR inferior a 6 dg/min, inferior a 4 dg/min e incluso inferior a 3 dg/min indican una mejora de la estabilidad del proceso en términos de producción de polímeros que tienen valores de MFR estables.

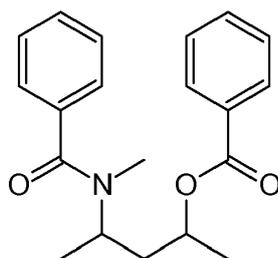
5 Un donador interno (también denominado donador de electrones interno) se define en este documento como un compuesto donador de electrones que se describe habitualmente en la técnica anterior como un reactivo en la preparación de un componente catalítico sólido para un sistema catalítico de Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas; es decir, el contacto de un soporte que contiene magnesio con un compuesto de Ti que contiene halógeno y un donador interno.

10 Tal como se usa en este documento, el término "hidrocarbilo" es un sustituyente que solo contiene átomos de hidrógeno o carbono, incluyendo un radical alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, tal como alquilo, alquenoilo, y alquinoilo; un radical alicíclico, tal como cicloalquilo, cicloalquenoilo; un radical aromático, tal como radicales aromáticos monocíclicos o policíclicos, así como sus combinaciones, tales como alcarilo y aralquilo.

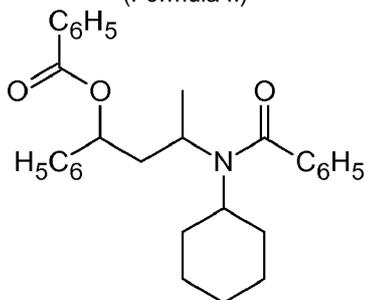
15 Como se describe en este documento, el término "hidrocarbilo sustituido" es un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes no hidrocarbilo. Un ejemplo no limitante de un sustituyente no hidrocarbilo es un heteroátomo. Como se usa en este documento, un heteroátomo es un átomo distinto de carbono o hidrógeno. Los ejemplos no limitantes de heteroátomos incluyen: halógenos (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S y Si.

20 Preferentemente, la composición catalítica de acuerdo con la invención comprende el compuesto que tiene la fórmula (I) como único donador de electrones interno en una composición catalítica de Ziegler-Natta.

25 Sin limitarse a ello, ejemplos particulares de los compuestos de fórmula (I) son las estructuras como se representa en las fórmulas (II)-(XII). Por ejemplo, la estructura de la Fórmula (II) puede corresponder a benzoato de 4-[benzoil(metil)amino]pentan-2-ilo; la Fórmula (III) a benzoato de 3-[benzoil(ciclohexil)amino]-1-fenilbutilo; la Fórmula (IV) a benzoato de 3-[benzoil(propan-2-il)amino]-1-fenilbutilo; la Fórmula (V) a benzoato de 4-[benzoil(propan-2-il)amino]pentan-2-ilo; la Fórmula (VI) a benzoato de 4-[benzoil(metil)amino]-1,1,1-trifluoropentan-2-ilo; la Fórmula (VII) a dibenzoato de 3-(metilamino)-1,3-difenilpropan-1-ol; la Fórmula (VIII) a dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-5-(metilamino)heptan-3-ol; la Fórmula (IX) a benzoato de 4-[benzoil (etil)amino]pentan-2-ilo; la Fórmula (X) a dibenzoato de 3-(metil)amino-propan-1-ol; la Fórmula (XI) a dibenzoato de 3-(metil)amino-2,2-dimetilpropan-1-ol; la Fórmula (XII) a bis(4-metoxi)benzoato de 4-(metilamino)pentan-2-ilo. Los compuestos de fórmula (II), (IX), (XII) y (VIII) son los donadores de electrones internos más preferidos en la composición catalítica de acuerdo con la presente invención, ya que permiten la preparación de poliolefinas que tienen una distribución de pesos moleculares más amplia y mayor isotacticidad. Los bajos valores del caudal de masa fundida (MFR) de los polímeros obtenidos usando las composiciones catalíticas de acuerdo con la presente invención, es decir, MFR inferior a 6 dg/min, inferior a 4 dg/min e incluso inferior a 3 dg/min indican una mejora en la estabilidad del proceso en términos de producción de polímeros que tienen valores de MFR estables.

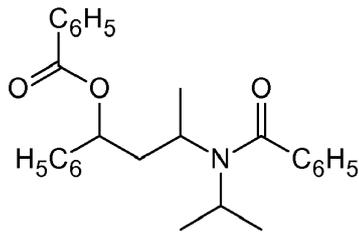


(Fórmula II)

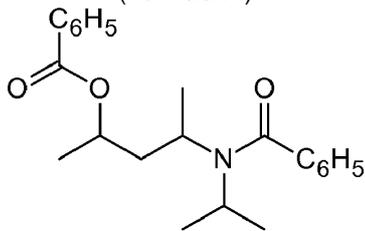


(Fórmula III)

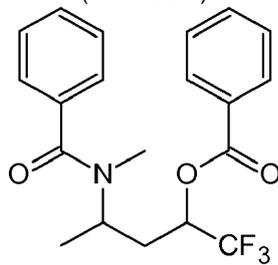
40



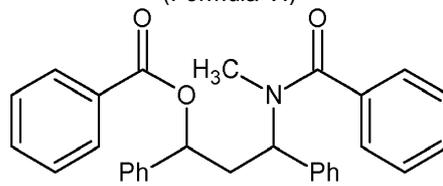
(Fórmula IV)



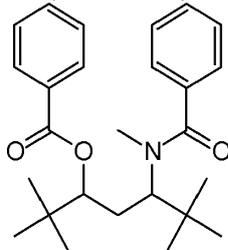
(Fórmula V)



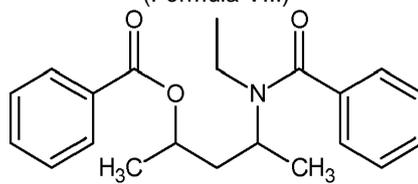
(Fórmula VI)



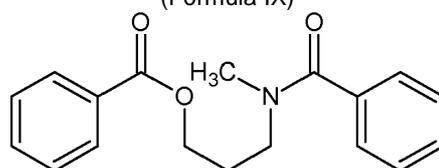
(Fórmula VII)



(Fórmula VIII)



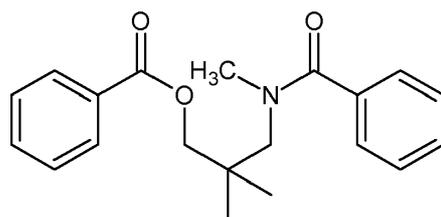
(Fórmula IX)



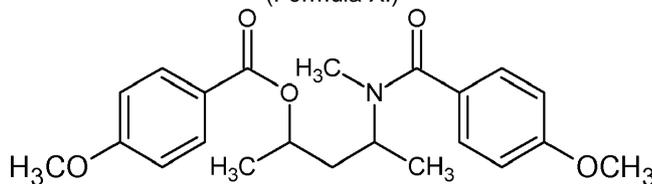
(Fórmula X)

5

10



(Fórmula XI)



(Fórmula XII)

- 5 La presente invención también se refiere a un nuevo compuesto que se selecciona del grupo que consiste en benzoato de 4-[benzoil(metil)amino]pentan-2-ilo (Fórmula II), benzoato de 3-[benzoil(ciclohexil)amino]-1-fenilbutilo (Fórmula III); benzoato de 3-[benzoil(propan-2-il)amino]-1-fenilbutilo (Fórmula IV); benzoato de 4-[benzoil(propan-2-il)amino]pentan-2-ilo (Fórmula V); benzoato de 4-[benzoil(metil)amino]-1,1,1-trifluoropentan-2-ilo (Fórmula VI);
- 10 dibenzoato de 3-(metilamino)-1,3-difenilpropan-1-ol (Fórmula VII); dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-5-(metilamino)heptan-3-ol (Fórmula VIII); dibenzoato de 4-(etil)aminopentan-2-ilo (Fórmula IX); dibenzoato de 3-(metil)amino-propan-1-ol (Fórmula X); dibenzoato de 3-(metil)amino-2,2-dimetilpropan-1-ol (Fórmula XI); bis (4-metoxi)benzoato) de 4-(metilamino)pentan-2-ilo (Fórmula XII). Cada uno de estos compuestos se puede utilizar como donador de electrones interno en una composición catalítica de Ziegler-Natta, produciendo poliolefinas que tienen una distribución de pesos moleculares más amplia y alta isotacticidad, como se muestra en los ejemplos de la presente solicitud de patente. Los bajos valores del caudal de masa fundida (MFR) de los polímeros obtenidos usando las composiciones catalíticas de acuerdo con la presente invención, es decir, MFR inferior a 6 dg/min, inferior a 4 dg/min e incluso inferior a 3 dg/min indican una mejora en la estabilidad del proceso en términos de producción de polímeros que tienen valores de MFR estables.
- 20 El compuesto de acuerdo con la fórmula (I) se puede preparar por cualquier método conocido en la técnica. A este respecto, se hace referencia a J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1994, 537-543 y a Org. Synth. 1967, 47, 44. Estos documentos describen una etapa a) de puesta en contacto de una 2,4-dicetona sustituida con una amina sustituida en presencia de un disolvente para dar una beta-enaminocetona; seguido de una etapa b) de puesta en contacto de la beta-enaminocetona con un agente reductor en presencia de un disolvente para dar un gamma-aminoalcohol. La 2,4-dicetona sustituida y la amina sustituida se pueden aplicar en la etapa a) en cantidades que varían de 0,5 a 2,0 mol, preferentemente de 1,0 a 1,2 mol. El disolvente en las etapas a) y b) se puede añadir en una cantidad de 5 a 15 volúmenes, en base a la cantidad total de la dicetona, preferentemente de 3 a 6 volúmenes. La relación molar de beta-enaminocetona a dicetona en la etapa b) puede ser de 0,5 a 6, preferentemente de 1 a 3. La relación molar del agente reductor a la beta-enaminocetona en la etapa b) puede ser de 3 a 8, preferentemente de 4 a 6; el agente reductor se puede seleccionar del grupo que comprende sodio metálico, NaBH<sub>4</sub> en ácido acético, aleación de Ni-Al. Preferentemente, el agente reductor es sodio metálico, ya que es un reactivo barato.
- 25 El gamma-aminoalcohol que se puede utilizar para la preparación del compuesto (I) se puede sintetizar como se describe en la bibliografía y también se ha mencionado anteriormente en este documento, o este compuesto se puede comprar directamente en el mercado y usarse como compuesto de partida en una reacción para obtener el compuesto representado por la fórmula (I). En particular, el gamma-aminoalcohol se puede hacer reaccionar con un cloruro de benzoilo sustituido o no sustituido en presencia de una base para obtener el compuesto representado por la fórmula (I) (también denominada en este documento como etapa c), independientemente de que el gamma-aminoalcohol se sintetice como se describe en la bibliografía o se haya adquirido en el mercado). La relación molar entre el cloruro de benzoilo sustituido o no sustituido y del gamma-aminoalcohol puede variar de 2 a 4, preferentemente de 2 a 3. La base puede ser cualquier compuesto químico básico que sea capaz de desprotonar el gamma-aminoalcohol. Dicha base puede tener un pK<sub>a</sub> de al menos 5; o al menos 10 o, preferentemente, entre 5 y 40, en la que el pK<sub>a</sub> es una constante ya conocida para el experto como logaritmo negativo de la constante de disociación de ácidos k<sub>a</sub>. Preferentemente, la base es piridina; una trialkilamina, por ejemplo trietilamina; o un hidróxido metálico por ejemplo, NaOH, KOH. Preferentemente, la base es piridina. La relación molar entre la base y el gamma-aminoalcohol puede variar de 3 a 10, preferentemente de 4 a 6.
- 35 El disolvente usado en cualquiera de las etapas a), b) y c) se puede seleccionar entre cualquiera de los disolventes orgánicos, tales como tolueno, diclorometano, 2-propanol, ciclohexano o mezclas de disolventes orgánicos. Preferentemente, se usa tolueno en cada una de las etapas a), b) y c). Más preferentemente, en la etapa b) se usa una mezcla de tolueno y 2-propanol. El disolvente en la etapa c) se puede añadir en una cantidad de 3 a 15 volúmenes, preferentemente de 5 a 10 volúmenes en base al gamma-aminoalcohol.
- 50

La mezcla de reacción en cualquiera de las etapas a), b) y c) se puede agitar usando cualquier tipo de agitador convencional durante más de 1 hora aproximadamente, preferentemente durante más de 3 horas aproximadamente y más preferentemente durante más de 10 horas aproximadamente, pero menos de 24 horas aproximadamente. La temperatura de reacción en cualquiera de las etapas a) y b) puede ser la temperatura ambiente, es decir, de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 °C, preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 25 °C. La temperatura de reacción en la etapa c) puede variar entre 0 y 10 °C, preferentemente entre 5 y 10 °C. La mezcla de reacción en cualquiera de las etapas a), b) y c) se puede someter a reflujo durante más de 10 horas aproximadamente, preferentemente durante más de 20 horas aproximadamente pero menos de 40 horas aproximadamente o hasta que se completa la reacción (la finalización de la reacción se puede medir por cromatografía de gases, GC). La mezcla de reacción de las etapas a) y b) a continuación se puede dejar enfriar a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 °C, preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 25 °C. El disolvente y cualquier exceso de componentes se pueden eliminar en cualquiera de las etapas a), b) y c) por cualquier método conocido en la técnica, tal como evaporación, lavado. El producto obtenido en cualquiera de las etapas b) y c) se puede separar de la mezcla de reacción por cualquier método conocido en la técnica, tal como por extracción sobre sales de metales, por ejemplo, sulfato de sodio.

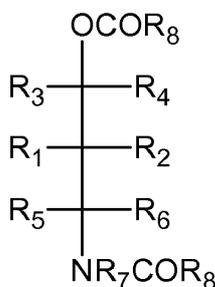
La relación molar del donador interno de fórmula (I) con respecto a la de magnesio puede ser de 0,02 a 0,5. Preferentemente, esta relación molar se encuentra entre 0,05 y 0,2.

El proceso para preparar la composición catalítica de acuerdo con la presente invención comprende la puesta en contacto de un soporte que contiene magnesio con un compuesto de titanio que contiene halógeno y un donador interno, en el que el donador de electrones interno es el compuesto representado por la proyección de Fischer de fórmula (I).

El soporte que contiene magnesio y los compuestos de titanio que contienen halógeno usados en el proceso de acuerdo con la presente invención son conocidos en la técnica como componentes típicos de una composición catalítica de Ziegler-Natta. Se puede utilizar cualquiera de dichos componentes catalíticos de Ziegler-Natta conocidos en la técnica en el proceso de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, se describe la síntesis de dichas composiciones catalíticas a base de titanio-magnesio con diferentes precursores-soportes que contienen magnesio, tales como haluros de magnesio, alquilo de magnesio y arilo de magnesio, y también compuestos de alcoxi magnesio y de ariloxi magnesio para la producción de poliolefina, en particular para la producción de polipropilenos por ejemplo, en los documentos US4978648, WO96/32427A1 WO 01/23441 A1, EP1283222A1, EP1222214B1; US5077357; US5556820; US4414132; US5106806 y US5077357 pero el presente proceso no se limita a la descripción de estos documentos.

Preferentemente, el proceso para preparar la composición catalítica de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de:

- i) puesta en contacto de un compuesto  $R^9_2MgX_{2-z}$  en la que  $R^9$  es un grupo aromático, alifático o ciclo-alifático que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es un haluro, y z está en un intervalo superior a 0 e inferior a 2, con un compuesto de silano que contiene alcoxi o ariloxi para dar un primer producto de reacción intermedio;
- ii) puesta en contacto del sólido  $Mg(OR^1)_xX_{2-x}$  con al menos un compuesto seleccionado del grupo formado por donadores de electrones y compuestos de fórmula  $M(OR^{10})_v-w(OR^{11})_w$ , en la que M es Ti, Zr, Hf o Al y  $M(OR^{10})_v-w(R^{11})_w$ , en la que M es Si, cada uno de  $R^{10}$  y  $R^{11}$ , independientemente, representa un grupo alquilo, alqueno o arilo, v es la valencia de M, con v que es 3 o 4 y w es inferior a v; y
- iii) puesta en contacto del segundo producto de reacción intermedio con un compuesto de Ti que contiene halógeno, un donador de electrones interno representado por la proyección de Fischer en la fórmula (I),



Fórmula (I)

en la que:

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en hidrógeno, alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

$R_7$  se selecciona de un grupo que consiste en alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

$R_8$  se selecciona de un grupo que consiste en hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono;

5 N es un átomo de nitrógeno; O es un átomo de oxígeno; y C es un átomo de carbono.

Este proceso de acuerdo con la presente invención da lugar a composiciones catalíticas, que permiten obtener poliolefinas, preferentemente polipropileno que tiene una distribución de pesos moleculares más amplia y alta isotacticidad.

10 Etapa i)

En la etapa i) se prepara un primer producto de reacción intermedio, es decir, un soporte sólido que contiene magnesio poniendo en contacto un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula  $R^9_zMgX_{2-z}$  en la que  $R^9$  es un grupo aromático, alifático o ciclo-alifático que contiene de 1 a 20 átomo de carbono, X es un haluro, y z es superior a 0 e inferior a 2, con un compuesto de silano que contiene alcoxi o ariloxi, como se describe por ejemplo en el documento WO 96/32427 A1 y el documento WO 01/23441 A1. En el compuesto  $R^9_zMgX_{2-z}$ , también denominado compuesto de Grignard, X preferentemente es cloro o bromo, más preferentemente cloro.

20  $R^9$  puede ser un grupo alquilo, arilo, aralquilo, alcóxido, fenóxido, etc., o sus mezclas. Los ejemplos adecuados de grupo  $R^9$  son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, hexilo, ciclohexilo, octilo, fenilo, tolilo, xililo, mesitilo y bencilo. En una realización preferida de la invención,  $R^9$  representa un grupo aromático, por ejemplo un grupo fenilo. El compuesto de Grignard de fórmula  $R^9_zMgX_{2-z}$ , en la que z es superior a 0 e inferior a 2, preferentemente se caracteriza por que z es 0,5 a 1,5 aproximadamente.

25 El silano que contiene alcoxi o ariloxi usado en la etapa i) normalmente es un compuesto o una mezcla de compuestos con la fórmula general  $Si(OR^{13})_{4-n}R^{14}_n$ , en la que n puede variar de 0 a 3, preferentemente n es de 0 hasta e incluyendo 1, y en el que cada uno de los grupos  $R^{13}$  y  $R^{14}$ , independientemente, representa un grupo alquilo, alquenilo o arilo, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, por ejemplo O, N, S o P, con, por ejemplo, 1-20 átomos de carbono. Los ejemplos de compuestos de silano adecuados incluyen tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltributoxisilano, feniltrietoxisilano. Preferentemente, el tetraetoxisilano se usa como compuesto de silano en la preparación del compuesto sólido que contiene Mg en el proceso de acuerdo con la invención. Preferentemente, en la etapa i) el compuesto de silano y el compuesto de Grignard se introducen simultáneamente en un dispositivo de mezcla para dar lugar a partículas de morfología ventajosa, especialmente de las partículas más grandes, como se describe en el documento WO 01/23441 A1. En este documento, 'morfología' no solo se refiere a la forma de las partículas del compuesto sólido de Mg y el catalizador fabricado a partir del mismo, sino también a la distribución del tamaño de partículas (también caracterizado como amplitud), su contenido de finos, la fluidez del polvo, y la densidad aparente de las partículas de catalizador. Por otra parte, es bien conocido que un polvo de poliolefina producido en un proceso de polimerización usando un sistema catalítico a base de dicho componente catalítico tiene una morfología similar a la del componente catalítico (el denominado "efecto de réplica"; véase, por ejemplo S. van der Ven, Polypropylene and other Polyolefins, Elsevier 1990, p. 8-10). En consecuencia, se obtienen partículas de polímero casi redondas con una relación longitud/diámetro (l/D) inferior a 2 y con buena fluidez del polvo. Introducido de forma simultánea significa que la introducción del compuesto de Grignard y el compuesto de silano se realiza de tal manera que la relación molar Mg/Si no varía sustancialmente durante la introducción de estos compuestos en el dispositivo de mezcla, como se describe en el documento WO 01/23441 A1. El compuesto de silano y el compuesto de Grignard se pueden introducir de manera continua o discontinua en el dispositivo de mezcla. Preferentemente, ambos compuestos se introducen de manera continua en un dispositivo de mezcla.

50 Se observa explícitamente que es posible que el compuesto de Grignard en la etapa i), como alternativa, pueda tener una estructura diferente, por ejemplo, puede ser un complejo. Dichos complejos son ya conocidos por el experto en la materia; un ejemplo particular de dichos complejos es  $Ph_4Mg_3Cl_2$ .

55 El dispositivo de mezcla puede tener diversas formas; puede ser un dispositivo de mezcla en el que el compuesto de silano se premezcla con el compuesto de Grignard, el dispositivo de mezcla también puede ser un reactor de agitación, en el que se lleva a cabo la reacción entre los compuestos. Preferentemente, los compuestos se mezclan previamente antes de que la mezcla se introduzca en el reactor para la etapa i). De esta manera, se forma un componente catalítico con una morfología que da lugar a partículas de polímero con la mejor morfología (alta densidad aparente, distribución estrecha del tamaño de partículas, (prácticamente) sin finos, excelente fluidez). La relación molar Si/Mg durante la etapa i) puede variar dentro de límites amplios, por ejemplo de 0,2 a 20. Preferentemente, la relación molar Si/Mg es de 0,4 a 1,0.

60 El periodo de premezcla en la etapa de reacción indicada anteriormente puede variar entre límites amplios, por ejemplo de 0,1 a 300 segundos. Preferentemente la premezcla se realiza durante 1 a 50 segundos.

65

La temperatura durante la etapa de premezcla no es específicamente crítica, y puede oscilar, por ejemplo, entre 0 y 80 °C; preferentemente, la temperatura se encuentra entre 10 °C y 50 °C. La reacción entre dichos compuestos puede tener lugar, por ejemplo, a una temperatura entre -20 °C y 100 °C; preferentemente a una temperatura de 0 °C a 80 °C.

5 El primer producto de reacción intermedio obtenido de la reacción entre el compuesto de silano y el compuesto de Grignard generalmente se purifica por lavado con un disolvente inerte, por ejemplo un disolvente de hidrocarburo con, por ejemplo, 1 a 20 átomos de carbono, como pentano, iso-pentano, hexano o heptano. El producto sólido se puede almacenar y usar posteriormente como suspensión en dicho disolvente inerte. Como alternativa, el producto  
10 se puede secar, preferentemente se seca en parte, y preferentemente en condiciones suaves; por ejemplo, a temperatura y presión ambiente.

El primer producto de reacción intermedio obtenido mediante esta etapa i) puede comprender un compuesto de la fórmula  $Mg(OR^9)_xX_{2-x}$ , en la que el grupo  $R^9$  es un grupo alquilo o arilo que contiene 1-12 átomos de carbono, aunque la presente invención no está limitada a ello. X es un haluro, y x es superior a 0 e inferior a 2, preferentemente entre 0,5 y 1,5. Preferentemente, X es cloro o bromo y más preferentemente, X es cloro.

En los casos en que el primer producto de reacción intermedio está representado por  $Mg(OR^9)_xX_{2-x}$ , y  $R^9$  es alquilo, el grupo alquilo puede ser lineal o ramificado. Preferentemente, el grupo  $R^9$  contiene 1-8 átomos de carbono. Más preferentemente, al menos uno de los grupos  $R^9$  representa un grupo etilo. En una realización preferida, cada grupo  $R^9$  representa un grupo etilo.

$R^9_zMgX_{2-z}$  usado en la etapa i) se puede preparar poniendo en contacto magnesio metálico con un haluro orgánico  $R^9X$ , como se describe en el documento WO 96/32427 A1 y el documento WO 01/23441 A1. Se pueden usar todas  
25 las formas de magnesio metálico, pero preferentemente se hace uso de magnesio metálico finamente dividido, por ejemplo polvo de magnesio. Para obtener una reacción rápida es preferible calentar el magnesio en nitrógeno antes de su uso.  $R^9$  y X tienen el mismo significado que se ha descrito anteriormente. También se pueden usar combinaciones de dos o más haluros orgánicos  $R^9X$ .

30 El magnesio y el haluro orgánico  $R^9X$  se pueden hacer reaccionar entre sí sin el uso de un dispersante aparte; entonces el haluro orgánico  $R^9X$  se usa en exceso. El haluro orgánico  $R^9X$  y el magnesio también se pueden poner en contacto entre sí y con un dispersante inerte. Los ejemplos de estos dispersantes son: dispersantes alifáticos, alicíclicos o aromáticos que contienen de 4 hasta 20 átomos de carbono.

35 Preferentemente, en esta etapa de preparación de  $R^9_zMgX_{2-z}$ , también se añade un éter a la mezcla de reacción. Los ejemplos de éteres son: éter dietílico, éter diisopropílico, éter dibutílico, éter diisobutílico, éter diisoamílico, éter dialílico, tetrahidrofurano y anisol. Preferentemente se usan éter dibutílico y/o éter diisoamílico. Preferentemente, como haluro orgánico  $R^9X$  se usa un exceso de clorobenceno. Por lo tanto, el clorobenceno sirve como dispersante además de como haluro orgánico  $R^9X$ .

40 La relación haluro orgánico/éter actúa sobre la actividad del componente catalítico. La relación volumétrica de clorobenceno/éter dibutílico puede oscilar, por ejemplo, entre 75:25 y 35:65, preferentemente entre 70:30 y 50:50.

45 Se pueden añadir pequeñas cantidades de yodo y/o haluros de alquilo para provocar que la reacción entre el magnesio metálico y el haluro orgánico  $R^9X$  se produzca a mayor velocidad. Ejemplos de haluros de alquilo son cloruro de butilo, bromuro de butilo y 1,2-dibromoetano. Cuando el haluro orgánico  $R^9X$  es un haluro de alquilo, se usan preferentemente yodo y 1,2-dibromoetano.

50 La temperatura de reacción para la preparación de  $R^9_zMgX_{2-z}$  normalmente se encuentra entre 20 y 150 °C; el tiempo de reacción normalmente se encuentra entre 0,5 y 20 horas. Después de que se haya completado la reacción para la preparación de  $R^9_zMgX_{2-z}$ , el producto de reacción disuelto se puede separar de los productos residuales sólidos.

Etapa ii)

55 Los donadores de electrones y los compuestos de la fórmula  $M(OR^{10})_{v-w}(OR^{11})_w$  y  $M(OR^{10})_{v-w}(R^{11})_w$  también se pueden denominar en el presente documento como compuestos de activación.

60 Ejemplos de donadores de electrones adecuados que se pueden utilizar en la etapa ii) son conocidos por el experto en la materia e incluyen alcoholes, ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos. Preferentemente, se usa un alcohol como donador de electrones en la etapa ii). Más preferentemente, el alcohol es lineal o ramificado alifático o aromático que tiene 1-12 átomos de carbono. Incluso más preferentemente, el alcohol se selecciona entre metanol, etanol, butanol, isobutanol, hexanol, xilenol y alcohol bencílico. Más preferentemente, el alcohol es etanol o metanol.

65

Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutanoico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido monocarboxílico ciclohexanoico, ácido dicarboxílico cis-1,2-ciclohexanoico, ácido fenilcarboxílico, ácido tolueno carboxílico, ácido naftaleno carboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y/o ácido trimelítico.

5 Los grupos  $R^{10}$  y  $R^{11}$  pueden ser un grupo alquilo o alqueno lineal, ramificado o cíclico, grupos adecuados que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente 1-12 o 1-8 átomos de carbono. Los grupos pueden ser diferentes de forma independiente o ser iguales. Preferentemente, al menos uno de los grupos  $R^{10}$  representa un grupo etilo. En realizaciones preferidas,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son etilo, propilo o butilo; más preferentemente, todos los grupos  
10 son grupos etilo.  $R^{10}$  y  $R^{11}$  también pueden ser grupos hidrocarbonados aromáticos, opcionalmente sustituidos por ejemplo con grupos alquilo, y pueden contener por ejemplo de 6 a 20 átomos de carbono.

Preferentemente, M en dicho compuesto de activación es Ti o Si. Preferentemente, el valor de w es 0, el compuesto de activación que es por ejemplo un tetraalcóxido de titanio que contiene 4-32 átomos de carbono. Los cuatro  
15 grupos alcóxido en el compuesto pueden ser iguales o pueden ser diferentes de forma independiente. Preferentemente, al menos uno de los grupos alcoxi en el compuesto es un grupo etoxi. Más preferentemente, el compuesto es un tetraalcóxido, como tetraetóxido de titanio. Compuestos que contienen Si adecuados como compuestos de activación son los mismos que se enumeran anteriormente para la etapa i).

20 Preferentemente, se usa un compuesto a base de Ti, por ejemplo tetraetóxido de titanio, junto con un alcohol, como etanol o metanol en la etapa ii) para dar el soporte catalítico sólido.

Si se usan dos o más compuestos en la etapa ii) del proceso preferido de acuerdo con la invención, su orden de adición no es crítico, pero puede afectar al rendimiento del catalizador en función de los compuestos usados. Un  
25 experto en la materia puede optimizar su adición basándose en algunos experimentos. Los compuestos de la etapa ii) se pueden añadir juntos o secuencialmente.

El primer producto de reacción intermedio se puede poner en contacto en cualquier secuencia con los compuestos de activación. En una realización preferida, primero se añade el donador de electrones al primer producto de  
30 reacción intermedio y a continuación se añade el compuesto  $M(OR^{10})_{v-w}(OR^{11})_w$  o  $M(OR^{10})_{v-w}(R^{11})_w$ ; en este orden no se observa ninguna aglomeración de partículas sólidas. Los compuestos en la etapa ii) se añaden preferentemente de forma lenta, por ejemplo durante un periodo de 0,1-6, preferentemente durante 0,5-4 horas, más preferentemente durante 1-2,5 horas, cada uno.

35 El dispersante inerte preferentemente es un disolvente hidrocarbonado. El dispersante puede ser por ejemplo un hidrocarburo alifático o aromático con 1-20 átomos de carbono. Preferentemente, el dispersante es un hidrocarburo alifático, más preferentemente pentano, iso-pentano, hexano o heptano, siendo heptano el más preferido. En el proceso preferido de acuerdo con la invención, la relación molar de compuesto de activación al átomo de magnesio del primer producto de reacción intermedio puede variar entre límites amplios y se encuentra, por ejemplo, entre  
40 0,02 y 1,0. Preferentemente, la relación molar se encuentra entre 0,1 y 0,7, dependiendo del tipo de compuesto de activación. En el proceso de acuerdo con la invención, la temperatura en la etapa ii) puede estar en el intervalo de -20 °C a 70 °C, preferentemente de -10 °C a 50 °C, más preferentemente en el intervalo de 0 °C a 30 °C. Preferentemente, al menos uno de los componentes de reacción se dosifica en el tiempo, por ejemplo durante 0,1 a 6, preferentemente durante 0,5 a 4 horas, más en particular durante 1-2,5 horas.

45 El segundo producto de reacción intermedio obtenido puede ser un sólido y se puede lavar más, preferentemente con el disolvente usado también como dispersante inerte; y a continuación se almacena y se usa posteriormente como suspensión en dicho disolvente inerte. Como alternativa, el producto se puede secar, preferentemente secar en parte, preferentemente de forma lenta y en condiciones suaves; por ejemplo, a temperatura y presión ambiente.

50 Partiendo de un producto que contiene Mg sólido de morfología controlada, dicha morfología no se ve afectada negativamente durante el tratamiento con el compuesto de activación. El segundo producto de reacción intermedio sólido obtenido se considera que es un aducto del compuesto que contiene Mg y el al menos un compuesto tal como se define en la etapa ii), y aún es de morfología controlada. Este segundo producto de reacción intermedio que es un  
55 soporte catalítico sólido que contiene magnesio posteriormente se pone en contacto en la etapa iii) con un compuesto de titanio que contiene halógeno y un compuesto donador de electrones interno que tiene la fórmula (I).

Preferentemente, el primer producto de reacción intermedio sólido se pone en contacto con un alcohol y a continuación con un tetraalcóxido de titanio y un dispersante inerte para dar un segundo producto de reacción  
60 intermedio sólido, segundo producto de reacción intermedio que a continuación se pone en contacto en la etapa iii) con tetracloruro de titanio y un donador interno representado por la fórmula (I).

Etapa iii)

65 La relación molar Ti/Mg en la reacción entre el segundo producto de reacción intermedio y el compuesto de titanio que contiene halógeno preferentemente se encuentra entre 10 y 100, lo más preferentemente, entre 10 y 50.

La relación molar del donador de electrones interno de la fórmula relativa (I) con respecto a la de magnesio puede variar entre límites amplios, por ejemplo entre 0,02 y 0,5. Preferentemente, esta relación molar se encuentra entre 0,05 y 0,4; más preferentemente entre 0,1 y 0,3; y lo más preferentemente entre 0,1 y 0,2.

5 Preferentemente, durante el contacto con el segundo producto de reacción intermedio y el compuesto de titanio que contiene halógeno se usa un dispersante inerte. El dispersante se selecciona preferentemente de tal manera que prácticamente todos los productos secundarios formados se disuelvan en el dispersante. Los dispersantes adecuados incluyen, por ejemplo hidrocarburos alifáticos y aromáticos y disolventes aromáticos halogenados, por ejemplo con 4-20 átomos de carbono. Ejemplos incluyen tolueno, xileno, benceno, decano, o-clorotolueno y clorobenceno.

15 La temperatura de reacción durante el contacto en la etapa iii) del segundo producto de reacción intermedio y el compuesto de titanio que contiene halógeno se encuentra, preferentemente, entre 0 °C y 150 °C, más preferentemente entre 50 °C y 150 °C, y más preferentemente entre 100 °C y 140 °C. Lo más preferentemente, la temperatura de reacción se encuentra entre 110 °C y 125 °C. El producto de reacción obtenido se puede lavar, generalmente con un hidrocarburo alifático o aromático inerte o un compuesto aromático halogenado, para obtener el componente catalítico de la invención. Si se desea, la reacción y las etapas de purificación posteriores se pueden repetir una o más veces. Preferentemente se lleva a cabo un lavado final con un hidrocarburo alifático para dar lugar a un componente catalítico en suspensión o al menos parcialmente seco, como se ha descrito anteriormente para las otras etapas.

La invención se refiere además a una composición catalítica para la polimerización de olefinas que se pueden obtener mediante el proceso de acuerdo con la invención.

25 La invención también se refiere a un sistema catalítico de polimerización que comprende la composición catalítica de acuerdo con la invención y un co-catalizador. Preferentemente, el sistema catalítico comprende además un compuesto donador de electrones externo, también conocido como donador externo de electrones, o simplemente donador externo. La función principal de este compuesto donador externo es afectar a la estereoselectividad del sistema catalítico en la polimerización de olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono, y por lo tanto también se puede denominar agente de control de la selectividad. Preferentemente, el co-catalizador es un compuesto organometálico que contiene un metal del grupo 1, 2, 12 o 13 del Sistema periódico de los elementos (Handbook of Chemistry and Physics, 70ª edición, CRC Press, 1989-1990), en el que el sistema comprende, además, un donador de electrones externo.

35 La invención se refiere además a un proceso para preparar una poliolefina poniendo en contacto al menos una olefina con un sistema catalítico de polimerización que comprende la composición catalítica de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, la poliolefina preparada usando el sistema catalítico de la presente invención es un polipropileno. Una ventaja de la presente invención es que las poliolefinas que se pueden obtener empleando dicho catalizador tienen una distribución de pesos moleculares amplia y una baja cantidad de fracción atáctica y de solubles en xileno.

45 La preparación de poliolefinas puede tener lugar por polimerización de una o más olefinas de forma simultánea y/o sucesiva en presencia de un sistema catalítico que comprende el catalizador de acuerdo con la invención, un co-catalizador y, opcionalmente, un donador externo. La olefina de acuerdo con la invención se puede seleccionar entre mono- y di-olefinas que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, tales como por ejemplo etileno, propileno, butileno, hexeno, octeno y/o butadieno. De acuerdo con una realización preferida de la invención, la olefina es propileno o una mezcla de propileno y etileno, para dar lugar a un homopolímero o copolímero de propileno. Un copolímero de propileno en el presente documento pretende incluir tanto los denominados copolímeros aleatorios con un contenido de comonomero relativamente bajo, por ejemplo, hasta el 10 % molar, así como los denominados copolímeros de impacto que comprenden contenidos de comonomero más altos, por ejemplo del 5 al 80 % molar, más habitualmente del 10 al 60 % molar. Los copolímeros de impacto en realidad son mezclas de diferentes polímeros de propileno; dichos copolímeros se pueden preparar en uno o dos reactores y pueden ser mezclas de un primer componente de bajo contenido de comonomero y alta cristalinidad, y un segundo componente de alto contenido de comonomero que tiene una baja cristalinidad o incluso propiedades de tipo caucho. Dichos copolímeros aleatorios y de impacto son muy conocidos por los expertos en la materia.

55 Generalmente, el co-catalizador es un compuesto organometálico que contiene un metal del grupo 1, 2, 12 o 13 del Sistema periódico de los elementos (Handbook of Chemistry and Physics, 70ª edición, CRC Press, 1989- 1990). Preferentemente, el co-catalizador es un compuesto orgánico de aluminio. El compuesto orgánico de aluminio puede ser, por ejemplo, un compuesto que tiene la fórmula  $AlR^{15}_3$ , en la que cada  $R^{15}$  representa independientemente un grupo alquilo con, por ejemplo, 1-10 átomos de carbono o un grupo arilo con, por ejemplo, 6-20 átomos de carbono. Ejemplos de un compuesto orgánico de aluminio adecuado son trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, y/o trioctilaluminio. Preferentemente, el co-catalizador es trietilaluminio.

65 Los ejemplos de donadores externos adecuados incluyen compuestos orgánicos de silicio. También se pueden utilizar mezclas de donadores externos. Ejemplos de compuestos orgánicos de silicio que son adecuados como

donadores externos son compuestos o mezclas de compuestos de la fórmula general  $\text{Si}(\text{OR}^{16})_{4-n}\text{R}^{17}_n$ , en la que n puede ser de 0 hasta 2, preferentemente n es 1 o 2 puesto que valores más altos no tienen ningún efecto positivo sobre la estereoespecificidad, y cada  $\text{R}^{16}$  y  $\text{R}^{17}$ , independientemente, representa un grupo alquilo o arilo, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, por ejemplo O, N, S o P, con, por ejemplo, 1-20 átomos de carbono, tal como se ha definido anteriormente para  $\text{R}^{13}$  y  $\text{R}^{14}$ . Ejemplos de compuestos adecuados incluyen los compuestos de silano que se pueden usar en la etapa i), como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, el compuesto orgánico de silicio usado como donador externo es n-propiltrimetoxisilano. La relación molar del metal del co-catalizador con respecto al titanio en el sistema catalítico de polimerización durante la polimerización puede variar por ejemplo de 5 a 2000. Preferentemente, esta relación está comprendida entre 50 y 300.

La relación molar de aluminio/donador externo en el sistema catalítico de polimerización preferentemente se encuentra entre 0,1 y 200; más preferentemente entre 1 y 100.

El proceso de polimerización se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en fase líquida (en masa o en emulsión). En el caso de la polimerización en suspensión (fase líquida) hay presente un agente dispersante. Los agentes dispersantes adecuados incluyen, por ejemplo n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno y propileno líquido. Las condiciones de polimerización del proceso de acuerdo con la invención, tales como por ejemplo la temperatura y el tiempo de polimerización, la presión del monómero, evitar la contaminación del catalizador, la elección del medio de polimerización en procesos en suspensión, el uso de otros ingredientes (como hidrógeno) para controlar la masa molar del polímero, y otras condiciones son bien conocidas por los expertos en la materia. La temperatura de polimerización puede variar dentro de límites amplios y se encuentra, por ejemplo para la polimerización de propileno, entre 0 °C y 120 °C, preferentemente entre 40 °C y 100 °C. La presión durante la (co)polimerización (propileno) se encuentra, por ejemplo entre 0,1 y 6 MPa, preferentemente entre 0,5-3 MPa.

La masa molar de la poliolefina obtenida durante la polimerización se puede controlar mediante la adición de hidrógeno durante la polimerización o cualquier otro agente conocido por ser adecuado para este fin. La polimerización se puede llevar a cabo en modo continuo o discontinuo. En el presente documento se contemplan procesos de polimerización en suspensión, en masa, y en fase gaseosa, procesos multietapa de cada uno de estos tipos de procesos de polimerización, o combinaciones de los diferentes tipos de procesos de polimerización en un proceso multietapa. Preferentemente, el proceso de polimerización es un proceso gaseoso en una sola etapa o multietapa, por ejemplo un proceso en fase gaseosa en 2 etapas en el que en cada etapa se usa un proceso en fase gaseosa.

Ejemplos de procesos de polimerización en fase gaseosa incluyen tanto sistemas reactores de lecho agitado como reactores de lecho fluidizado; dichos procesos son muy conocidos en la técnica. Los sistemas reactores de polimerización de  $\alpha$ -olefina típicos en fase gaseosa comprenden un recipiente reactor al que se le pueden añadir monómero(s) de alfa-olefina y un sistema catalítico y que contienen un lecho agitado de partículas de polímero en crecimiento.

La presente invención también se refiere a una poliolefina, preferentemente un polipropileno obtenido o que se puede obtener por un proceso, que comprende la puesta en contacto de una olefina, preferentemente propileno o una mezcla de propileno y etileno con la composición catalítica de acuerdo con la presente invención. Los términos polipropileno y polímero a base de propileno se usan de forma intercambiable en este documento. El polipropileno puede ser un homopolímero de propileno o una mezcla de propileno y etileno, tal como un copolímero a base de propileno, por ejemplo, copolímero heterofásico de propileno-olefina; copolímero aleatorio de propileno-olefina, preferentemente con la olefina en los copolímeros a base de propileno que es etileno. Dichos (co)polímeros a base de propileno son conocidos por el experto en la materia; también se han descrito anteriormente en este documento.

La poliolefina, preferentemente el polipropileno de acuerdo con la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares superior a 6, preferentemente superior a 7, más preferentemente superior a 7,5 y, por ejemplo inferior a 10 o inferior a 9. La distribución de pesos moleculares de las poliolefinas, preferentemente polipropileno, de acuerdo con la presente invención se encuentra, por ejemplo, entre 6 y 9, preferentemente entre 6 y 8, más preferentemente entre 7 y 8. La poliolefina, preferentemente el polipropileno de acuerdo con la presente invención tiene una cantidad de xileno inferior al 6 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, más preferentemente inferior al 3 % en peso y lo más preferentemente inferior al 2,7 % en peso. La poliolefina, preferentemente el polipropileno de acuerdo con la presente invención tiene una cantidad xileno de entre el 2 y el 6 % en peso, preferentemente entre el 2 y el 5 % en peso, más preferentemente entre el 2 y el 4 % en peso y lo más preferentemente entre el 2 y el 3 % en peso.

La poliolefina, preferentemente el polipropileno de acuerdo con la presente invención además puede comprender aditivos, tales como agentes de nucleación, clarificadores, estabilizantes, agentes de liberación, pigmentos, colorantes, plastificantes, antioxidantes, antiestáticos, agentes de resistencia al rayado, cargas de alto rendimiento, modificadores de impacto, retardantes de llama, agentes de expansión, aditivos de reciclaje, agentes de acoplamiento, anti-microbianos, aditivos anti-vaho, aditivos de deslizamiento, aditivos antibloqueo, adyuvantes de procesamiento de polímeros, tales como lubricantes y similares, etc., modificadores de la tensión superficial, co-agentes, por ejemplo dimetacrilato, acrilato o metacrilato de 1,4-butanodiol; componentes que mejoran la unión

interfacial entre el polímero y el talco, por ejemplo polipropileno maleado, etc. Dichos aditivos son muy conocidos en la técnica. El experto puede seleccionar fácilmente cualquier combinación adecuada de aditivos y cantidades de aditivos sin excesiva experimentación. La cantidad de aditivos depende de su tipo y función. Normalmente, la cantidad de aditivos se encuentra del 0 al 30 % en peso, por ejemplo del 0 al 20 % en peso, por ejemplo del 0 al 10 % en peso o del 0 al 5 % en peso en base a la composición de polímero total. La suma de todos los componentes añadidos en un proceso para formar las poliolefinas, preferentemente los polímeros a base de propileno o sus composiciones, deben sumar hasta el 100 % en peso.

La invención también se refiere al uso de las poliolefinas, preferentemente el polipropileno de acuerdo con la invención en el moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo por compresión, moldeo por inyección de pared delgada, etc., por ejemplo en aplicaciones en contacto con alimentos.

La poliolefina, preferentemente el polipropileno de acuerdo con la presente invención se puede transformar en artículos (semi)-acabados conformados usando una variedad de técnicas de procesamiento. Ejemplos de técnicas de procesamiento adecuadas incluyen moldeo por inyección, moldeo por inyección-compresión, moldeo por inyección de pared delgada, extrusión, y moldeo por extrusión-compresión. El moldeo por inyección se usa ampliamente para producir artículos tales como, por ejemplo, tapones y cierres, baterías, cubos, contenedores, partes exteriores de automóviles como parachoques, partes interiores de automóviles como paneles de instrumentos, o partes de automóviles bajo el capó. La extrusión por ejemplo se usa ampliamente para producir artículos, tales como varillas, láminas, películas y tuberías. El moldeo por inyección de pared delgada se puede usar por ejemplo para fabricar envases de pared delgada.

Además, la invención se refiere a un artículo conformado que comprende las poliolefinas, preferentemente el polipropileno de acuerdo con la presente invención.

La presente invención además se refiere al uso del compuesto (I) como donador de electrones interno en una composición catalítica para la polimerización de olefinas. Se producen poliolefinas con propiedades mejoradas, por ejemplo, que tienen una distribución de pesos moleculares amplia y alta isotacticidad con el uso del compuesto de fórmula (I) como donador de electrones interno en una composición catalítica de Ziegler-Natta.

Cabe señalar que la invención se refiere a todas las posibles combinaciones de características expuestas en las reivindicaciones. Las características descritas en la descripción además se pueden combinar.

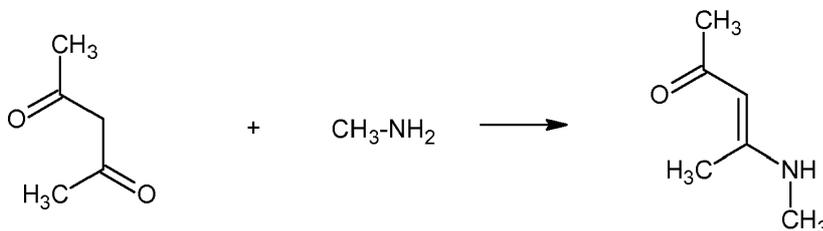
Se observa además que el término "que comprende" no excluye la presencia de otros elementos. Sin embargo, también se debe entender que una descripción de un producto que comprende ciertos componentes también describe un producto que consiste en estos componentes. Del mismo modo, también se debe entender que una descripción de un proceso que comprende ciertas etapas también describe un proceso que consta de estas etapas.

La invención se explicará adicionalmente con los siguientes ejemplos sin estar limitada a los mismos.

### Ejemplos

Preparación de benzoato de 4-[benzoil(metil)amino]pentan-ilo (AB)

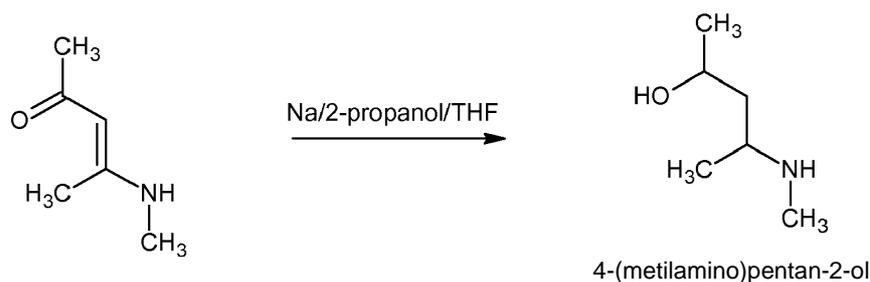
Etapa a)



4-(metilamino)pent-3-en-2-ona

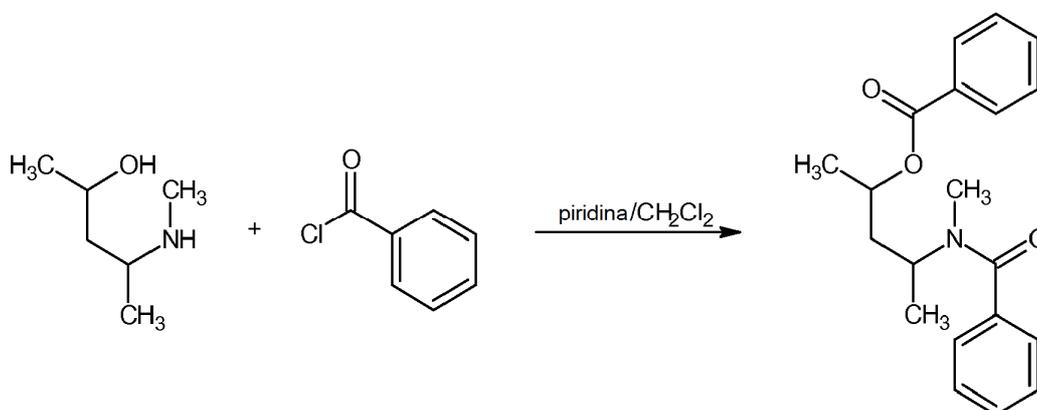
Se añadió una solución de monometilamina al 40 % en agua (48,5 g, 0,625 mol) gota a gota a una solución agitada de pentano-2,4-diona sustituida (50 g, 0,5 mol) en tolueno (150 ml). Después de la adición, la masa de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas y a continuación se calentó a reflujo. Durante el reflujo el agua formada se extrajo azeotrópicamente usando una trampa Dean-Stark. A continuación, el disolvente se extrajo a presión reducida para dar 4-(metilamino)pent-3-en-2-ona, 53,5 g (rendimiento 95 %), que se usó directamente para la reducción.

Etapa b)



5 Se añadió 4-(metilamino)pent-3-en-2-ona a una mezcla agitada de 1000 ml de 2-propanol y 300 ml de tolueno (100 g). A esta solución, se le añadió gradualmente una pequeña pieza de sodio metálico de 132 g a una temperatura de entre 25-60 °C. La masa de reacción se calentó a reflujo durante 18 h. La masa se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en agua fría y se extrajo con diclorometano. El extracto se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y a continuación se evaporó a presión reducida para dar 65 g de aceite 4-(metilamino)pentan-2-ol (mezcla de isómeros) (63 % de rendimiento).

10 Etapa c)



15 benzoato de 4-[benzoyl(metil)amino]pentan-2-ilo

Se añadió 4-(metilamino)pentan-2-ol (10 g) a una mezcla de piridina (16,8 g) y tolueno (100 ml). La masa se enfrió a 10 °C y se añadió cloruro de benzoilo (24 g) gota a gota. La mezcla se calentó a reflujo durante 6 h. A continuación, la mezcla se diluyó con tolueno y agua. La capa orgánica se lavó con HCl diluido, bicarbonato saturado en agua y solución de salmuera. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y a continuación se evaporó a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía ultrarrápida para formar 25 g de producto como aceite espeso (90 % de rendimiento). El producto se caracterizó por RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C: m/z = 326,4 (m + 1), RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7,95 - 7,91 (m, 1 H), 7,66 - 7,60 (m, 2H), 7,40 - 7,03 (m, 5H), 6,78 - 6,76 (m, 2H), 4,74 - 5,06 (br m, 1 H), 3,91 - 3,82 (m, 1 H), 2,83-2,56 (ddd, 3H), 2,02 - 1,51 (m, 1 H), 1,34-1,25 (dd, 1 H), 1,13-1,02 (m, 6H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 170,9, 170,4, 170,3, 164,9, 164,6, 135,9, 135,8, 135,2, 131,8, 131,7, 131,6, 129,6, 129,4, 129,3, 128,9, 128,4, 128,3, 128,2, 128,0, 127,7, 127,3, 127,2, 127,1, 127,0, 125,7, 125,6, 125,0, 124,9, 68,3, 67,5, 67,3, 49,8, 49,4, 44,9, 44,4, 39,7, 39,0, 38,4, 38,3, 30,5, 29,8, 25,5, 25,1, 19,33, 19,1, 18,9, 18,3, 17,0, 16,8, 16,7.

30 Aplicando el mismo método de preparación, también se obtuvieron los donadores de electrones internos tal como se describe y se caracteriza en la Tabla 1:

Tabla 1	
Compuesto	Estructura
benzoato de 4-[etil(fenilcarbonyl)amino]pentan-2-ilo (AB-Et): m/z = 339 (m+1), RMN <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> ) d = 1-2(m,9H), 2-2,6(m 4H), 4-4,2 (m,1H), 5-5,4(m,1H), 7-8,2(m,10H), <sup>13</sup> C NMR (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ), d = 17,5, 19, 20, 36, 42, 52, 70, 126-140, 166, 172.	

Compuesto	Estructura
benzoato de 2,2,6,6-tetrametil-5-(N-metilbenzamido)heptan-3-ilo (AB-TMH): m/z = 409, RMN <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 0,94 (d,2H), 1,2 (d,9H), 2,6(s,3H), 4,8(d,1H), 4,9(d,1H), 5,1(t,2H), 7,2-8,2(10H), RMN <sup>13</sup> C (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ), δ = 26-28, 34, 38, 60, 81, 126-138, 166, 174,	
4-metoxibenzoato de 4-(4-metoxi-N-metilbenzamido)pentan-2-ilo (AB-p-OMePh) m/z = 385, RMN <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 1,1-1,3(m,6H), 1,8-1,9(t,2H), 3,4(s,3H), 3,8(s,6H), 4(m,1H), 4,6(m,1H), 6,4-7,8(m,8H), RMN <sup>13</sup> C (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ), δ = 18-22, 28,32,40,46,52,56-58, 68, 114, 123,128-130,132, 160, 164, 166, 172,	

## Ejemplo 1

## Preparación de la composición catalítica

5

## A. Etapa de formación de Grignard (etapa A)

Esta etapa se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo XVI del documento EP1222214B1.

10 Un reactor de acero inoxidable de 9 l de volumen se llena con 360 g de polvo de magnesio. El reactor se puso en atmósfera de nitrógeno. El magnesio se calentó a 80 °C durante 1 hora, después de lo cual se añadió una mezcla de éter dibutílico (1 litro) y clorobenceno (200 ml). A continuación se añadieron sucesivamente yodo (0,5 g) y n-clorobutano (50 ml) a la mezcla de reacción. Después de que el color del yodo hubo desaparecido, la temperatura se elevó a 94 °C. A continuación, se añadió una mezcla de éter dibutílico (1,6 l) y clorobenceno (400 ml) lentamente durante 1 hora y, a continuación se añadió lentamente 4 l de clorobenceno durante 2,0 horas. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo en el intervalo de 98-105 °C. La mezcla de reacción se agitó durante otras 6 horas a 15 97-102 °C. A continuación, la agitación y el calentamiento se detuvieron y se permitió la sedimentación del material sólido durante 48 horas. Mediante la decantación de la solución por encima del precipitado, se ha obtenido una solución de producto de reacción A cloruro de fenilmagnesio con una concentración de 1,3 mol de Mg/l. Esta 20 solución se usa en la preparación de más catalizador.

## B. Preparación del primer producto de reacción intermedio (etapa B)

25 Esta etapa se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo XX del documento EP1222214B1, excepto por que la temperatura de dosificación del reactor fue de 35 °C, el tiempo de dosificación fue de 360 min y se usó el agitador de hélice. Se introdujeron 250 ml de éter dibutílico a un reactor de 1 litro. El reactor estaba equipado con un agitador de hélice y dos deflectores. El reactor se ajustó con un termostato a 35 °C.

30 La solución de producto de reacción de la etapa A (360 ml, 0,468 moles de Mg) y 180 ml de una solución de tetraetoxisilano (TES) en éter dibutílico (DBE), (55 ml de TES y 125 ml de DBE), se enfriaron a 10 °C, y a continuación se dosificaron simultáneamente en un dispositivo de mezcla de 0,45 ml de volumen equipado con un agitador y camisa. El tiempo de dosificación fue de 360 min. A continuación se introdujeron en un reactor el producto de reacción A premezclado y la solución de TES. El dispositivo de mezcla (mini-mezclador) se enfrió a 10 °C por medio de agua fría que circula por la camisa del mini-mezclador. La velocidad de agitación en el mini-mezclador era 35 de 1000 rpm. La velocidad de agitación en el reactor era de 350 rpm al comienzo de la dosificación y se aumentó gradualmente hasta 600 rpm al final de la fase de dosificación. Una vez terminada la dosificación la mezcla de reacción se calentó hasta 60 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. A continuación se detuvo la agitación y se dejó que la sustancia sólida sedimentase. El sobrenadante se extrajo por decantación. La sustancia sólida se lavó tres veces usando 500 ml de heptano. Como resultado, se obtuvo una sustancia sólida de color 40 amarillo pálido, el producto de reacción B (el primer producto de reacción intermedio sólido; el soporte), suspendido en 200 ml de heptano. El tamaño medio de partícula del soporte era de 22 µm y el valor de amplitud (d<sub>90</sub>-d<sub>10</sub>)/d<sub>50</sub> = 0,5.

## C. Preparación del segundo producto de reacción intermedio (etapa C)

45

La activación del soporte se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo IV del documento WO 2007134851 para obtener el segundo producto de reacción intermedio.

En atmósfera inerte de nitrógeno a 20 °C se llena un matraz de vidrio de 250 ml equipado con un agitador mecánico con una suspensión de 5 g de producto de reacción de la etapa B disperso en 60 ml de heptano. A continuación se dosifica una solución de 0,22 ml de etanol (EtOH/Mg = 0,1) en 20 ml de heptano con agitación durante 1 hora. Después de mantener la mezcla de reacción a 20 °C durante 30 minutos, se añadió una solución de 0,79 ml de tetraetóxido de titanio (TET/Mg = 0,1) en 20 ml de heptano durante 1 hora. La suspensión se dejó calentar lentamente hasta 30 °C durante 90 min y se mantuvo a esa temperatura durante otras 2 horas. Por último, el líquido sobrenadante se decantó del producto de reacción sólido (el segundo producto de reacción intermedio; soporte activado) que se lavó una vez con 90 ml de heptano a 30 °C.

#### 10 D. Preparación del componente catalítico (etapa D)

Un reactor se puso en atmósfera de nitrógeno y se le añadieron 125 ml de tetracloruro de titanio. El reactor se calentó a 100 °C y se le añadió una suspensión con agitación, que contiene aproximadamente 5,5 g de soporte activado (etapa C) en 15 ml de heptano. A continuación, la temperatura de reacción se aumentó a 110 °C durante 10 min y se añadió al reactor 1,92 g de benzoato de 4-[benzoil(metil)amino]pentan-2-ilo (aminobenzoato, AB, relación molar AB/Mg = 0,15) en 3 ml de clorobenceno y la mezcla de reacción se mantuvo a 115 °C durante 105 min. A continuación se detuvo la agitación y se dejó que la sustancia sólida sedimentase. El sobrenadante se extrajo por decantación, después de lo cual el producto sólido se lavó con clorobenceno (125 ml) a 100 °C durante 20 min. A continuación, la solución de lavado se separó por decantación, después de lo cual se añadió una mezcla de tetracloruro de titanio (62,5 ml) y clorobenceno (62,5 ml). La mezcla de reacción se mantuvo a 115 °C durante 30 min, después de lo cual se dejó que la sustancia sólida sedimentase. El sobrenadante se extrajo por decantación, y se repitió el último tratamiento una vez más. La sustancia sólida obtenida se lavó cinco veces usando 150 ml de heptano a 60 °C, después de lo cual se obtuvo el componente catalítico suspendido en heptano.

#### 25 Polimerización de propileno

La polimerización de propileno se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable (con un volumen de 0,7 l) en heptano (300 ml) a una temperatura de 70 °C, presión total 0,7 MPa y presencia de hidrógeno (55 ml) durante 1 hora en presencia de un sistema catalítico que comprende el componente catalítico de acuerdo con la etapa D, trietilaluminio como co-catalizador y n-propiltrimetoxisilano como donador externo. La concentración del componente catalítico era de 0,033 g/l; la concentración de trietilaluminio era de 4,0 mmol/l; la concentración de n-propiltrimetoxisilano era de 0,2 mmol/l.

Los datos sobre el comportamiento del catalizador para la polimerización de propileno se presentan en la Tabla 2.

#### 35 Ejemplo 2

El ejemplo 2 se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, pero se usó benzoato de 4-[benzoil(etil)amino]pentan-2-ilo (fórmula IX, AB-Et, relación molar AB-Et/Mg = 0,15) en la etapa D en lugar de AB.

#### 40 Ejemplo 3

El ejemplo 3-1 se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, pero se usó di(4-metoxibenzoato) de 4-(metilamino)-pentano-2-ol (fórmula XII, AB-p-MeOPh, relación molar AB-p-MeOPh/Mg = 0,15) en la etapa D en lugar de AB.

#### Ejemplo 4

El ejemplo 4 se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, pero se usó dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-5-(metil)amino]heptan-3-ol (fórmula VIII, AB-TMH, relación molar AB-TMH/Mg = 0,15) en la etapa D en lugar de AB.

#### Ejemplo 5

El ejemplo 5 se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, pero se usaron 5 g de Mg(OEt)<sub>2</sub> (grado Aldrich) como soporte que contiene Mg y 2,15 g de AB (relación molar AB/Mg = 0,15) en la etapa D.

#### Ejemplo 6

El ejemplo 6 se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, pero se usaron 5 g del soporte que contiene Mg preparado de acuerdo con el documento US5077357 y 1,43 g de AB (relación molar AB/Mg = 0,15) en la etapa D.

#### Ejemplo CE1 (Ejemplo comparativo 1)

El ejemplo CE1 se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, pero se usó ftalato de di-n-butilo (DBP, relación molar DBP/Mg = 0,15) en lugar de AB.

## Ejemplo CE2 (Ejemplo comparativo 2)

El ejemplo CE2 se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, pero se usó benzoato de 4-[benzoilamino]pentan-2-ilo como se describe en el documento WO 2011106494A1 (AB-H, relación molar AB-H/Mg = 0,15) en lugar de AB.

## Ejemplo CE3 (Ejemplo comparativo 3)

El ejemplo CE3 se llevó a cabo de la misma manera que el Ejemplo 5, pero se usó benzoato de 4-[benzoilamino]pentan-2-ilo (AB-H, relación molar AB-H/Mg = 0,15) en lugar de AB.

Tabla 2

Ej.	Tipo de ID (fórmula)	ID, % en peso	Ti, % en peso	Rendimiento de PP, en kg/g cat.	APP, % en peso	XS, %	MFR, dg/min	Pm/Mn
1	AB (II)	17,9	2,4	4,4	0,9	2,5	0,6	7,7
2	AB-Et (IX)	15,6	3,0	4,8	1,7	3,6	1,0	7,4
3	AB-p-OMePh (XII)	10,8	3,2	4,7	1,6	4,1	2,4	6,2
4	AB-TMH (VIII)	7,0	2,9	5,6	1,1	5,6	5,7	7,1
5	AB (II)	19,8	4,5	5,5	1,4	2,7	0,9	7,8
6	AB (II)	20,4	4,3	6,3	0,9	2,5	1,1	7,5
CE1	DBP	10,5	2,6	13,5	0,4	2,7	12,7	4,8
CE2	AB-H <sup>1)</sup>	10,0	2,6	5,5	0,7	3,5	4,6	6,5
CE3	AB-H <sup>1)</sup>	10,3	2,9	5,7	0,9	3,6	4,2	6,4

<sup>1)</sup> grupo NH en lugar de grupo N-Me en AB

Los ejemplos muestran que se obtuvo una nueva composición catalítica para la polimerización de olefinas y que dicha composición catalítica muestra un mejor rendimiento, especialmente muestra un mejor control de la estereoquímica y permite la preparación de poliolefinas que tienen una distribución de pesos moleculares más amplia. Por ejemplo, se puede observar que las composiciones catalíticas de acuerdo con la presente invención permiten la obtención de polipropileno con una DPM más amplia (Ej. 1-6) en comparación con el catalizador habitual con ftalato como ID (Ej. CE1). Además, los catalizadores que tienen los donadores internos que comprenden el enlace N-Me (Ej. 1 y 4-6) o el enlace N-Et (Ej. 2) muestran una DPM más amplia (Pm/Mn = 7,1-7,8) en comparación con los catalizadores con el donador interno similar conocido que tiene enlaces N-H (Ej. CE2 y CE3, Pm/Mn = 6,4-6,5). Al mismo tiempo, los polímeros obtenidos muestran una alta isotacticidad (XS = 2,5-3,6 % (Ej. 1, 2, 5 y 6) en comparación con XS = 3,5-3,6 % (Ej. CE2 y CE3). Cabe señalar que también se observa un buen comportamiento similar de los catalizadores que comprenden el donador interno de fórmula (I) para diferentes precursores de soporte que contienen magnesio (Ej. 1, 5 y 6).

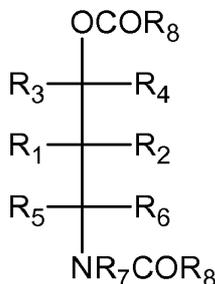
## Abreviaturas y métodos de medición:

- rendimiento de PP, kg/g de cat. es la cantidad de polipropileno obtenido por gramo de componente catalítico.
- APP, % en peso es el porcentaje en peso de polipropileno atáctico. El PP atáctico es la fracción soluble de PP en heptano durante la polimerización. APP se determinó como sigue: 100 ml del filtrado (y ml) obtenidos en la separación de polvo de polipropileno (x g) y el heptano se secaron sobre un baño de vapor y a continuación al vacío a 60 °C. Eso produjo z g de PP atáctico. La cantidad total de PP atáctico (q g) es:  $(y/100) * z$ . El porcentaje en peso de PP atáctico es:  $(q/(q + x)) * 100$  %.
- XS, % en peso es los solubles en xileno, medido de acuerdo con la norma ASTM D 5492-10.
- MFR es el caudal de masa fundida, medida a 230 °C con 2,16 kg de carga, medido de acuerdo con la norma ISO 1133.
- Pm/Mn: El peso molecular del polímero y su distribución (DPM) se determinaron por cromatografía de permeación de gel Waters a 150 °C combinado con un viscosímetro diferencial Viscotek 100. Los cromatogramas se realizaron a 140 °C usando 1,2,4-triclorobenceno como disolvente con un caudal de 1 ml/min. El detector del índice de refracción se usó para recoger la señal para los pesos moleculares.
- Los espectros de RMN <sup>1</sup>H y de RMN <sup>13</sup>C se registraron en un espectrómetro Varian Mercury-300 MHz NMR, usando cloroformo deuterado como disolvente.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición catalítica para la polimerización de olefinas, que comprende el compuesto representado por la proyección de Fischer de fórmula (I) como donador de electrones interno,

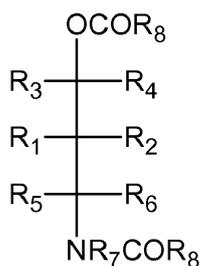
5



Fórmula (I)

en la que:

- 10 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en hidrógeno, alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;  
R<sub>7</sub> se selecciona de un grupo que consiste en alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y
- 15 R<sub>8</sub> se selecciona de un grupo que consiste en hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono;  
N es un átomo de nitrógeno; O es un átomo de oxígeno; y C es un átomo de carbono.
- 20 2. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal y ramificado; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; y un grupo alcarilo y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>.
- 25 3. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es cada uno un átomo de hidrógeno y R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal y ramificado; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; y alcarilo y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>, preferentemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal y ramificado y más preferentemente de un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo.
- 30 4. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cuando uno de R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> y uno de R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tiene al menos un átomo de carbono, entonces el otro de R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> y de R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> es cada uno un átomo de hidrógeno.
- 35 5. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R<sub>7</sub> se selecciona de un grupo que consiste en un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo, bencilo, bencilo sustituido y halofenilo.
- 40 6. El catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R<sub>8</sub> se selecciona del grupo que consiste en arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; y un grupo alcarilo y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>; preferentemente, R<sub>8</sub> es un grupo fenilo, bencilo, naftilo, orto-tolilo, para-tolilo o anisol sustituido o no sustituido, y más preferentemente R<sub>8</sub> es fenilo.
- 45 7. La composición catalítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el donador de electrones interno se selecciona del grupo que consiste en benzoato de 4-[benzoil(metil)amino]pentan-2-ilo; dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-5-(metilamino)heptan-3-ol; benzoato de 4-[benzoil(etil)amino]pentan-2-ilo y bis(4-metoxi)benzoato de 4-(metilamino)pentan-2-ilo.
8. Un proceso para preparar la composición catalítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende la puesta en contacto de un soporte que contiene magnesio con un compuesto de titanio que contiene halógeno y un donador de electrones interno, en el que el donador de electrones interno está representado por la proyección de Fischer de la fórmula (I),



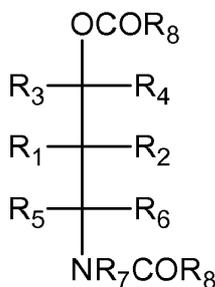
Fórmula (I)

en la que:

- 5  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en hidrógeno, alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;
- $R_7$  se selecciona de un grupo que consiste en alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y
- 10  $R_8$  se selecciona de un grupo que consiste en hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono;
- N es un átomo de nitrógeno; O es un átomo de oxígeno; y C es un átomo de carbono.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende las etapas de:

- 15 i) poner en contacto un compuesto  $R^9_z\text{MgX}_{2-z}$  en la que  $R^9$  es un grupo aromático, alifático o ciclo-alifático que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es un haluro, y z está en un intervalo superior a 0 e inferior a 2, con un compuesto de silano que contiene alcoxi o ariloxi para dar un primer producto de reacción intermedio;
- 20 ii) poner en contacto el  $\text{Mg}(\text{OR}^1)_x\text{X}_{2-x}$  sólido con al menos un compuesto de activación seleccionado del grupo formado por donadores de electrones y compuestos de fórmula  $\text{M}(\text{OR}^{10})_v\text{-(OR}^{11})_w$ , en la que M es Ti, Zr, Hf o Al y  $\text{M}(\text{OR}^{10})_v\text{-(R}^{11})_w$ , en la que M es Si, cada uno de  $R^{10}$  y  $R^{11}$ , independientemente, representa un grupo alquilo, alqueno o arilo, v es la valencia de M, con v que es 3 o 4 y w es inferior a v; y
- 25 iii) poner en contacto el segundo producto de reacción intermedio con un compuesto de Ti que contiene halógeno, un donador de electrones interno representado por la proyección de Fischer en la fórmula (I),



Fórmula (I)

en la que:

- 30  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en hidrógeno, alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;
- $R_7$  se selecciona de un grupo que consiste en alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y
- 35  $R_8$  se selecciona de un grupo que consiste en hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono;
- N es un átomo de nitrógeno; O es un átomo de oxígeno; y C es un átomo de carbono.

40 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el primer producto de reacción intermedio se pone en contacto con un alcohol y un tetraalcóxido de titanio en la etapa ii).

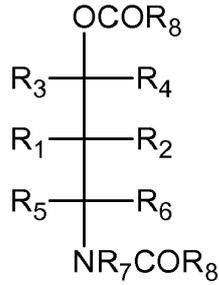
11. Un sistema catalítico de polimerización que comprende la composición catalítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, un co-catalizador y opcionalmente un donador de electrones externo.

45 12. Un proceso de preparación de una poliolefina, preferentemente un polipropileno, mediante la puesta en contacto de una olefina con el sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 11.

13. Una poliolefina, preferentemente un polipropileno que se puede obtener mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 12.

5 14. Un artículo conformado, que comprende la poliolefina, preferentemente el polipropileno de acuerdo con la reivindicación 13.

15. El uso del compuesto representado por la proyección de Fischer de fórmula (I) como donador de electrones interno en una composición catalítica para la polimerización de una olefina,



10

Fórmula (I)

en la que:

15 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de un grupo que consiste en hidrógeno, alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R<sub>7</sub> se selecciona de un grupo que consiste en alquilo lineal, ramificado y cíclico e hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y

20 R<sub>8</sub> se selecciona de un grupo que consiste en hidrocarbilo aromático sustituido y no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono;

N es un átomo de nitrógeno; O es un átomo de oxígeno; y C es un átomo de carbono.