

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 509**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2013 PCT/EP2013/069653**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO2014048861**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2013 E 13766941 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2900706**

54 Título: **Aductos de dicloruro de magnesio y etanol y componentes catalizadores obtenidos de ellos**

30 Prioridad:

**28.09.2012 EP 12186539**  
**01.10.2012 US 201261708539 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MIGNOGNA, ALESSANDRO;**  
**BALBONI, DAVIDE;**  
**CRISTOFORI, ANTONIO y**  
**MORINI, GIAMPIERO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 617 509 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

Aductos de dicloruro de magnesio y etanol y componentes catalizadores obtenidos de ellos

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, en particular, propileno, que comprenden un soporte basado en dihaluro de Mg en el que se apoyan átomos de Ti y un donador de electrones de una clase específica de dicarbamatos. La presente invención se relaciona, además, con catalizadores obtenidos de dichos componentes y con su uso en procesos para la polimerización de olefinas, en particular propileno.

Antecedentes de la invención

10 Los componentes catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas son ampliamente conocidos en la técnica. Respecto de la polimerización de propileno, la familia catalizadora más conocida pertenece a la categoría Ziegler-Natta y en términos generales comprende un componente catalizador sólido, constituido por dihaluro de magnesio donde se apoyan un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno, utilizado en combinación con un compuesto Al-alquilo. Sin embargo, convencionalmente, cuando se requiere mayor cristalinidad del polímero, también se necesita un donador externo (por ejemplo, un alcoxisilano) para obtener mayor isotacticidad.

15 Una de las clases preferidas de donadores internos está constituida por ésteres de ácido ftálico, y el más utilizado es diisobutilftalato. Los ftalatos se utilizan como donadores internos con alquilalcoxisilanos como donador externo. Este sistema catalizador tiene buenos rendimientos en términos de actividad, isotacticidad e insolubilidad del xileno.

20 Uno de los problemas asociados con el uso de este sistema catalizador es que los ftalatos han generado preocupación por los problemas médicos asociados con su uso y algunos compuestos dentro de esta clase han sido clasificados como fuente de problemas de salud serios.

Por lo tanto, las actividades de investigación se han focalizado en descubrir clases alternativas de donadores internos para uso en la preparación de componentes catalizadores para la polimerización de propileno.

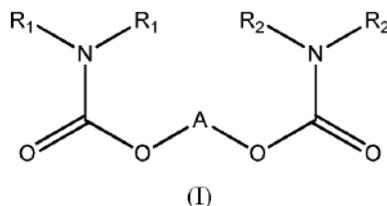
25 Algunos de los catalizadores evaluados contienen estructuras de donadores que tienen contemporáneamente grupos amido y grupos éster. WO2006/110234 describe derivados de aminoácidos que incluyen un grupo carbamato y una función de éster libre. Los catalizadores generados por estas estructuras tienen actividad muy baja y estereoespecificidad en polimerización de propileno a granel (tabla 2). En CN1104589 se describen derivados de éster de amino de fórmula  $R_1-C(O)-O-A-NR_2R_3$  donde  $R_1$  es un grupo hidrocarburo con 6 a 20 átomos de carbono, particularmente, arilo o alcarilo;  $R_2-R_3$  son hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , o  $R_1$ ; y A es un compuesto bivalente  $C_1-C_{12}$  opcionalmente sustituido. Asimismo en este caso sin embargo, la relación actividades/estereoespecificidad está muy lejos de ser aceptable para la explotación industrial.

30

Sorprendentemente, el solicitante ha descubierto que una clase particular de donadores sobre la base de grupos dicarbamatos genera catalizadores que muestran un equilibrio excelente de actividad y estereoespecificidad.

Sumario de la invención

35 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención un componente catalizador para la polimerización de olefinas que



comprende Mg, Ti y un donador de electrones de la fórmula (I)

donde  $R_1$  y  $R_2$ , se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos hidrocarburo  $C_1-C_{15}$  que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si que se pueden fusionar para formar uno o más ciclos y A es un grupo de acoplamiento bivalente.

40 Descripción detallada de la invención

Preferentemente, A es un grupo de acoplamiento bivalente con una longitud de cadena entre dos enlaces de acoplamiento que son 1 a 10 átomos. En caso de estructuras cíclicas que actúan como grupos de acoplamiento el término "longitud de cadena" se refiere a la secuencia más corta de átomos que acopla átomos de oxígeno de fórmula (I). En una realización general preferida, el grupo de acoplamiento tiene la fórmula  $-(ZR^3_m)_n-$  donde, independientemente, Z se selecciona de C, Si, Ge, O, N, S o P, los grupos  $R^3$ , iguales o diferentes entre sí, son

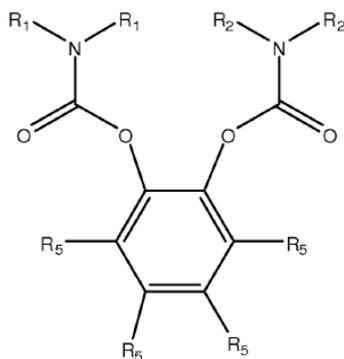
45

hidrógeno o radicales hidrocarburos  $C_1-C_{20}$ , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, que se pueden fusionar para formar uno o más ciclos, m es un número que satisface las valencias de Z y n es un número entero que oscila entre 1 y 10. Preferentemente, en el acoplamiento, el grupo tiene la fórmula  $-(ZR_3)_n$ -los átomos O, S, N no están directamente ligados al oxígeno de fórmula (I), es decir no son átomos terminales del grupo de acoplamiento. Preferentemente, Z se selecciona de C y Si. En una realización preferida, Z es carbono.

En una realización particular, el grupo de acoplamiento bivalente se selecciona del grupo que consiste de radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, sustituidos opcionalmente con grupos hidrocarburo  $C_1-C_{15}$  y/o con heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N O y Si y tienen una longitud de cadena de acoplamiento que oscila entre 1 y 6 átomos y específicamente entre 1 y 4 átomos.

En una realización particularmente preferida, el grupo de acoplamiento es un grupo de acoplamiento alifático o alicíclico que tiene una longitud de cadena de acoplamiento de 2 a 3 átomos de carbono. Entre la clase, se prefieren particularmente los grupos de acoplamiento de fórmula  $-(CR^4)_p$ - donde  $R^4$  es, independientemente, hidrógeno o radicales hidrocarburo  $C_1-C_{20}$ , sustituidos opcionalmente con heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, los cuales se pueden fusionar para formar uno o más ciclos, p es un número que satisface la valencia de carbono disponible y s es un número entre 1 y 6, preferentemente entre 1 y 4. Los ejemplos de grupos de acoplamiento son metilideno, 4-etano-1,2-diilo, butano-2,3-diilo, pentano-2,4-diilo, 2,2-diisobutilpropano-,1,3-diilo, ciclohexano-1,2-diilo, ciclopentano-1,2-diilo.

Otra clase de grupo de acoplamiento preferido es el que se basa en grupos aromáticos cíclicos que a través de los átomos de anillo de carbono pueden unir los dos oxígenos de fórmula (I). Entre ellos, se prefieren particularmente los grupos fenilo, opcionalmente sustituidos con halógenos, o radicales alquilo  $C_1-C_{20}$  acoplado los átomos de oxígeno en posición 1,2 o 1,3 o 1,4 y los grupos naftaleno, opcionalmente sustituidos, acoplado los grupos oxígeno en posición 1,2 o 2,3 o 1,8.



(II)

Entre ellos, se prefieren particularmente los de estructura de fórmula (II) a continuación

donde  $R_1$  y  $R_2$  tienen el mismo significado previamente especificado, y  $R_5$ , se selecciona independientemente de hidrógeno, halógenos o grupos hidrocarburo  $C_1-C_{15}$  sustituidos opcionalmente con heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si con la condición de que al menos uno de  $R_5$  es diferente de hidrógeno.

Las estructuras preferidas de fórmula (II) son aquellas en la que los grupos  $R_5$  en posición 3,5 y/o 6 son grupos alquilo  $C_1-C_5$ . Se prefiere particularmente la sustitución en posición 3 con un grupo alquilo primario especialmente metilo, y en posición 5 con un grupo alquilo terciario especialmente terc-butilo.

Los ejemplos específicos son grupos 1,2-fenileno, 3-metil-1,2-fenileno, 4-cloro-1,2-fenileno, 4-(terc-butil)-1,2-fenileno, 3,6-dimetil-1,2-fenileno, 3,5-dimetil-1,2-fenileno, 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno, 3,5-diisopropil-1,2-fenileno, naftaleno-1,8-diilo, naftaleno-1,2-diilp, naftaleno-2,3-diilo.

Preferentemente, en las fórmulas (I) y (II) los grupos  $R_1-R_2$  son, independientemente seleccionados de hidrógeno, grupos alquilo  $C_1-C_{15}$ , grupos arilo  $C_6-C_{14}$ , grupos cicloalquilo  $C_3-C_{15}$  y grupos arilalquilo o alquilarilo  $C_7-C_{15}$ . Más preferentemente,  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan de hidrógeno o grupos alquilo  $C_1-C_{10}$  y aún más preferentemente de hidrógeno o grupos alquilo  $C_1-C_5$  en particular etilo. En una realización preferida, se prefieren hidrógeno y etilo. En una realización preferida particular, tanto  $R_1$  como  $R_2$  son etilo.

Preferentemente, la cantidad final del compuesto donador de electrones en el componente catalizador sólido oscila entre un 1% y un 25% en peso preferentemente entre un 3% y un 20% en peso.

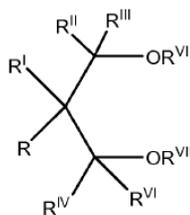
Los ejemplos no limitantes de estructuras de fórmulas (I) y (II) son los siguientes: dicarbamato de

1,2-difeniletano-1,2-diilo, dicarbamato de 1-fenilbutano-1,2-diilo, dicarbamato de 1-feniletano-1,2-diilo, dicarbamato de 1-fenilpropano-1,2-diilo, dicarbamato de 2,5-dimetilhexano-3,4-diilo, dicarbamato de 2-metilhexano-3,4-diilo, dicarbamato de 3-metil-1-fenilbutano-1,2-diilo, dicarbamato de 3-metilbutano-1,2-diilo, dicarbamato de 4-metilpentano-2,3-diilo, dicarbamato de butano-1,2-diilo, dicarbamato de butano-2,3-diilo, dicarbamato de etano-1,2-diilo, dicarbamato de hexano-3,4-diilo, dicarbamato de pentano-2,3-diilo, dicarbamato de propano-1,2-diilo, bis(dimetilcarbamato) de 2,5-dimetilhexano-3,4-diilo, bis(dimetilcarbamato) de 2-metilhexano-3,4-diilo, bis(dimetilcarbamato) de 3-metilbutano-1,2-diilo, bis(dimetilcarbamato) de 4-metilpentano-2,3-diilo, bis(dimetilcarbamato) de butano-1,2-diilo, bis(dimetilcarbamato) de butano-2,3-diilo, bis(dimetilcarbamato) de etano-1,2-diilo, bis(dimetilcarbamato) de hexano-3,4-diilo, bis(dimetilcarbamato) de pentano-2,3-diilo, bis(dimetilcarbamato) de propano-1,2-diilo, bis(dietilcarbamato) de 2,5-dimetilhexano-3,4-diilo, bis(dietilcarbamato) de 2-metilhexano-3,4-diilo, bis(dietilcarbamato) de 3-metilbutano-1,2-diilo, bis(dietilcarbamato) de 4-metilpentano-2,3-diilo, bis(dietilcarbamato) de butano-1,2-diilo, bis(dietilcarbamato) de butano-2,3-diilo, bis(dietilcarbamato) de etano-1,2-diilo, bis(dietilcarbamato) de hexano-3,4-diilo, bis(dietilcarbamato) de pentano-2,3-diilo, bis(dietilcarbamato) de propano-1,2-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de 2,5-dimetilhexano-3,4-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de 2-metilhexano-3,4-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de 3-metilbutano-1,2-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de 4-metilpentano-2,3-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de butano-1,2-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de butano-2,3-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de etano-1,2-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de hexano-3,4-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de pentano-2,3-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de propano-1,2-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 2,5-dimetilhexano-3,4-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 2-bis(pirrolidina-1-carboxilato) de metilhexano-3,4-diilo, 3-metilbutano-1,2-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 4-metilpentano-2,3-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de butano-1,2-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de butano-2,3-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de etano-1,2-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de hexano-3,4-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de pentano-2,3-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de propano-1,2-diilo, bis(difenilcarbamato) de 2,5-dimetilhexano-3,4-diilo, bis(difenilcarbamato) de 2-metilhexano-3,4-diilo, bis(difenilcarbamato) de 3-metilbutano-1,2-diilo, bis(difenilcarbamato) de 4-metilpentano-2,3-diilo, bis(difenilcarbamato) de butano-1,2-diilo, butano-2,3-diil bis(difenilcarbamato), bis(difenilcarbamato) de etano-1,2-diilo, bis(difenilcarbamato) de hexano-3,4-diilo, bis(difenilcarbamato) de pentano-2,3-diilo, bis(difenilcarbamato) de propano-1,2-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de ciclohexano-1,2-diilo, bis(dietilcarbamato) de ciclohexano-1,2-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de ciclohexano-1,2-diilo, bis(difenilcarbamato) de ciclohexano-1,2-diilo, dicarbamato de ciclohexano-1,2-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 2,3-dimetilbutano-2,3-diilo, bis(dietilcarbamato) de 2,3-dimetilbutano-2,3-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de 2,3-dimetilbutano-2,3-diilo, bis(dimetilcarbamato) de 2,3-dimetilbutano-2,3-diilo, bis(difenilcarbamato) de 2,3-dimetilbutano-2,3-diilo, dicarbamato de 2,3-dimetilbutano-2,3-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de pentano-2,4-diilo, bis(dietilcarbamato) de pentano-2,4-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de pentano-2,4-diilo, bis(dimetilcarbamato) de pentano-2,4-diilo, bis(difenilcarbamato) de pentano-2,4-diilo, dicarbamato de pentano-2,4-diilo, bis(difenilcarbamato) de pentano-2,4-diilo, dicarbamato de pentano-2,4-diilo, bis(dietilcarbamato) de propano-1,3-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de propano-1,3-diilo, bis(difenilcarbamato) de propano-1,3-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, bis(dietilcarbamato) de 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, bis(dimetilcarbamato) de 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, bis(difenilcarbamato) de 2,2-dimetilpropano-1,3-diilo, dicarbamato de 2,2-diisopropilpropano-1,3-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 2,2-diisobutilpropano-1,3-diilo, bis(dietilcarbamato) de 2,2-diisobutilpropano-1,3-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de 2,2-diisobutilpropano-1,3-diilo, bis(dimetilcarbamato) de 2,2-diisobutilpropano-1,3-diilo, bis(difenilcarbamato) de 2,2-diisobutilpropano-1,3-diilo, dicarbamato de 2,2-diisobutilpropano-1,3-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de (9H-fluoreno-9,9-diil)bis(metileno), bis(metileno) bis(dietilcarbamato) de (9H-fluoreno-9,9-diilo), bis(metileno) bis(diisopropilcarbamato) de (9H-fluoreno-9,9-diilo), bis(difenilcarbamato) de (9H-fluoreno-9,9-diil)bis(metileno), bis(dimetilcarbamato) de pentano-2,4-diilo, dicarbamato de pentano-2,4-diilo, bis(metileno) bis(dietilcarbamato) de (dietilsilanodiilo), bis(metileno) bis(dietilcarbamato) de (dimetilsilanodiilo), bis(metileno) bis(dietilcarbamato) de (etil(metil)silanodiilo), bis(metileno) bis(dietilcarbamato) de (isobutil(metil)silanodiilo), bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 2-(hidroximetil)fenol, bis(dietilcarbamato) de 2-(hidroximetil)fenol, bis(diisopropilcarbamato) de 2-(hidroximetil)fenol, bis(dimetilcarbamato) de 2-(hidroximetil)fenol, bis(difenilcarbamato) de 2-(hidroximetil)fenol, dicarbamato de 2-(hidroximetil)fenol, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 2,3-diisopropilbutano-1,4-diilo, bis(dietilcarbamato) de 2,3-diisopropilbutano-1,4-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de 2,3-diisopropilbutano-1,4-diilo, bis(dimetilcarbamato) de 2,3-diisopropilbutano-1,4-diilo, bis(difenilcarbamato) de 2,3-diisopropilbutano-1,4-diilo, dicarbamato de 2,3-diisopropilbutano-1,4-diilo, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de [1,1'-bifenil]-2,2'-diilo, bis(dietilcarbamato) de [1,1'-bifenil]-2,2'-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de [1,1'-bifenil]-2,2'-diilo, bis(dimetilcarbamato) de [1,1'-bifenil]-2,2'-diilo, bis(difenilcarbamato) de [1,1'-bifenil]-2,2'-diilo, dicarbamato de [1,1'-bifenil]-2,2'-diilo, bis(metileno) bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 1,2-fenileno, bis(metileno) bis(dietilcarbamato) de 1,2-fenileno, bis(metileno) bis(diisopropilcarbamato) de 1,2-fenileno, bis(metileno) bis(dimetilcarbamato) de 1,2-fenileno, bis(metileno) bis(difenilcarbamato) de 1,2-fenileno, bis(metileno) dicarbamato de 1,2-fenileno, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 1,2-fenileno, bis(dietilcarbamato) de 1,2-fenileno, bis(diisopropilcarbamato) de 1,2-fenileno, bis(dimetilcarbamato) de 1,2-fenileno, bis(difenilcarbamato) de 1,2-fenileno, dicarbamato de 1,2-fenileno,

bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 3-metil-1,2-fenileno, bis(dietilcarbamato) de 3-metil-1,2-fenileno, bis(diisopropilcarbamato) de 3-metil-1,2-fenileno, bis(dimetilcarbamato) de 3-metil-1,2-fenileno, bis(difenilcarbamato) de 3-metil-1,2-fenileno, dicarbamato de 3-metil-1,2-fenileno, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 3,5-dimetil-1,2-fenileno, bis(dietilcarbamato) de 3,5-dimetil-1,2-fenileno, bis(diisopropilcarbamato) de 3,5-dimetil-1,2-fenileno, bis(dimetilcarbamato) de 3,5-dimetil-1,2-fenileno, bis(difenilcarbamato) de 3,5-dimetil-1,2-fenileno, 3,5- dicarbamato de dimetil-1,2-fenileno, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 3,6-dimetil-1,2-fenileno, bis(dietilcarbamato) de 3,6-dimetil-1,2-fenileno, bis(diisopropilcarbamato) de 3,6-dimetil-1,2-fenileno, bis(dimetilcarbamato) de 3,6-dimetil-1,2-fenileno, bis(difenilcarbamato) de 3,6-dimetil-1,2-fenileno, dicarbamato de 3,6-dimetil-1,2-fenileno, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno, bis(dietilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno, bis(diisopropilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno, bis(dimetilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno, bis(difenilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno, dicarbamato de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 3,5-di-terc-butil-1,2- fenileno, bis(dietilcarbamato) de 3,5-di-terc-butil-1,2- fenileno, bis(diisopropilcarbamato) de 3,5-di-terc-butil-1,2- fenileno, bis(dimetilcarbamato) de 3,5-di-terc-butil-1,2- fenileno, bis(difenilcarbamato) de 3,5-di-terc-butil-1,2- fenileno, dicarbamato de 3,5-di-terc-butil-1,2- fenileno, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 4-(terc-butil)-1,2- fenileno, bis(dietilcarbamato) de 4-(terc-butil)-1,2- fenileno, bis(diisopropilcarbamato) de 4-(terc-butil)-1,2- fenileno, bis(dimetilcarbamato) de 4-(terc-butil)-1,2- fenileno, bis(difenilcarbamato) de 4-(terc-butil)-1,2- fenileno, dicarbamato de 4-(terc-butil)-1,2- fenileno, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 3-isopropil-6-metil-1,2- fenileno, bis(dietilcarbamato) de 3-isopropil-6-metil-1,2- fenileno, bis(diisopropilcarbamato) de 3-isopropil-6-metil-1,2- fenileno, bis(dimetilcarbamato) de 3-isopropil-6-metil-1,2- fenileno, bis(difenilcarbamato) de 3-isopropil-6-metil-1,2- fenileno, dicarbamato de 3-isopropil-6-metil-1,2- fenileno, bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 4-cloro-1,2-fenileno, bis(dietilcarbamato) de 4-cloro-1,2- fenileno, bis(diisopropilcarbamato) de 4-cloro-1,2- fenileno, bis(dimetilcarbamato) de 4-cloro-1,2- fenileno, bis(difenilcarbamato) de 4-cloro-1,2- fenileno, dicarbamato de 4-cloro-1,2- fenileno, bis(dietilcarbamato) de naftaleno-2,3-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de naftaleno-2,3-diilo, bis(dimetilcarbamato) de naftaleno-2,3-diilo, dicarbamato de naftaleno-2,3-diilo, bis(dietilcarbamato) de naftaleno-1,2-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de naftaleno-1,2-diilo, bis(dimetilcarbamato) de naftaleno-1,2-diilo, dicarbamato de naftaleno-1,2-diilo, bis(dietilcarbamato) de naftaleno-1,8-diilo, bis(diisopropilcarbamato) de naftaleno-1,8-diilo, bis(dimetilcarbamato) de naftaleno-1,8-diilo, dicarbamato de naftaleno-1,8-diilo.

Los compuestos dentro de la fórmula (I) y (II) se pueden preparar generalmente reaccionando el diol de inicio HO-A-OH con un cloruro carbamoilo N,N-disustituido adecuado en presencia de una cantidad estequiometria de base o ácido Lewis tipo  $AlCl_3$  o  $TiCl_4$ .

Los compuestos donadores de electrones de la presente invención se pueden utilizar en el componente catalizador sólido en mezclas con otros donadores de electrones como ésteres, éteres, aminas, silanos y cetonas y mezclas de estos. Las clases particularmente preferidas son ésteres de alquilo y arilo de ácidos mono o policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos como por ejemplo ésteres de ácidos benzoicos, y ésteres de ácidos alifáticos seleccionados de ácidos malónico, succínico glutárico y maleico. En particular, los 1,3-diéteres de la



(III)

fórmula (III) se pueden utilizar ventajosamente:

donde R,  $R^I$ ,  $R^{II}$ ,  $R^{III}$ ,  $R^{IV}$  y  $R^V$  iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o radicales hidrocarburo que tienen entre 1 y 18 átomos de carbono, y  $R^{VI}$  y  $R^{VII}$ , iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo de  $R-R^V$  con la excepción de que no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos  $R-R^{VII}$  pueden unirse para formar un ciclo. Se prefieren particularmente 1,3-diéteres donde  $R^{VI}$  y  $R^{VII}$  se seleccionan de radicales alquilo  $C_1-C_4$ .

En el componente catalizador sólido de la invención la cantidad de átomos Ti en el componente catalizador sólido es preferentemente mayor a un 2,5% en peso, más preferentemente mayor a un 3,0% en peso respecto del peso total del componente catalizador sólido.

Como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores de la invención comprenden, además de los donadores de electrones mencionados, Ti, Mg y halógeno. En particular, los componentes catalizadores comprenden un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y los compuestos donadores de electrones anteriormente mencionados que se apoyan en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferentemente  $MgCl_2$  en forma activa que es ampliamente conocido en la bibliografía de patente como un soporte para los catalizadores de

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 de Ziegler-Natta. Se sabe a partir de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o co-soporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por un espectro de rayos X en el que 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 los ángulos inferiores 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 la fórmula  $Ti(OR)_{q-y}X_y$ , donde m es la valencia de titanio, y es un número entre 1 y m-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 se puede realizar de conformidad con varios métodos. Otro método comprende la reacción entre alcoholatos o cloroalcoholatos de magnesio (en particular cloroalcoholatos preparados de conformidad con USP 4,220,554) y un exceso de  $TiCl_4$  en presencia de los compuestos donadores de electrones a una temperatura de aproximadamente 80 a 120°C.

De conformidad con un método preferido, el componente catalizador sólido se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula  $Ti(OR)_{m-y}X_y$ , donde m es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y m, 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 se puede preparar adecuadamente en forma esférica mezclando 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). La emulsión se calienta rápidamente, haciendo que el aducto se solidifique en la 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 compuesto Ti o puede someterse previamente a una desalcoholización controlada térmica (80-130°C) para obtener un aducto en el que el número de moles del alcohol es generalmente inferior a 3, preferentemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto Ti se puede producir suspendiendo el aducto (desalcoholizado o como tal) en  $TiCl_4$  frío (generalmente 0°C); la mezcla se calienta a 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con  $TiCl_4$  se puede realizar una o más veces. El compuesto donador de electrones se agrega preferentemente durante el tratamiento con  $TiCl_4$ . La preparación de los componentes catalizadores en forma esférica se describen por ejemplo en las solicitudes de patente europea EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 y WO98/44001.

Los componentes catalizadores sólidos obtenidos de conformidad con el método anterior muestran un área de superficie (por método B.E.T.), generalmente entre 20 y 500  $m^2/g$  y preferentemente entre 50 y 400  $m^2/g$ , y una porosidad total (por método B.E.T) mayor a 0,2  $cm^3/g$ , preferentemente entre 0,2 y 0,6  $cm^3/g$ . La porosidad (método Hg) debido a poros con radio hasta 10,000Å generalmente oscila entre 0,3 y 1,5  $cm^3/g$ , preferentemente entre 0,45 y 1  $cm^3/g$ .

El componente catalizador sólido tiene una granulometría que oscila entre 5 y 120  $\mu m$  y más preferentemente entre 10 y 100  $\mu m$

En cualquiera de estos métodos de preparación, los compuestos donadores de electrones deseados se pueden agregar como tales, o, en forma alternativa, se pueden obtener in situ utilizando un precursor adecuado capaz de transformarse en el compuesto donador de electrones deseado mediante, por ejemplo, reacciones químicas conocidas.

Independientemente del método de preparación utilizado, la cantidad final del compuesto donador de electrones de fórmula (I) es tal que su relación molar respecto de los átomos Ti oscila entre 0,01 y 2, preferentemente entre 0,05 y 1,2.

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

En particular, un objeto de la presente invención es un catalizador para la polimerización de olefinas  $CH_2=CHR$ , donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido poniendo en contacto:

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

El compuesto Al alquilo (ii) se elige preferentemente entre compuestos de trialquil aluminio como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, como  $AlEt_2Cl$  y  $Al_2Et_3Cl_3$ ,

posiblemente en mezcla con los trialquilaluminios anteriormente citados.

Los compuestos donadores de electrones externos adecuados incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas.

5 Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es la de compuestos de silicio de fórmula  $(R_7)_a(R_8)_bSi(OR_9)_c$ , donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 4 y la suma  $(a+b+c)$  es 4;  $R_7$ ,  $R_8$ , y  $R_9$ , son radicales con 1 a 18 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos. Se prefieren particularmente los compuestos de silicio donde a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de  $R_7$  y  $R_8$  se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3 a 10 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos y  $R_9$  es un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , en particular metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio  
10 preferidos son (donador C) de metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, (donador D) de dicitlopentildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)texildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano, N,N-dietilaminotrietoxisilano. Además, se prefieren los compuestos de silicio donde a es 0, c es 3,  $R_8$  es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos  
15 y  $R_9$  es metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

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

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

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

El proceso de polimerización se puede llevar a cabo de conformidad con técnicas conocidas, por ejemplo, polimerización de suspensión utilizando como diluyente un disolvente hidrocarburo inerte, o una polimerización a granel utilizando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como medio de reacción. Además, es posible realizar el  
30 proceso de polimerización en fase gaseosa en uno o más reactores de lecho más fluidizado o mecánicamente agitado.

La polimerización se realiza generalmente a una temperatura entre 20 y 120°C, preferentemente entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se produce en fase gaseosa la presión operativa oscila generalmente entre 0,5 y 5 MPa, preferentemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización a granel, la presión de funcionamiento oscila generalmente  
35 entre 1 y 8 MPa, preferentemente entre 1,5 y 5 MPa.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la invención sin limitarla.

#### Caracterizaciones

##### Determinación de X.I.

40 Se colocaron 2,5 gramos de y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo proporcionado con un refrigerador 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 25°C bajo agitación continua, y el polímero insoluble se filtró. El filtrado se evaporó en un flujo de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de la fracción soluble en xileno se expresó como un porcentaje de los 2,5 gramos originales, y luego, por diferencia, el % de X.I.

##### Determinación de donadores.

El contenido del donador de electrones se ha producido mediante cromatografía de gas. 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 un cromatógrafo de gas para determinar la cantidad de donador presente en el compuesto catalizador de inicio.

##### Índice de fluidez (MFR)

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

#### EJEMPLOS

Síntesis de bis(dietilcarbamato) de 3,5-di-terc-butil-1,2-fenileno

- Se cargaron 5 gramos de 3,5-di-terc-butylcatechol (22,5 mmol) en un matraz de fondo redondo con 60 mL de THF bajo nitrógeno. Se agregaron 1,2 gramos de NaH (47,3 mmol) cuidadosamente bajo agitación y posteriormente se agregaron 6,3 mL de cloruro de dietilcarbamoilo (50 mmol) en gotas. La mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente hasta que GC mostró que la reacción se completó. Posteriormente, la mezcla se diluyó con agua ácida (180 mL) y se extrajo con acetato de etilo (100 mL). La capa orgánica se lavó con agua hasta alcanzar un pH neutro, posteriormente se anhidrificó en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el disolvente se destiló para obtener 9,4 g de residuo (un 99% de rendimiento) con una pureza GC del 99%.
- 5 Síntesis de bis(dietilcarbamato) de 4-(terc-butil)-1,2-fenileno
- El procedimiento es el mismo que el utilizado para bis(dietilcarbamato) de 3,5-di-terc-butil-1,2-fenileno excepto por el uso de 4-terc-butylcatechol como diol de inicio.
- 10 Síntesis de bis(dietilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno
- El procedimiento es el mismo que el utilizado para bis(dietilcarbamato) de 3,5-di-terc-butil-1,2-fenileno excepto por el uso de 5-(terc-butil)-3-metilcatechol como diol de inicio.
- Síntesis de bis(dietilcarbamato) de naftaleno-1,8-diolo
- 15 El procedimiento es el mismo que el utilizado para bis(dietilcarbamato) de 3,5-di-terc-butil-1,2-fenileno excepto por el uso de naftaleno-1,8-diolo como diol de inicio.
- Síntesis de bis(dimetilcarbamato) de 2,2-diisobutilpropano-1,3-diolo
- La solución de 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol (10,0 g, 53 mmol) en Et<sub>2</sub>O (200 mL) se trató con n-BuLi (2,5 mol/L en hexanos, 50 mL, 125 mmol) a 0°C. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas, posteriormente se enfrió a -78°C y se trató con solución de cloruro de dimetilcarbamoilo (12,9 mL, 140 mmol) en Et<sub>2</sub>O (35 mL). La suspensión resultante se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente y se trató con agua. La capa orgánica se separó, secó en MgSO<sub>4</sub>, evaporó y el residuo se cristalizó de hexano a -20°C. Rendimiento 9,51 g (un 54%). Cristales blancos.
- 20 Síntesis de bis(dimetilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno
- El procedimiento es el mismo que el utilizado para bis(dietilcarbamato) de 3-di-terc-butil-1,2-fenileno excepto por el uso de 5-(terc-butil)-3-metilcatechol como diol de inicio.
- 25 Síntesis de bis(difenilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno
- El procedimiento es el mismo que el utilizado para bis(dietilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno excepto por el uso de cloruro de difenilcarbamoilo en lugar de cloruro de dietilcarbamoilo.
- 30 Síntesis de bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno
- El procedimiento es el mismo que el utilizado para bis(dietilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno excepto por el uso de cloruro de 1-pirrolidinocarbonilo en lugar de cloruro de dietilcarbamoilo.
- Síntesis de bis(dietilcarbamato) de naftaleno-2,3-diolo
- 35 El procedimiento es el mismo que el utilizado para bis(dietilcarbamato) de 3,5-di-terc-butil-1,2-fenileno excepto por el uso de naftaleno-2,3-diolo como diol de inicio.
- Procedimiento general para la preparación de aductos esféricos
- Se preparó una cantidad inicial de MgCl<sub>2</sub>•2.8C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH microesferoide de conformidad con el método descrito en el Ejemplo 2 de WO98/44009, pero operando a una escala mayor.
- Procedimiento general para la preparación del componente catalizador sólido
- 40 En un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro, se introdujeron 250 ml de TiCl<sub>4</sub> a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar a 0°C, durante la agitación, el donador interno y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente) se agregaron en forma secuencial en el matraz. La cantidad de donador interno cargado permitió cargar una relación molar Mg/donador de 6. La temperatura se elevó a 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Posteriormente, se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó asentar y se obtuvo el líquido sobrenadante a 100°C. Después de extraer el sobrenadante, se agregó TiCl<sub>4</sub> fresco adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se agitó posteriormente a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se interrumpió la agitación nuevamente, el sólido se dejó reposar y se obtuvo el sobrenadante. 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 posteriormente al vacío y se analizó.
- 50

Procedimiento general para la polimerización del propileno

Se purgó un autoclave de acero de 4 litros con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación del catalizador, líneas de alimentación del monómero y una cubierta de termostatación, con flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora. Posteriormente, a 30°C en flujo de propileno, se cargaron en secuencia con 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt<sub>3</sub>, el donador de electrones externo indicado en la Tabla 1 (si se utilizó) y 0,006±0,010 g del componente catalizador sólido. La autoclave se cerró; posteriormente se agregaron 2,0 NL de hidrógeno. Posteriormente, bajo agitación, se agregaron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó a 70°C en cinco minutos y se realizó la polimerización a esta temperatura durante dos horas. Al final de la polimerización, el propileno que no reaccionó se removió; el polímero se recuperó y secó a 70°C al vacío durante tres horas. Posteriormente se pesó y fraccionó el polímero con o-xileno para determinar la cantidad de fracción insoluble de xileno (X.I.).

Ejemplos 1-11

Los componentes catalizadores se prepararon de conformidad con el procedimiento general utilizando los donadores indicados en la Tabla 1. Los componentes catalizadores sólidos así obtenidos se analizaron para verificar su composición, y se probaron en la polimerización de propileno, utilizando el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se informan en la tabla 1.

Ejemplo 12

El mismo procedimiento del ejemplo 1 se utilizó con la única diferencia que antes de utilizar el aducto esférico en la preparación del catalizador, se expuso a una desalcoholización térmica a temperaturas crecientes de 30 a 130°C operando en corriente de nitrógeno hasta que el contenido de alcohol residual fue de un 50% en peso sobre la base del peso total del aducto.

Ejemplo 13

El mismo procedimiento del ejemplo 1 se utilizó con la única diferencia que antes de utilizar el aducto esférico en la preparación del catalizador, se sometió a una desalcoholización térmica a temperaturas crecientes de 30 a 130°C operando en corriente de nitrógeno hasta que el contenido de alcohol molar por mol de Mg fue de 1,6.

Tabla 1. Composición y rendimiento de los catalizadores ejemplificados

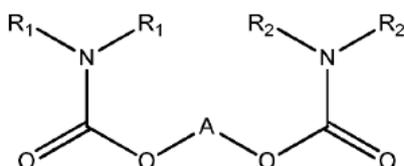
	Composición del catalizador			Polimerización			
	Nombre	% en peso	Ti % en peso	ED	Kilometraje kg/g	XI % en peso	MIL g/10'
1	bis(dietilcarbamato) de 3,5-di-terc-butil-1,2-fenileno	11,7	4,4	D	30	95,3	0,8
2	bis(dietilcarbamato) de 4-(terc-butil)-1,2-fenileno	10,8	4,1	D	32	96,3	2,4
3	bis(dietilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-femetil-1,2-fenileno	18,9	4,4	D	83	98,9	0,1
4	bis(dietilcarbamato) de naftaleno-1,8-diilo	26,7	6,0	D	16	96,2	2,4
5	bis(dimetilcarbamato) de 2,2-diisobutilpropano-1,3-diilo	19,8	3,9	D	25	95,5	7,0
6	bis(dietilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-femetil-1,2-fenileno	18,9	4,4	C	74	98,4	0,1
7	bis(dietilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-femetil-1,2-fenileno	18,9	4,4	no	76	94,8	0,2
8	bis(dimetilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno	14,2	4,3	D	43	96,9	2,3
9	bis(difenilcarbamato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno	N.D.	4,9	D	47	97,8	3,5
10	bis(pirrolidina-1-carboxilato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno	13,4	4,9	D	51	97,4	0,5
11	bis(dietilcarbamato) de naftaleno-2,3-diilo	10,2	5,0	D	30	96,1	0,4

ES 2 617 509 T3

12	bis(dietilcarbamato) 5-(terc-butil)-3-femetil-1,2-fenileno	de	16,9	4,4	D	63	98,9	N.D.
13	bis(dietilcarbamato) 5-(terc-butil)-3-femetil-1,2-fenileno	de	7,6	3,4	D	22	95,7	N.D.
ED: Donador externo. C: metilciclohexildimetoxisilano D: dicitlopentildimetoxisilano N.D.: no determinado								

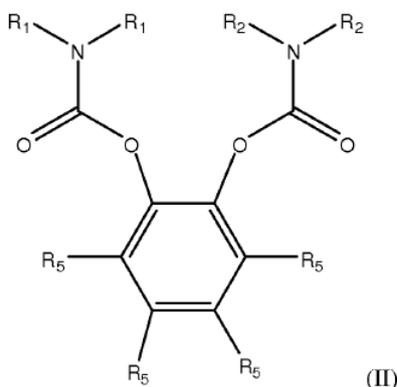
## REIVINDICACIONES

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



donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si que se pueden fusionar para formar uno o más ciclos y A es un grupo de acoplamiento bivalente.

- 10 2. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde A es un grupo de acoplamiento bivalente con longitud de cadena de 1 a 10 átomos entre dos radicales libres
3. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde el grupo de acoplamiento tiene la fórmula  $-(ZR^3)_m$ -donde, independientemente, Z se selecciona de C, Si, Ge, O, N, S o P, los grupos R<sup>3</sup>, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o radicales hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, que se pueden fusionar para formar uno o más ciclos, m es un número que
- 15 4. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 3, donde el grupo de acoplamiento se selecciona del grupo que consiste de radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, sustituidos opcionalmente con grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> y/o con heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N O y Si y tienen una longitud de cadena de acoplamiento que oscila entre 1 y 6 átomos.
- 20 5. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 4, donde el grupo de acoplamiento se selecciona de compuestos aromáticos cíclicos.
6. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde el compuesto donador de electrones se selecciona de aquellos de fórmula (II)



- 25 donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, se seleccionan, independientemente, de hidrógeno y grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, que se pueden fusionar para formar uno o más ciclos y R<sub>5</sub> se selecciona independientemente de hidrógeno, halógenos o grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> sustituidos opcionalmente con heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si con la condición que al menos uno de R<sub>5</sub> es diferente de hidrógeno.
- 30

7. El componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 6, donde en el donador de fórmula (II) los grupos R<sub>5</sub> en posición 3,5 y/o 6 son grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

8. El componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 7, donde R5 en posición 3 es un grupo alquilo primario y que en posición 5 es un grupo alquilo terciario.
- 5 9. El componente catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub> son, independientemente seleccionados de hidrógeno, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, grupos cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> y grupos arilalquilo o alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>.
10. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 9, donde simultáneamente R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.
11. Un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto de reacción entre:
- (i) el componente catalizador sólido de conformidad con las reivindicaciones anteriores y
- 10 (ii) un compuesto de alquilaluminio y opcionalmente,
- (iii) un compuesto donador de electrones externo.
12. El catalizador de conformidad con la reivindicación 11 que comprende, además, un compuesto donador de electrones externo.
- 15 13. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas CH<sub>2</sub>=CHR, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, producido en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:
- i. el componente catalizador sólido de conformidad con las reivindicaciones anteriores;
- ii. un compuesto de alquilaluminio y,
- iii. opcionalmente un compuesto donador de electrones externo.