

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 466**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2014 PCT/EP2014/059938**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014 WO14184289**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2014 E 14724437 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2997049**

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

30 Prioridad:

**17.05.2013 EP 13168358**

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

**29.11.2017**

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)**

**Via Soperga 14/A**

**20127 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**MIGNOGNA, ALESSANDRO;**

**CHEVALIER, REYNALD;**

**KASHULIN, IGOR;**

**NIFANT'EV, ILYA;**

**MORINI, GIAMPIERO y**

**SCHNEIDER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 644 466 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas

Campo de la invención

- 5 La presente divulgación se refiere al campo de la química. En particular, se refiere a componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas, en particular propileno, que comprenden un soporte en base a dihaluro de Mg en el cual se apoyan átomos de Ti y un donador de electrones seleccionado de una clase específica de derivados de mercaptoalcohol. La presente divulgación se refiere además a los catalizadores obtenidos a partir de dichos componentes y a su uso en procesos para la polimerización de olefinas, en particular propileno.

Antecedentes de la invención

- 10 Los componentes de catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas son bien conocidos en la técnica. Con respecto a la polimerización de propileno, la familia de catalizadores más amplia pertenece a la categoría de Ziegler-Natta y en términos generales comprende un componente de catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el que se apoyan un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno, utilizado en combinación con un compuesto de Al-alquilo. Sin embargo, convencionalmente, cuando se requiere un polímero con una cristalinidad más elevada, también se necesita un donador externo (por ejemplo un alcoxilano) con el fin de obtener una isotacticidad más elevada. Una de las clases preferidas de donadores internos está constituida por los ésteres de ácido ftálico, siendo el diisobutilftalato el más usado. Los ftalatos se usan como donadores internos en combinación con alquilalcoxilanos como donador externo. El sistema catalizador proporciona buen rendimiento en términos de actividad, isotacticidad e insolubilidad en xileno.
- 15
- 20 Uno de los problemas asociados con el uso de este sistema catalizador es que los ftalatos han suscitado preocupación recientemente debido a los problemas médicos asociados con su uso y algunos compuestos dentro de esta clase se han clasificado como fuente de problemas de salud graves.

Por consiguiente, las actividades de investigación se han dedicado a descubrir clases alternativas de donadores internos para su uso en la preparación de componentes de catalizadores para la polimerización de propileno.

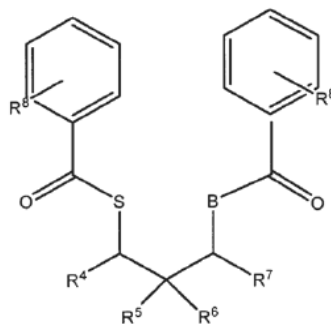
- 25 Se describen donadores internos en los documentos USP 7.388.061 y WO2010/078494, los cuales se refieren a ésteres de dioles alifáticos o aromáticos. Ninguna de las referencias describe alternativas posibles a estas estructuras. Más aun, en vista del hecho de que su estructura básica es la de un diol, es difícil producir derivados multifuncionales con diferentes grupos funcionales (éster/éter, éster/carbamato, etc.) debido a que los dos oxígenos de la estructura básica de diol tienen idéntica reactividad.
- 30 Sorprendentemente, el solicitante ha encontrado que una clase particular de donadores en base a derivados de mercapto es adecuada para generar un amplio arreglo de moléculas con grupos funcionales iguales o diferentes que, cuando se usan como donadores internos, generan catalizadores que muestran un equilibrio excelente de actividad y estereoespecificidad.

Compendio de la invención

- 35 Por consiguiente, se proporciona un componente de catalizador para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti, Cl y un compuesto donador de electrones de la fórmula (II) o (III) como se definirá más adelante.

Descripción detallada de la invención

La estructura de la fórmula (II) es:

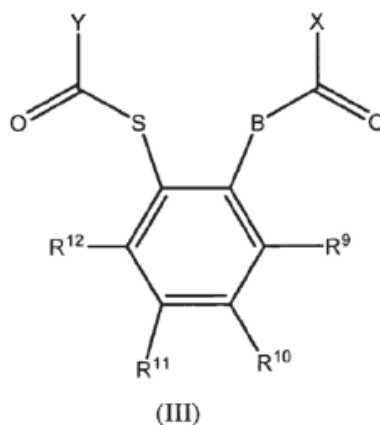


(II)

en la cual S es azufre, B es azufre u oxígeno, en la cual los grupos  $R^4$ - $R^7$ , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$ , que opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, y  $R^8$ , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$  que pueden unirse opcionalmente para formar un ciclo y n es un número entero de 0 a 5.

- 5 Preferiblemente, B es azufre,  $R^4$  y  $R^7$  se seleccionan de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  e incluso más preferiblemente de grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$  en particular metilo, y  $R^5$  y  $R^6$  se seleccionan de hidrógeno o grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  e incluso más preferiblemente de hidrógeno. Los grupos  $R^8$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  e incluso más preferiblemente, de grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$ . Entre ellos es particularmente preferido el metilo, etilo, n-propilo y n-butilo. El índice n puede variar de 0 a 5 inclusive, preferiblemente varía de 1 a 3 y más preferiblemente es
- 10 1. Cuando n es 1, el sustituyente  $R^8$  está preferiblemente en la posición 4 del anillo de benzoato de.

La estructura de la fórmula (III) es:



- en la cual X e Y se seleccionan de  $R^1$  y  $-OR^1$  y  $-NR_2$ , B es oxígeno o azufre, S es azufre,  $R^1$  se selecciona de grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$ , opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, que pueden fusionarse juntos para formar uno o más ciclos, R es hidrógeno o  $R^1$  y  $R^9$ - $R^{12}$ , independientemente, se seleccionan de hidrógeno, halógenos o grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$  opcionalmente sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si.
- 15

- Estructuras preferidas de la fórmula (III) son aquellas en las cuales los grupos  $R^9$ ,  $R^{11}$  y/o  $R^{12}$  son grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$ . Estructuras particularmente preferidas son aquellas en las cuales  $R^9$  y/o  $R^{12}$  son principalmente grupo alquilo especialmente metilo y  $R^{11}$  es un grupo alquilo terciario especialmente terc-butilo.
- 20

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-diilo, naftaleno-2,3-diilo.

- Preferiblemente, en la fórmula (III) B es Oxígeno. Más aun, en dichas fórmulas, los grupos  $R^1$  son preferiblemente seleccionados de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  y grupos arilo o alquilarilo  $C_6$ - $C_{15}$ . Entre los grupos alquilo, son preferidos los grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$  lineales, tales como metilo, etilo y propilo, mientras que los grupos arilo o alquilarilo preferidos son grupos fenilo preferiblemente sustituidos por halógeno y/o grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$ .
- 25

- Posibilidades preferidas de combinación entre grupos X e Y de la fórmula (III) son aquellas en las cuales B es O, X es  $R^1$  e Y se selecciona del grupo que consiste en  $R^1$ ,  $-OR^1$  y  $-NR_2$  en los cuales  $R^1$  y R tienen los significados explicados anteriormente. En una realización preferida, tanto X como Y se seleccionan de  $R^1$  y en particular de grupos arilo o alquilarilo  $C_6$ - $C_{15}$ . Otra combinación preferida es en la que B es O, X es  $-OR^1$  e Y se selecciona de  $-NR_2$  y  $-OR^1$ . De acuerdo con una realización más preferida, B es O, X es un grupo  $-R^1$  seleccionado de grupos arilo o alquilarilo  $C_6$ - $C_{15}$  e Y es  $-OR^1$  en el cual  $R^1$  se selecciona del grupo alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ .
- 30

- En los grupos  $-NR_2$  los radicales R son preferiblemente seleccionados de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  y más preferiblemente de grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$  lineales tales como metilo, etilo y propilo.
- 35

Preferiblemente, la cantidad final de compuesto donador de electrones en el componente de catalizador sólido varía de 1 a 25% en peso preferiblemente en el rango de 3 a 20% en peso.

- Ejemplos de estructuras de fórmula (II) son los siguientes: benzoato de 2-(benzoiltio)-4-(terc-butil)-3,6-dimetilfenilo, benzoato de 2-(benzoiltio)-4-(terc-butil)-6-metilfenilo, 3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((3-clorobenzoil)tio)-3,6-dimetilfenilo, 3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((3-clorobenzoil)tio)-6-metilfenilo, benzoato de 4-(terc-butil)-2-((di-  
40 etilcarbamoil)tio)-3,6-dimetilfenilo, benzoato de 4-(terc-butil)-2-((diethylcarbamoil)tio)-6-metilfenilo, benzoato de 4-(terc-



((dietilcarbamoil)tio)naftalen-1-ilo, benzoato de 8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-ilo, benzoato de 8-(benzoiitio)naftalen-1-ilo, dibenzotioato de S,S'-naftaleno-1,8-diilo, benzotioato de S-(8-((dietilcarbamoil)oxi)naftalen-1-ilo), benzotioato de S-(8-((dietilcarbamoil)tio)naftalen-1-ilo), benzotioato de S-(8-((etoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo), benzotioato de S-(8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-ilo), dietilcarbamato de 8-((dietilcarbamoil)tio)naftalen-1-ilo, dietilcarbamato de 8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-ilo, carbonato de 8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-il etilo, dicarbonotioato de O,O'-dietil S,S'-naftaleno-1,8-diilo, bis(dietilcarbamoil)tio) de S,S'-naftaleno-1,8-diilo, dietilcarbamoil)tio) de S-(8-((etoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo), dietilcarbamoil)tio) de S-(8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-ilo), 3-clorobenzoato de 8-((3-clorobenzoil)tio)naftalen-1-ilo, 3-clorobenzoato de 8-((dietilcarbamoil)tio)naftalen-1-ilo, 3-clorobenzoato de 8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-ilo, bis(3-clorobenzoat) de S,S'-naftaleno-1,8-diilo, 3-clorobenzoato de S-(8-((dietilcarbamoil)oxi)naftalen-1-ilo), 3-clorobenzoato de S-(8-((dietilcarbamoil)tio)naftalen-1-ilo), 3-clorobenzoato de S-(8-((etoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo), 3-clorobenzoato de S-(8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-ilo), dietilcarbamato de 8-((dietilcarbamoil)tio)naftalen-1-ilo, dietilcarbamato de 8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-ilo, carbonato de 8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-il etilo, dicarbonotioato de O,O'-dietil S,S'-naftaleno-1,8-diilo, bis(dietilcarbamoil)tio) de S,S'-naftaleno-1,8-diilo, dietilcarbamoil)tio) de S-(8-((etoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo), dietilcarbamoil)tio) de S-(8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-ilo), 4-propilbenzoato de 8-((4-propilbenzoil)tio)naftalen-1-ilo, 4-propilbenzoato de 8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-il, bis(4-propilbenzoat) de S,S'-naftaleno-1,8-diilo, 4-propilbenzoato de S-(8-((dietilcarbamoil)oxi)naftalen-1-ilo), 4-propilbenzoato de S-(8-((dietilcarbamoil)tio)naftalen-1-ilo), 4-propilbenzoato de S-(8-((etoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo), 4-propilbenzoato de S-(8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-ilo), dietilcarbamato de 8-((dietilcarbamoil)tio)naftalen-1-ilo, dietilcarbamato de 8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-ilo, carbonato de 8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-il etilo, dicarbonotioato de O,O'-dietil S,S'-naftaleno-1,8-diilo, bis(dietilcarbamoil)tio) de S,S'-naftaleno-1,8-diilo, dietilcarbamoil)tio) de S-(8-((etoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo), dietilcarbamoil)tio) de S-(8-((etoxicarbonil)tio)naftalen-1-ilo), benzoato de 9-((dietilcarbamoil)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo, benzoato de 9-((etoxicarbonil)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo, benzoato de 9-((benzoiitio)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo, dibenzotioato de S,S'-((9H-fluoren-9,9-diil)bis(metileno)), benzotioato de S-(((9-((etoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo)), benzotioato de S-(((9-((etoxicarbonil)tio)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo)), benzotioato de S-(((9-((etoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo)), dietilcarbamoil)tio) de 9-(((9-((etoxicarbonil)tio)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo), dietilcarbamoil)tio) de 9-(((9-((etoxicarbonil)tio)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo), carbonato de 9-(((9-((etoxicarbonil)tio)metil)-9H-fluoren-9-il)metil etilo, dicarbonotioato de S,S'-((9H-fluoren-9,9-diil)bis(metileno)) O,O'-diitilo, bis(dietilcarbamoil)tio) de S,S'-((9H-fluoren-9,9-diil)bis(metileno)), dietilcarbamoil)tio) de S-(((9-((etoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo), dietilcarbamoil)tio) de S-(((9-((etoxicarbonil)tio)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo).

Tal como se explicó anteriormente, los componentes de catalizadores comprenden, además de los donadores de electrones anteriores, Ti, Mg y halógeno. En particular, los componentes de catalizadores comprenden un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y los compuestos donadores de electrones mencionados anteriormente apoyados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferiblemente  $\text{MgCl}_2$  en forma activa que, como bien se sabe gracias a la literatura de patentes, constituye un soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en la catálisis de Ziegler-Natta. Se sabe, gracias a estas patentes, que los dihaluros de magnesio en forma activa, usados como soporte o co-soporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas, se caracterizan por espectros de rayos X en los cuales la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo ve su intensidad disminuida y es sustituida por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia los ángulos inferiores, en comparación con los de la línea más intensa.

Los compuestos de titanio preferidos usados en el componente de catalizador de la presente invención son  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{TiCl}_3$ ; además, también pueden ser usados Ti-haloalcoholatos de fórmula  $\text{Ti}(\text{OR})_m\text{-X}_y$ , donde m es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y m-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

En una realización particular, la cantidad de átomos de Ti es más alta que 2,5%p. más preferiblemente más alta que 3,0% y especialmente en el rango de 3,0 a 8% con respecto al peso total de dicho componente de catalizador.

La preparación del componente de catalizador sólido puede ser llevada a cabo de acuerdo con varios métodos. Un método comprende la reacción entre alcoholatos o cloroalcoholatos de magnesio (en particular cloroalcoholatos preparados de acuerdo con el documento USP 4.220.554) y un exceso de  $\text{TiCl}_4$  en presencia de los compuestos donadores de electrones a una temperatura de aproximadamente 80 a 120°C.

De acuerdo con un método preferido, el componente de catalizador sólido puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula  $\text{Ti}(\text{OR})_m\text{-X}_y$ , donde m es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y m, preferiblemente  $\text{TiCl}_4$ , con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula  $\text{MgCl}_2\text{.pROH}$ , donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente de 2 a 3,5, y R es un radical hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono.

El aducto puede prepararse adecuadamente en forma esférica mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmisible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Entonces, la emulsión se inactiva rápidamente, lo que provoca la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con

este procedimiento se describen en USP 4.399.054 y USP 4.469.648. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con un compuesto de Ti o puede ser sometido previamente a una desalcoholización controlada térmicamente (80-130°C) con el fin de obtener un aducto en el que la cantidad de moles de alcohol sea en general inferior a 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede ser llevada a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholizado o como tal) en TiCl<sub>4</sub> frío (en general a 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con TiCl<sub>4</sub> puede llevarse a cabo una o más veces. El compuesto donador de electrones derivado de mercapto se agrega preferiblemente durante el tratamiento con TiCl<sub>4</sub>. La preparación de componentes de catalizadores en forma esférica se describe, por ejemplo, en las Solicitudes de Patente Europea EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 y WO98/44009.

Los componentes de catalizadores sólidos obtenidos de acuerdo con el método anterior muestran un área superficial (por método B.E.T.) en general entre 20 y 500 m<sup>2</sup>/g y preferiblemente entre 50 y 400 m<sup>2</sup>/g y una porosidad total (por método B.E.T.) mayor que 0,2 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente entre 0,2 y 0,6 cm<sup>3</sup>/g. La porosidad (método Hg) debido a los poros con un radio de hasta 10,000 Å en general oscila entre 0,3 y 1,5 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente entre 0,45 y 1 cm<sup>3</sup>/g.

El componente de catalizador sólido tiene un tamaño de partícula promedio en el rango de 5 a 120 µm y más preferiblemente de 10 a 100 µm.

En cualquiera de estos métodos de preparación los compuestos donadores de electrones deseados pueden agregarse como tales o, en una manera alternativa, pueden obtenerse *in situ* al usar un precursor apropiado capaz de ser transformado en el compuesto donador de electrones deseado por medio, por ejemplo, de reacciones químicas conocidas.

Independientemente del método de preparación usado, la cantidad final del compuesto donador de electrones de la fórmula (I) es tal que su relación molar con respecto a los átomos de Ti es de 0,01 a 2, preferiblemente de 0,05 a 1,2.

Los componentes de catalizadores sólidos de acuerdo con la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas al hacerlos reaccionar con compuestos de organoaluminio de acuerdo con métodos conocidos.

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

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

El compuesto de alquilo-Al (ii) se elige preferiblemente de entre los compuestos de trialquilaluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como AlEt<sub>2</sub>Cl y Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, posiblemente mezclados con los trialquilaluminios citados anteriormente.

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

Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es la de los compuestos de silicio de la fórmula (R<sub>7</sub>)<sub>a</sub>(R<sub>8</sub>)<sub>b</sub>Si(OR<sub>9</sub>)<sub>c</sub>, donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma (a+b+c) es 4; R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> son radicales con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos.

Particularmente preferidos son los compuestos de silicio en los cuales a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos y R<sub>9</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, en particular metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donador de C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano (donador de D), 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-dietilaminotietboxisilano. Más aun, también son preferidos los compuestos de silicio en los cuales a es 0, c es 3, R<sub>8</sub> es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos, y R<sub>9</sub> es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

El compuesto donador de electrones (iii) se usa en una cantidad tal que proporcione una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones (iii) de 0,1 a 500, preferiblemente de 1 a 300 y más preferiblemente de 3 a 100.

Por lo tanto, constituye una realización adicional de la presente divulgación un proceso para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en las cuales R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

- 5
- (i) el componente de catalizador sólido que comprende Mg, Ti y un compuesto donador de electrones de la fórmula (I) como se describió anteriormente;
  - (ii) un compuesto de alquilaluminio y
  - (iii) opcionalmente, un compuesto donador de electrones (donador externo).

10 El proceso de polimerización puede llevarse a cabo de acuerdo con técnicas conocidas, por ejemplo, una polimerización en suspensión usando como diluyente un disolvente de hidrocarburos inerte o polimerización a granel usando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como un medio de reacción. Más aun, es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa, trabajando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados de forma mecánica.

15 La polimerización se lleva a cabo en general a una temperatura de 20 a 120°C, preferiblemente de 40 a 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión de trabajo es en general de entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente de entre 1 y 4 MPa. En la polimerización a granel, la presión de trabajo es en general de entre 1 y 8 MPa, preferiblemente de entre 1,5 y 5 MPa.

Los siguientes ejemplos se proporcionan a los efectos de ilustrar la invención.

### Ejemplos

#### Caracterizaciones

20 Determinación de X.I.

25 Se colocaron 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo equipado con un enfriador y un condensador de reflujo y esto se mantuvo en nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó hasta 135°C y se mantuvo con agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar hasta 25°C con agitación continua y luego se filtró el polímero insoluble. A continuación, el filtrado se evaporó en una corriente de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales y luego, por diferencia, el X.I. %.

#### Determinación de donadores.

30 El contenido del donador de electrones se ha llevado a cabo a través de cromatografía gaseosa. El componente sólido se disolvió en agua ácida. La solución se extrajo con acetato etílico, se agregó un estándar interno y se analizó una fase orgánica en un cromatógrafo de gases para determinar la cantidad de donador presente en el compuesto catalizador de partida.

#### Velocidad de flujo en estado fundido (MFR)

La velocidad de flujo en estado fundido MIL del polímero se determinó de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg).

#### Ej. 1. Síntesis de benzoato de 2-(benzoiltio)-4-(terc-butil)-3,6-dimetilfenilo

35 Primer paso. Síntesis de 4-(terc-butil)-2-mercapto-3,6-dimetilfenol

40 La reacción se lleva a cabo en atmósfera de argón. El 4-terc-butil-2,5-dimetilfenol (20 g, 0,11 mol) se disuelve en 120 mL de tolueno que contiene 0,37 g de azufre. La solución de 4,9 mL (0,062 mol) de  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  en 50 mL de tolueno se agrega lentamente a través de un embudo de goteo con agitación eficiente continua a una tasa tal que la temperatura de reacción no excede los 30°C. Cuando se completa la solución se calienta a 75°C durante 1h y se deja enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se concentra al vacío bajo para obtener un volumen de residuo de aproximadamente 60 mL. La suspensión obtenida se agrega lentamente a una suspensión de 5,38 g (0,14 mol) de  $\text{LiAlH}_4$  en 180 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$ .

45 La mezcla de reacción se somete a reflujo durante 6h, se agita durante la noche y se trata cuidadosamente con 5% de HCl. La solución orgánica se separa, la capa acuosa se extrae varias veces con  $\text{Et}_2\text{O}$ . La fase orgánica combinada se seca sobre  $\text{MgSO}_4$ , se evapora y el residuo se cristaliza a partir de heptano. Rendimiento 5,76 g (49%).

#### Segundo paso. Síntesis de benzoato de 2-(benzoiltio)-4-(terc-butil)-3,6-dimetilfenilo

50 La solución de 4-(terc-butil)-2-mercapto-3,6-dimetilfenol (10 g, 0,048 mol) en tolueno (290 mL) se trata secuencialmente con cloruro de benzoilo (11,8 mL, 0,10 mol) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (20,0 mL) a 0°C. Después de 16 h de agitación a temperatura ambiente, se vierte en HCl acuoso y se diluye con tolueno (100 mL). La capa orgánica se lava

secuencialmente con agua, NaOH acuoso al 2%, agua, se seca sobre MgSO<sub>4</sub>, se evapora y el aceite obtenido se recristaliza a partir de 95% de EtOH (50 mL). Rendimiento 15,5 g (78%).

Ej. 2. Síntesis de carbonato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-6-metilfenil etilo

Primer paso. Síntesis de 4-(terc-butil)-2-mercapto-6-metilfenol

- 5 La reacción se lleva a cabo en atmósfera de argón. El 4-terc-butil-2-metilfenol (90 g, 0,5 mol) se disuelve en 250 mL de tolueno que contiene 0,5 g de azufre. La solución de 22 mL (0,55 mol) de S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en 100 mL de tolueno se agrega lentamente a través de un embudo de goteo con agitación eficiente continua a una tasa tal que la temperatura de reacción no excede los 30°C. Luego la solución se calienta a 75°C durante 1h y se deja enfriar a temperatura ambiente. El tolueno se retira al vacío bajo y el residuo se disuelve en 200 mL de Et<sub>2</sub>O. La suspensión obtenida se agrega lentamente a una suspensión de 24 g (0,63 mol) de LiAlH<sub>4</sub> en 600 mL de Et<sub>2</sub>O.

La mezcla de reacción se somete a reflujo durante 6h, se agita durante la noche y se trata cuidadosamente con 5% de HCl. La solución orgánica se separa y la capa acuosa se extrae varias veces con Et<sub>2</sub>O. La fase orgánica combinada se seca sobre MgSO<sub>4</sub>, se evapora y destila. Rendimiento 50,1 g (47%).

Segundo paso. Síntesis de carbonato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-6-metilfenil etilo

- 15 La solución de 4-(terc-butil)-2-mercapto-6-metilfenol (7,88 g, 0,0342 mol) en tolueno (150 mL) se trata secuencialmente con piridina (12 mL) y cloroformiato de etilo (7,19 mL, 0,0752 mol) con agitación y enfriamiento (0°C). Después de la agitación, a temperatura ambiente durante 16h la mezcla de reacción se trata con agua y se diluye con tolueno (100 mL). La capa orgánica se lava secuencialmente con HCl acuoso y agua, se seca sobre MgSO<sub>4</sub>, se evapora y se destila al vacío (165°C/0,5 mm Hg). Rendimiento 8,9 g (73%).

- 20 Ej. 3. Síntesis de carbonato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-3,6-dimetilfenil etilo

El procedimiento es el mismo que el que se usa en el Ej 2 excepto que se usa 4-(terc-butil)-2-mercapto-3,6-dimetilfenol en lugar de 4-(terc-butil)-2-mercapto-6-metilfenol. Después de la destilación el rendimiento es de 73%.

Ej. 4. Síntesis de única etapa de 3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)tio)-6-metilfenilo

- 25 La solución de 4-(terc-butil)-2-mercapto-6-metilfenol (9,82 g, 0,05 mol) en piridina (40 mL) se trata en 30 min con cloruro de dietilcarbamoilo (7,0 g, 0,05 mol) con agitación y enfriamiento (-30°C). Después de la agitación a temperatura ambiente durante 16h, la mezcla de reacción se trata con cloruro de 3-clorobenzoilo (9,1 g, 0,05 mol) también con agitación y enfriamiento (0°C). Después de la agitación a temperatura ambiente durante 16 h adicionales, la mezcla de reacción se vierte en una mezcla de agua-hielo que contiene 80 mL de HCl conc. Luego se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y la fase orgánica se lava secuencialmente con HCl acuoso, agua, solución de NaOH al 5%, agua y se seca sobre MgSO<sub>4</sub> y se concentra. El producto se purifica mediante cromatografía en columna en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutro con el uso de una mezcla de tolueno/hexano (1/2) como eluyente. Rendimiento 10,0g (46%).

- 30 Ej. 5. Síntesis de única etapa de 3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dimetilcarbamoil)tio)-6-metilfenilo

El procedimiento es el mismo que se usa en el Ej 4 excepto que se usa cloruro de dimetilcarbamoilo en lugar de cloruro de dietilcarbamoilo. Rendimiento 72%.

- 35 Ej. 6. Síntesis de única etapa de dimetilcarbamoato de S-(5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo)

El procedimiento es el mismo que se usa en el Ej 4 excepto que se usa cloroformiato en lugar de cloruro de 3-clorobenzoilo. Rendimiento 59%.

Ej. 7. Síntesis de única etapa de dietilcarbamoato de S-(5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo)

- 40 El procedimiento es el mismo que se usa en el Ej 6 excepto que se usa cloruro de dietilcarbamoilo en lugar de cloruro de dimetilcarbamoilo. Rendimiento 57%.

Ej. 8. Síntesis de única etapa de 3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-3,6-dimetilfenilo

- 45 La solución de 4-(terc-butil)-2-mercapto-6-metilfenol (9,0 g, 0,043 mol) y piridina (16 mL) en tolueno (160 mL) se trata en 3 h con una solución de cloroformiato de etilo (4,64 g, 0,043 mol) en tolueno (30 mL) con agitación y enfriamiento (0°C). Después de la agitación a temperatura ambiente durante 16h, la mezcla de reacción se trata con cloruro de 3-clorobenzoilo (7,53 g, 0,043 mol) también con agitación y enfriamiento (0°C). Después de 16 h de agitación a temperatura ambiente, se vierte en la agitación en HCl acuoso y se diluye con tolueno (100 mL). La capa orgánica se lava secuencialmente con agua, NaOH acuoso al 2%, agua, se seca sobre MgSO<sub>4</sub>, se evapora y el aceite obtenido se recristaliza a partir de éter de petróleo. Rendimiento 11,6 g (64%).



Ej. 9. Síntesis de única etapa de benzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-3,6-dimetilfenilo

El procedimiento es el mismo que se usa en el Ej 8 excepto que se usa cloruro de benzoilo en lugar de cloruro de 3-clorobenzoilo. El rendimiento después de la cristalización a partir de heptano es del 54%.

Ej. 10. Síntesis de única etapa de 4-metilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-3,6-dimetilfenilo

- 5 El procedimiento es el mismo que se usa en el Ej 8 excepto que se usa cloruro de 4-metilbenzoilo en lugar de cloruro de 3-clorobenzoilo. El rendimiento después de la cristalización a partir de éter de petróleo es del 56%.

Ej. 11. Síntesis de única etapa de 3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-6-metilfenilo

- 10 El procedimiento es el mismo que el que se usa en el Ej 8 excepto que se usa 4-(terc-butil)-2-mercapto-6-metilfenol en lugar de 4-(terc-butil)-2-mercapto-3,6-dimetilfenol. El rendimiento después de la cristalización a partir de éter de petróleo es del 46%.

Ej. 12. Síntesis de única etapa de benzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-6-metilfenilo

El procedimiento es el mismo que el que se usa en el Ej 9 excepto que se usa 4-(terc-butil)-2-mercapto-6-metilfenol en lugar de 4-(terc-butil)-2-mercapto-3,6-dimetilfenol. El rendimiento después de la cristalización a partir de la mezcla de éter de petróleo/CHCl<sub>3</sub> (aproximadamente 1/1) es del 34%.

- 15 Ej. 13. Síntesis de única etapa de 4-metilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-6-metilfenilo

El procedimiento es el mismo que el que se usa en el Ej 10 excepto que se usa 4-(terc-butil)-2-mercapto-6-metilfenol en lugar de 4-(terc-butil)-2-mercapto-3,6-dimetilfenol. El rendimiento después de la cristalización a partir de éter de petróleo es del 38%.

Ej. 14. Síntesis de única etapa de furano-2-carboxilato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-3,6-dimetilfenilo

- 20 El procedimiento es el mismo que se usa en el Ej 11 excepto que se usa cloruro de 2-furoilo en lugar de cloruro de 3-clorobenzoilo. El rendimiento después de la cristalización a partir de éter de petróleo y EtOH es del 56%.

Ej. 15. Síntesis de única etapa de dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-6-metilfenilo

- 25 Una solución de 4-(terc-butil)-2-mercapto-6-metilfenol (18,83g, 0,096 mol) y piridina (27 mL) en tolueno (350 mL) se trata en 4 h con una solución de cloroformiato de etilo (9,15 mL, 0,097 mol) en tolueno (50 mL) con agitación y enfriamiento (0°C). Después de la agitación a temperatura ambiente durante 16 h, la mezcla se trató con cloruro de dietilcarbamoilo (20 mL, 0,158 mol) y Et<sub>3</sub>N (20 mL) también con agitación y enfriamiento (0°C). Después de 48 h de agitación a temperatura ambiente, se aplacó con HCl acuoso y se diluyó con tolueno (100 mL). La capa orgánica se lavó con agua, se secó sobre MgSO<sub>4</sub>, se evaporó y el residuo obtenido se destiló al vacío (180-182°C / 0,3 mmHg). Rendimiento 8,4 g (24%).

- 30 Ej. 16. Síntesis de dimetilcarbamato de S-(5-(ciclohexil-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo)

Primer paso: Síntesis de 4-ciclohexil-2-mercapto-6-metilfenol

- 35 Una solución de S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL, 0,25 mol) en tolueno (250 mL) se trató con una solución de 4-ciclohexil-2-metilfenol (47,6 g, 0,25 mol) en tolueno (250 mL) con agitación. Después de la adición la solución se agitó durante 2 h adicionales. El disolvente se evaporó al vacío, el residuo se disolvió en 95% de EtOH (400 mL), luego se agregó polvo de zinc (50 g, 0,79 mol) seguido por HCl concentrado agregado por goteo (190 mL) a 0°C y agitación. Después de la adición la mezcla se agitó durante 2 h adicionales. La mezcla de reacción se vertió en agua (900 mL) y se extrajo varias veces con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La fase orgánica combinada se secó sobre MgSO<sub>4</sub>, se evaporó y el residuo se destiló al vacío (133-136°C / 0,5 mmHg). Rendimiento 26,7g (48%).

Segundo paso. Síntesis de dimetilcarbamato de S-(5-(ciclohexil-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo)

- 40 Una solución de 4-ciclohexil-2-mercapto-6-metilfenol (16,68, 0,075 mol) y piridina (19 mL) en tolueno (180 mL) se trató en 30 min con cloruro de dimetilcarbamoilo (8,47 g, 0,082 mol) con agitación y enfriamiento (0°C). Después de la agitación a temperatura ambiente durante 16h, la mezcla de reacción se trató con cloroformiato de etilo (9,77 mL, 0,09 mol) también con agitación y enfriamiento (0°C). Después de la agitación a temperatura ambiente durante 16 h adicionales, la mezcla de reacción se vertió en una mezcla de agua-hielo que contenía 30 mL de HCl conc. Luego, esto se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la fase orgánica se lavó secuencialmente con HCl acuoso y agua, se secó sobre MgSO<sub>4</sub>, se evaporó y el residuo se destiló al vacío (212-215°C / 0,4 mmHg). Rendimiento 11,4g (42%).
- 45

Ej. 17. Síntesis de dibenzotioato de *sin* S,S'-pentano-2,4-diiloPrimer paso: Síntesis de bis(4-metilbencenosulfonato) de *sin*-pentano-2,4-diilo

5 Un recipiente de reacción de 250 mL se carga con *sin* 2,4-pentanodiol (10 g, 95,1 mmol) y piridina (70 g). La mezcla se enfría hasta -10°C y se agrega lentamente cloruro de p-toluenosulfonilo (40,3 g, 2,2 eq). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 15 h. Se agrega etil acetato (100 mL) a la mezcla de reacción y la capa orgánica resultante se lava con una solución de NH<sub>4</sub>Cl acuosa saturada y una solución de NaCl acuosa saturada, luego se seca sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtró y se concentra en un evaporador rotativo, lo que resultó en el producto bruto como un sólido amarillo fuerte.

Segundo paso: Síntesis de dibenzotioato de *sin* S,S'-pentano-2,4-diilo.

10 Un recipiente de reacción de 100 mL se carga con bis(4-metilbencenosulfonato) de *sin* pentano-2,4-diilo (5,6 g, 13,4 mmol), S-ácido bencenocarbotioico (4,13 g, 2 eq), NaHCO<sub>3</sub> (2,28 g, 2 eq) y DMF (25 mL). La mezcla se deja agitar a 80°C durante 2 h. La solución roja se diluye con acetato de etilo (50 mL) y la solución resultante se lava con una solución de NaHCO<sub>3</sub> acuosa saturada y una solución de NaCl acuosa saturada. La capa orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtra y se concentra en un evaporador rotativo, lo que resultó en el producto bruto como un aceite rojo. Se purifica por medio de cromatografía (SiO<sub>2</sub>) - ciclohexano/acetato de etilo: 40/1. Rendimiento: 2 g (43,3%).

## Ej. 18. Síntesis de bis(4-propilbenzotioato) de S,S'-pentano-2,4-diilo

Primer paso: Síntesis de dietanotioato de S,S'-pentano-2,4-diilo

20 Un recipiente de reacción de 250 mL se carga con bis(4-metilbencenosulfonato) de pentano-2,4-diilo (19 g, 45,6 mmol) tioacetato de potasio (15,78 g, 3 eq) y DMF (70 mL). La mezcla se deja agitar a temperatura ambiente durante 12 h. La solución roja se diluye con acetato de etilo (200 mL) y la solución resultante se lava con una solución de NaHCO<sub>3</sub> acuosa saturada y una solución de NaCl acuosa saturada. La fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtra y se concentra en un evaporador rotativo, lo que resultó en el producto bruto como un aceite rojo. Se purifica por medio de destilación. Rendimiento: 8,1 g (80%) - aceite amarillo.

Segundo paso: Síntesis de bis(4-propilbenzotioato) de S,S'-pentano-2,4-diilo

25 Un recipiente de reacción de 100 mL se carga con dietanotioato de S,S'-pentano-2,4-diilo (5 g, 22,5 mmol) y metanol (50 mL). Luego se agrega lentamente metóxido de sodio (2,57 g, 2,1 eq) a temperatura ambiente. La mezcla se deja agitar durante 2 h. Se retira el metanol mediante destilación y el aceite naranja resultante se diluye con piridina (50 mL). Se enfría hasta 0°C y se agrega lentamente cloruro de 4-n-propil-benzoilo (11,08 g, 2,7 eq) y se agita durante 12 h. Se retira la piridina mediante destilación y el aceite resultante se diluye con acetato de etilo (100 mL). La solución resultante se lava con una solución de NaHCO<sub>3</sub> acuosa saturada y una solución de NaCl acuosa saturada. La fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtra y se concentra en un evaporador rotativo que resultó en el producto bruto como un aceite amarillo. Se purifica por medio de cromatografía (SiO<sub>2</sub>) - ciclohexano/acetato de etilo: 60/1. Rendimiento: 4,4 g (45,6%).

35 Procedimiento para la preparación del componente de catalizador sólido usando los donadores de los ejemplos 1-17.

40 250 mL de TiCl<sub>4</sub> se introdujeron a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 mL, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después de enfriar hasta 0°C, mientras se agitaba, se agregó secuencialmente en el matraz donador interno y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente). Se cargó una cantidad de donador interno tal que la relación molar de Mg/donador fue de 6. La temperatura se aumentó hasta 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Después se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100°C. Luego de eliminar el sobrenadante, se agregó TiCl<sub>4</sub> nuevo adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón.

45 El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 mL) en un gradiente de temperatura descendente hasta 60°C y una vez (100 mL) a temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

## Procedimiento para la preparación del componente de catalizador sólido usando el donador del ejemplo 18.

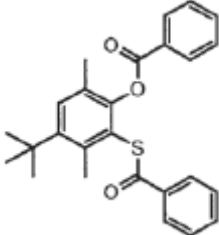
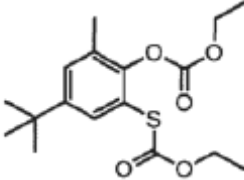
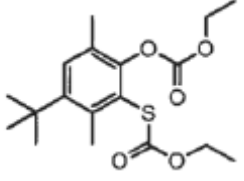
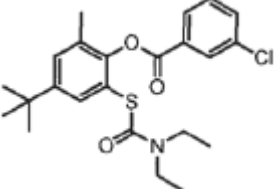
50 250 mL de TiCl<sub>4</sub> se introdujeron a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 mL, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después de enfriar hasta 0°C, mientras se agitaba, se agregó secuencialmente en el matraz benzoato de etilo y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente). Se cargó una cantidad de benzoato de etilo tal que la relación molar de Mg/EB fue de 4. La temperatura se aumentó hasta 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Después se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100°C. Después de que se retiró el sobrenadante, se agregó TiCl<sub>4</sub> fresco adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente después de la adición del donador interno con una relación Mg/donador de 6. La mezcla se calentó entonces a 120°C y se mantuvo

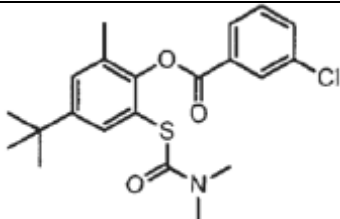
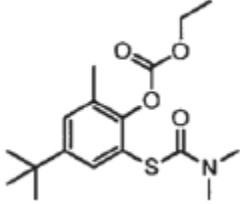
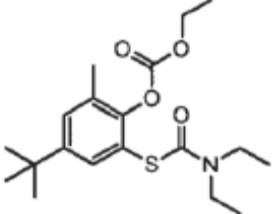
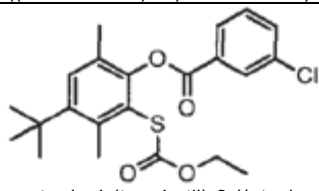
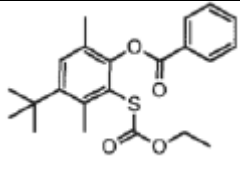
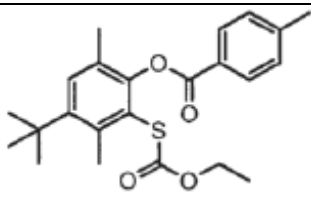
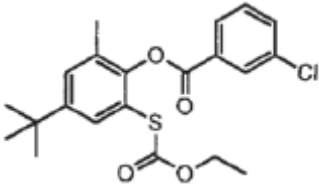
a esta temperatura durante 1 hora. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. Este último tratamiento en caliente a 120°C durante 1 hora se repitió una vez adicional. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 mL) en un gradiente de temperatura descendente hasta 60°C y una vez (100 mL) a temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

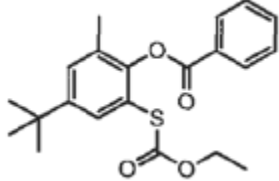
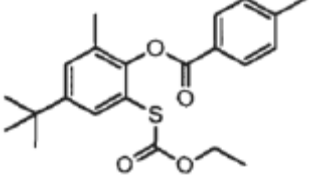
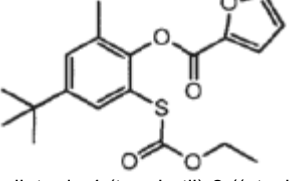
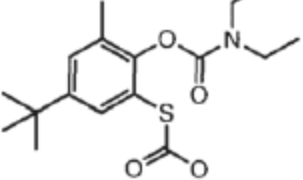
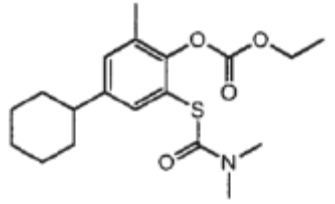
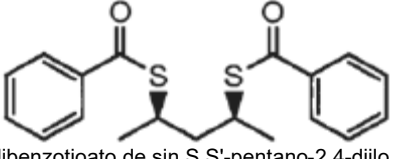
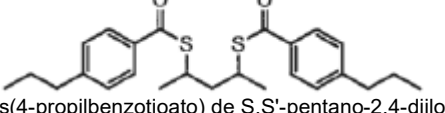
Procedimiento general para la polimerización de propileno

Un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, manómetro, termómetro, sistema de alimentación de catalizadores, líneas de alimentación de monómeros y camisa termostática, se purgó con una corriente de nitrógeno a 70°C durante una hora. Luego, a 30°C, en una corriente de propileno, se cargaron secuencialmente 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt<sub>3</sub>, 0,076 g de dicitlopentildimetoxisilano (donador de D) y 0,006 ÷ 0,010 g de componente de catalizador sólido. El autoclave se cerró; posteriormente se agregaron 2,0 NI de hidrógeno. Luego, con agitación, se introdujeron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó hasta 70°C en cinco minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante dos horas. Al finalizar la polimerización, se eliminó el propileno sin reaccionar; el polímero se recuperó y se secó a 70°C al vacío durante tres horas. A continuación, el polímero se pesó y se fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de la fracción de xileno insoluble (X.I.).

Tabla 1. Composición y rendimiento de los catalizadores ejemplificados

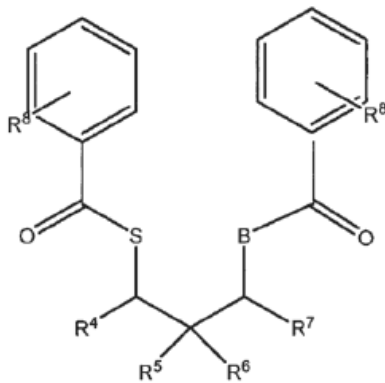
Ej.	Composición catalizadora		Polimerización				
	Donador interno		Ti	DE	Rendimiento	XI	MIL
	Estructura / Nombre	%p	%p		kg/g	%p	g/10'
1		11,6	4,3	D	62	98,6	1,8
2		18,3	3,4	D	37	97,5	2,9
3		18,1	3,5	D	41	98,2	3,6
				Sin DE	80	94,3	4,7
4		n.d.	4,5	D	80	97,3	n.d.

5	 <p>3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dimetilcarbamoil)tio)-6-metilfenilo</p>	15,0	4,0	D	81	96,4	2,1
6	 <p>dimetilcarbamoato de S-(5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo)</p>	15,9	4,2	D	71	97,8	2,3
7	 <p>dimetilcarbamoato de S-(5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo)</p>	15,9	4,2	D	71	97,8	2,3
8	 <p>3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-3,6-dimetilfenilo</p>	n.d.	3,6	D	42	98,6	n.d.
9	 <p>benzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-3,6-dimetilfenilo</p>	14,7	4,0	D	70	98,9	2,2
10	 <p>4-metilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-3,6-dimetilfenilo</p>	n.d.	4,1	D	88	98,6	1,0
11	 <p>3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-6-metilfenilo</p>	14,3	3,8	D	57	98,8	1,9

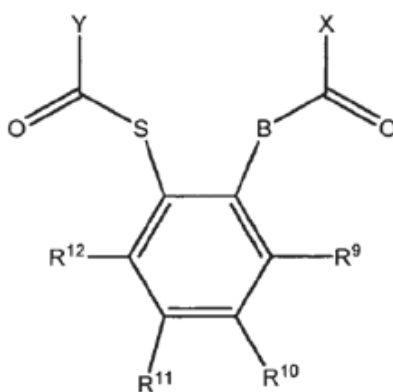
12	 <p>benzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-6-metilfenilo</p>	16,4	4,4	D	66	98,1	2,6
13	 <p>4-metilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-6-metilfenilo</p>	10,6	3,5	D	76	98,3	1,5
14	 <p>furan-2-carboxilato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-3,6-dimetilfenilo</p>	n.d.	3,7	D	55	97,8	3,0
15	 <p>dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-6-metilfenilo</p>	n.d.	5,0	D	71	97,2	5,7
16	 <p>dimetilcarbamatoato de S-(5-ciclohexil-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo)</p>	10,7	4,3	D	63	97,6	2,7
17	 <p>dibenzotioato de sin S,S'-pentano-2,4-diilo</p>	n.d.	3,7	D	28	97,4	2,1
18	 <p>bis(4-propilbenzotioato) de S,S'-pentano-2,4-diilo</p>	n.d.	4,0	D	73	97,1	1,7
<p>DE: Donador externo. D: dicitopentildimetoxisilano</p>							

## REIVINDICACIONES

1. Un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti y al menos un compuesto donador de electrones de la fórmula (II) o (III)



(II)



(III)

5

en las cuales:

-B es azufre u oxígeno;

-S es azufre;

10

-los grupos  $R^4$ - $R^7$ , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$ , que opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, y  $R^8$ , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$  que pueden unirse opcionalmente para formar un ciclo y n es un número entero de 0 a 5;

15

- X e Y se seleccionan de  $R^1$  y  $-OR^1$  y  $-NR_2$ , en donde  $R^1$  se selecciona de grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$ , opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, que pueden fusionarse juntos para formar uno o más ciclos y R es hidrógeno o  $R^1$ ; y  $R^9$

$-R^{12}$ , independientemente, se seleccionan de hidrógeno, halógenos o grupos hidrocarburo  $C_1$ - $C_{15}$  opcionalmente sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si.

2. El componente de catalizador sólido de la reivindicación 1, en el cual en el donador de electrones de la fórmula (III) al menos uno de  $R^9$ - $R^{12}$  es diferente de hidrógeno.

20

3. El componente de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual en el donador de electrones de la fórmula (III) los grupos  $R^9$ ,  $R^{11}$  y/o  $R^{12}$  son grupos alquilo  $C_1$ - $C_5$ .

4. El componente de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual  $R^9$  y/o  $R^{12}$  son principalmente grupos alquilo y  $R^{11}$  es un grupo alquilo terciario.
5. El componente de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el cual en el donador de electrones de la fórmula (III) B es oxígeno.
- 5 6. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual X e Y son grupos  $R^1$  seleccionados de grupos arilo o alquilarilo  $C_6-C_{15}$ .
7. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual en el donador de electrones de la fórmula (III), B es O, X es  $-R^1$  e Y se selecciona del grupo que consiste en  $-OR^1$  y  $-NR_2$ .
- 10 8. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual X es un grupo  $-R^1$  seleccionado de grupos arilo o alquilarilo  $C_6-C_{15}$  e Y es un grupo  $-OR^1$  en el cual  $R^1$  se selecciona de grupos alquilo  $C_1-C_{10}$ .
9. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual B es O, X es  $-OR^1$  e Y es  $-OR^1$  o  $-NR_2$ .
10. El componente de catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual en los grupos  $-NR_2$  los radicales R se seleccionan de grupos alquilo  $C_1-C_{10}$ .
11. Un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto de la reacción entre:
- 15 - el componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes y
- un compuesto de alquilaluminio y opcionalmente,
- un compuesto donador de electrones externo.
12. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas  $CH_2=CHR'$ , en donde R' es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende el catalizador de la reivindicación 11.
- 20