

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 055**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2013 PCT/EP2013/060289**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174759**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2013 E 13723169 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2852623**

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

30 Prioridad:

23.05.2012 EP 12169055
23.05.2012 US 201261650827 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MIGNOGNA, ALESSANDRO;
GUIDOTTI, SIMONA;
MORINI, GIAMPIERO y
PATER, JOACHIM T. M.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 649 055 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.

La presente invención 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 están soportados átomos de Ti y al menos un donante de electrones seleccionado de una clase específica de compuestos. La presente invención 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.

Los componentes de los catalizadores del tipo Ziegler-Natta para la polimerización estereoespecífica de olefinas son ampliamente conocidos en la técnica. Los catalizadores más recientemente desarrollados para la polimerización de propileno comprenden un componente de catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el cual están soportados un compuesto de titanio y un compuesto donante de electrones interno, usado en combinación con un compuesto de Al-alquilo y a menudo con un donante externo que se necesita con el fin de obtener una isotacticidad más alta. Una de las clases preferidas de donantes internos está constituida por los ésteres de ácido ftálico, siendo el diisobutilftalato el más usado. Los ftalatos se usan como donantes internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donante externo. Este sistema catalizador es capaz de proporcionar buenos rendimientos en términos de actividad y polímeros de propileno con alta isotacticidad e insolubilidad en xileno dotados con una distribución de peso molecular intermedia.

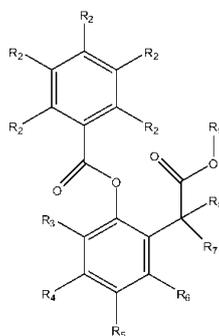
Sin embargo, se ha encontrado recientemente que el uso de algunos ftalatos acarrea posibles problemas de toxicidad y, por lo tanto, las actividades de investigación se han dedicado a encontrar clases alternativas de donantes capaces de reemplazar los ftalatos en términos de rendimientos y calidad del producto.

El documento US7.351.778 divulga ésteres que pertenecen a la fórmula $R'-CO-O-A-CO-OR_1$ en la cual R' y R_1 , que pueden ser idénticos o diferentes, pueden ser hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene 1 a 20 átomos de carbono y A es un enlace único o grupo enlazante bivalente con una longitud de cadena entre dos radicales libres de 1-10 átomos, en donde dicho grupo enlazante bivalente se selecciona del grupo que consiste en radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, y puede tener sustituyentes lineales o ramificados C_1-C_{20} ; uno o más átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno en el grupo enlazante bivalente antemencionado y los sustituyentes pueden ser reemplazados por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y halógeno, y dos o más de dichos sustituyentes en el grupo enlazante pueden estar unidos para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.

Se dice que las estructuras preferidas son aquellas en las que el grupo enlazante bivalente A es un grupo hidrocarbilo saturado C_1-C_6 opcionalmente sustituido por alquilo C_1-C_4 . Sin embargo, las únicas estructuras evaluadas son los ésteres de β -benzoiloxi en los cuales el grupo enlazante bivalente A está compuesto por 2 átomos de carbono. El nivel de rendimientos indicados en la referencia de patente es difuso. Sin embargo, puede comprenderse que, en promedio, el nivel de equilibrio entre estereoespecificidad/actividad debe mejorarse, en particular en cuanto al nivel de actividad.

En base a este hecho, ha sido sumamente sorprendente descubrir que una subclase específica de ésteres de γ -benzoiloxi mostró resultados mejorados en cuanto al equilibrio entre actividad/estereoespecificidad con respecto a los ésteres de β -benzoiloxi de la técnica anterior.

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



(I)

En la que los grupos R_2 - R_8 , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de hidrógeno, halógeno y grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} que pueden estar unidos para formar uno o más ciclos saturados o insaturados y pueden contener opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, O, P, S, N y Si y los grupos R_9 se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} que opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, O, P, S, N y Si.

- 5 Para todas las estructuras descritas en la presente solicitud, los grupos R_9 preferidos se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1 - C_{10} , más preferiblemente de grupos alquilo C_1 - C_{10} y especialmente de grupos alquilo C_1 - C_4 lineales.

El etilo es un grupo R_9 especialmente preferido.

- 10 Más aun, es también de aplicación general la realización preferida en el cual al menos uno de R_2 es diferente de hidrógeno y preferiblemente se selecciona de grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} o halógeno. En una realización más preferida, solamente uno de los grupos R_2 es diferente de hidrógeno. Entre los grupos hidrocarburo, los sustituyentes preferidos son grupos alquilo C_1 - C_{10} , grupos arilo C_6 - C_{14} , grupos cicloalquilo C_3 - C_{15} y grupos arilalquilo o alquilarilo C_7 - C_{15} . Más preferiblemente, pueden ser grupos alquilo C_1 - C_{10} e incluso más preferiblemente grupos alquilo C_1 - C_5 lineales. Los sustituyentes de hidrocarburo se ubican preferiblemente en la posición 4.

- 15 Los alógenos son también sustituyentes preferidos como grupos R_2 y, entre ellos, Cl, Br y F son los halógenos preferidos, siendo Cl el más preferido. Las posiciones preferidas son meta y/o para con respecto al átomo de carbono del anillo de fenilo unido al grupo carboxílico de fórmula (I). Asimismo, otras posiciones además de meta y/o para podrían sustituirse por halógenos y/o grupos hidrocarburo.

- 20 Preferiblemente, en el donante de electrones de fórmula (I), al menos uno de los grupos R_3 - R_6 es diferente de hidrógeno. Más preferiblemente, al menos uno de dichos grupos R_3 - R_6 se selecciona de grupos alquilo C_1 - C_5 , tales como metilo, etilo, isopropilo, isobutilo y terc-butilo, terc-amilo y 2-metil-2-pentenilo. En una realización particularmente preferida, al menos dos de grupos R_3 - R_6 se seleccionan de grupos alquilo C_1 - C_5 , tal como metilo, etilo, isopropilo, isobutilo y terc-butilo. Preferiblemente, los grupos R_3 y R_5 son diferentes de hidrógeno y se seleccionan de grupos alquilo C_1 - C_5 . Aun más preferiblemente, R_3 es un grupo alquilo C_1 - C_5 lineal, tal como metilo, y R_5 es un grupo alquilo ramificado tal como terc-butilo.

- 25 R_7 y R_8 preferiblemente e independientemente se seleccionan de hidrógeno y grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} . Preferiblemente, se seleccionan de hidrógeno y grupos hidrocarburo C_1 - C_{10} y más preferiblemente de hidrógeno y grupos alquilo C_1 - C_8 lineales o ramificados. Entre ellos, son particularmente preferidos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo y t-butilo.

Preferiblemente, solamente uno de R_7 y R_8 es diferente de hidrógeno.

- 30 Ejemplos no taxativos de estructuras de acuerdo con las fórmulas I son los siguientes:

- | | | | | |
|----|--------------------|---|-------------------|----|
| | 3-clorobenzoato de | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxo-3-fenilpropan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-butilbenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxo-3-fenilpropan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-etilbenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxo-3-fenilpropan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-metilbenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxo-3-fenilpropan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-propilbenzoato | de |
| 35 | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxo-3-fenilpropan-2-il)-6-metilfenilo, | benzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxo-3-fenilpropan-2-il)-6-metilfenilo, | 3-clorobenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-butilbenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-etilbenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-metilbenzoato | de |
| 40 | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-propil-benzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metilfenilo, | benzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metilfenilo, | 3-clorobenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxo-propan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-butilbenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxopropan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-etilbenzoato | de |
| 45 | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxopropan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-metilbenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxopropan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-propilbenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxopropan-2-il)-6-metilfenilo, | benzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-1-oxopropan-2-il)-6-metilfenilo, | 3-clorobenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-3,3-dimetil-1-oxobutan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-butilbenzoato | de |
| 50 | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-3,3-dimetil-1-oxobutan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-etilbenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-3,3-dimetil-1-oxobutan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-metil-benzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-3,3-dimetil-1-oxobutan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-propilbenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-3,3-dimetil-1-oxobutan-2-il)-6-metilfenilo, | benzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-3,3-dimetil-1-oxobutan-2-il)-6-metilfenilo, | 3-clorobenzoato | de |
| 55 | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-3-metil-1-oxobu-tan-2-il)-6-metilfenilo, | 4-butilbenzoato | de |
| | | 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-3-metil-1-oxobutan-2-il)-6-metilfenilo, | | |

	2,4-di-terc-butilo-6-(1-etoxi-4-metil-1-oxo-pentan-2-il)fenilo,	benzoato	de
	2,4-di-terc-butilo-6-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-2-il)fenilo,	3-clorobenzoato	de
	2,4-di-terc-butilo-6-(2-etoxi-2-oxoetil)fenilo,	4-butilbenzoato	de
	4-propilbenzoato de 2,4-di-terc-butilo-6-(2-etoxi-2-oxoetil)fenilo,	benzoato	de
5	2,4-di-terc-butilo-6-(2-etoxi-2-oxoetil)fenilo,	3-clorobenzoato de 2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	4-propilbenzoato
	4-butilbenzoato de 2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	benzoato	de
	2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	3-clorobenzoato	de
	2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	4-butilbenzoato	de
10	2-(1-etoxi-3-metil-1-oxobutan-2-il)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	4-propilbenzoato	de
	2-(1-etoxi-3-metil-1-oxobutan-2-il)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	benzoato	de
	2-(1-etoxi-3-metil-1-oxobutan-2-il)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	3-clorobenzoato	de
	2-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-2-il)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	4-butilbenzoato	de
15	2-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-2-il)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	4-propilbenzoato	de,
	2-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-2-il)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	benzoato	de
	2-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-2-il)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	3-clorobenzoato	de
	2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	4-butilbenzoato de 2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	benzoato
	4-propilbenzoato de 2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	benzoato	de
	2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metil-4-(terc-pentil)fenilo,	3-clorobenzoato	de
20	2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	4-butilbenzoato	de
	2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metil-4-(2-metilpen-tan-2-il)fenilo,	4-propilbenzoato	de
	2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	benzoato	de
	2-(1-etoxi-1-oxohexan-2-il)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	3-clorobenzoato	de
25	2-(1-etoxi-3-metil-1-oxobutan-2-il)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	4-butilbenzoato	de
	2-(1-etoxi-3-metil-1-oxobutan-2-il)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	4-propilbenzoato	de
	2-(1-etoxi-3-metil-1-oxobutan-2-il)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	benzoato	de
	2-(1-etoxi-3-metil-1-oxobutan-2-il)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	3-clorobenzoato	de
	2-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-2-il)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	4-butilbenzoato	de
30	2-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-2-il)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	4-propilbenzoato	de
	2-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-2-il)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	benzoato	de
	2-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-2-il)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	3-clorobenzoato	de
	2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	4-butilbenzoato	de
	2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	4-propilbenzoato	de
	2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	benzoato	de
35	2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metil-4-(2-metilpentan-2-il)fenilo,	7-((3-clorobenzoil)oxi)-2,3-dihidro-1H-indeno-1-carboxilato	de
	etilo,	7-((4-butilbenzoil)oxi)-2,3-dihidro-1H-indeno-1-carboxilato	de
	7-((4-propilben-zoil)oxi)-2,3-dihidro-1H-indeno-1-carboxilato	de	etilo,
	7-(benzoiloxi)-2,3-dihidro-1H-indeno-1-carboxilato	de	etilo,
40	8-((3-clorobenzoil)oxi)-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-1-carboxilato	de etilo,	8-((3-clorobenzoil)oxi)-1-naftoato
	de etilo,	8-((4-butilbenzoil)oxi)-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-1-carboxilato	de etilo,
	8-((4-butilbenzoil)oxi)-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-1-carboxilato	de etilo,	8-((4-butilbenzoil)oxi)-1-naftoatode
	de etilo,	8-((4-propilbenzoil)oxi)-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-1-carboxilato	de etilo,
	8-((4-propilbenzoil)oxi)-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-1-carboxilato	de etilo,	8-(benzoiloxi)-1-naftoato
	de etilo,	8-(benzoiloxi)-1-naftoato	de etilo,
	3-clorobenzoato de	2-(2-etoxi-2-oxoetil)-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-1-ilo,	4-butilbenzoato
45	2-(2-etoxi-2-oxoetil)-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-1-ilo,	4-propilbenzoato	de
	2-(2-etoxi-2-oxoetil)-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-1-ilo,	benzoato de 2-(2-etoxi-2-oxoetil)-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-1-ilo,	3-clorobenzoato
	de 2-(2-etoxi-2-oxoetil)naftalen-1-ilo,	4-butilbenzoato de 2-(2-etoxi-2-oxoetil)naftalen-1-ilo,	4-propilbenzoato
	de 2-(2-etoxi-2-oxoetil)naftalen-1-ilo,	benzoato de 2-(2-etoxi-2-oxoetil)naftalen-1-ilo,	3-clorobenzoato
	de 5-(2-etoxi-2-oxoetil)-2,3-dihidro-1H-inden-4-ilo,	4-butilbenzoato de 5-(2-etoxi-2-oxoetil)-2,3-dihidro-1H-inden-4-ilo,	4-propilbenzoato
	de 5-(2-etoxi-2-oxoetil)-2,3-dihidro-1H-inden-4-ilo,	benzoato	de
50	5-(2-etoxi-2-oxoetil)-2,3-dihidro-1H-inden-4-ilo,	3-clorobenzoato	de
	3-(2-etoxi-2-oxoetil)-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-ilo,	4-butilbenzoato	de
	3-(2-etoxi-2-oxoetil)-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-ilo,	4-propilbenzoato	de
	3-(2-etoxi-2-oxoetil)-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-ilo,	benzoato de 3-(2-etoxi-2-oxoetil)-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-ilo,	3-clorobenzoato
	de 3-(2-etoxi-2-oxoetil)naftalen-2-ilo,	4-butilbenzoato de 3-(2-etoxi-2-oxoetil)naftalen-2-ilo,	4-propilbenzoato
55	4-propilbenzoato de 3-(2-etoxi-2-oxoetil)naftalen-2-ilo,	benzoato de 3-(2-etoxi-2-oxoetil)naftalen-2-ilo,	3-clorobenzoato
	de 6-(2-etoxi-2-oxoetil)-2,3-dihidro-1H-inden-5-ilo,	4-butilbenzoato de 6-(2-etoxi-2-oxoetil)-2,3-dihidro-1H-inden-5-ilo,	4-propilbenzoato
	de 6-(2-etoxi-2-oxoetil)-2,3-dihidro-1H-inden-5-ilo,	benzoato	de
	6-(2-etoxi-2-oxoetil)-2,3-dihidro-1H-inden-5-ilo,	3-clorobenzoato	de
	1-(2-etoxi-2-oxoetil)-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-ilo,	4-butilbenzoato	de
60	1-(2-etoxi-2-oxoetil)-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-ilo,	4-propilbenzoato	de
	1-(2-etoxi-2-oxoetil)-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-ilo,	benzoato de 1-(2-etoxi-2-oxoetil)-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-ilo,	3-clorobenzoato
	de 1-(2-etoxi-2-oxoetil)naftalen-2-ilo,	4-butilbenzoato de 1-(2-etoxi-2-oxoetil)naftalen-2-ilo,	

5 4-propilbenzoato de 1-(2-etoxi-2-oxoetil)naftalen-2-ilo, benzoato de 1-(2-etoxi-2-oxoetil)naftalen-2-ilo, 3-clorobenzoato de 4-(2-etoxi-2-oxoetil)-2,3-dihidro-1H-inden-5-ilo, 4-butilbenzoato de 4-(2-etoxi-2-oxoetil)-2,3-dihidro-1H-inden-5-ilo, 4-propilbenzoato de 4-(2-etoxi-2-oxoetil)-2,3-dihidro-1H-inden-5-ilo, benzoato de 4-(2-etoxi-2-oxoetil)-2,3-dihidro-1H-inden-5-ilo, 4-propilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-2-metil-1-oxopropan-2-il)-6-metilfenilo.

10 Como se explicó anteriormente, los componentes de catalizadores de la invención comprenden, además del donante de electrones anterior, 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 donantes de electrones mencionados anteriormente soportados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferiblemente $MgCl_2$ en forma activa, que es ampliamente conocido en la literatura de patentes como un soporte para 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 a partir de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o cosoporte 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 disminuye en intensidad y es reemplazada por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia ángulos más bajos con relación al de la línea más intensa.

15 Los compuestos de titanio preferidos utilizados en el componente de catalizador de la presente invención son $TiCl_4$ y $TiCl_3$; más aun, también pueden utilizarse Ti-haloalcoholatos de fórmula $Ti(OR)_{q-y}X_y$, en donde q es la valencia de titanio, y es un número entre 1 y q-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

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

25 De acuerdo con uno de estos métodos, el dicloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donantes de electrones se muelen juntos en condiciones en las cuales se produce la activación del dicloruro de magnesio. El producto así obtenido puede tratarse una o más veces con un exceso de $TiCl_4$ a una temperatura de entre 80 y 135°C. Este tratamiento es seguido de lavados con disolventes de hidrocarburo hasta que los iones de cloruro desaparecen. De acuerdo con otro método, el producto obtenido mediante trituración conjunta del cloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donantes de electrones se trata con hidrocarburos halogenados tales como 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorometano, etc. El tratamiento se lleva a cabo durante un tiempo de entre 1 y 4 horas y a una temperatura de 40°C hasta el punto de ebullición del hidrocarburo halogenado. Otro 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 $TiCl_4$ en presencia de los compuestos donantes de electrones a una temperatura de aproximadamente 80 a 120°C.

30 De acuerdo con un método preferido, el componente de catalizador sólido puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_{q-y}X_y$, en donde q es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y q, preferiblemente $TiCl_4$, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, en 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.

35 El aducto puede prepararse adecuadamente en forma esférica mediante mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, operando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Luego, la emulsión se aplaca rápidamente, provocando así la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con este procedimiento se describen en los documentos USP 4.399.054 y USP 4.469.648. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con compuesto de Ti o puede someterse previamente a desalcoholación térmica controlada (80-130°C) para obtener un aducto en el cual el número de moles de alcohol es generalmente más bajo que 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo mediante suspensión del aducto (desalcoholado o sin modificar) en $TiCl_4$ frío (generalmente 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ puede llevarse a cabo una o más veces. Los compuestos donantes de electrones pueden agregarse en las relaciones deseadas durante el tratamiento con $TiCl_4$. 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 WO98/44001.

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

55 El componente de catalizador sólido tiene un tamaño de partícula promedio que varía de 5 a 120 μm y más preferiblemente de 10 a 100 μm .

Como se mencionó, en cualquiera de estos métodos de preparación, los compuestos donantes de electrones deseados pueden agregarse como tales o, de forma alternativa, pueden obtenerse in situ utilizando un precursor apropiado capaz de transformarse en el compuesto donante de electrones deseado mediante, por ejemplo, reacciones químicas conocidas tales como eterificación, alquilación, esterificación, transesterificación, etc.

- 5 Independientemente del método de preparación utilizado, la cantidad final de compuesto donante de electrones de fórmula (I) es tal que su relación molar con respecto al $TiCl_4$ es de 0,01 a 2, preferiblemente de 0,05 a 1,5 y más preferiblemente de 0,1 a 1.

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

En particular, un objeto de la presente invención es un catalizador para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en donde 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 tal como se divulgó anteriormente y
 15 (ii) un compuesto de alquilaluminio.

El compuesto de alquil-Al (ii) preferiblemente se elige entre los compuestos de trialquilaluminio tales como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio o tri-n-octilaluminio. También es posible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, tales como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$, posiblemente mezclados con los compuestos de trialquilaluminio citados anteriormente.

- 20 Compuestos donantes 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 donantes externos preferidos es la de compuestos de silicio de fórmula $(R_6)_a(R_7)_bSi(OR_8)_c$, en 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_6 , R_7 y R_8 son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos.
 25 Particularmente preferidos son los compuestos de silicio en los cuales a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R_6 y R_7 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos y R_8 es un grupo alquilo C_1-C_{10} , en particular metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donante de C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano (donante de D), (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)texildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano. Más aun, los compuestos de silicio en los cuales a es 0, c es 3, R_7 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos, y R_8 es metilo también son preferidos. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano. El compuesto donante de electrones (iii) se usa en una cantidad tal como para proporcionar una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho
 30 compuesto donante de electrones (iii) de 0,1 a 500, preferiblemente de 1 a 300 y más preferiblemente de 3 a 100.

Por lo tanto, constituye un objeto adicional de la presente invención 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 catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

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

El proceso de polimerización puede llevarse a cabo de acuerdo con técnicas conocidas, por ejemplo, polimerización de suspensión, utilizando como diluyente un disolvente de hidrocarburo inerte, o polimerización a granel utilizando el monómero líquido (por ejemplo, propileno) como medio de reacción. Más aun, es posible llevar a cabo el proceso de
 45 polimerización en fase gaseosa operando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitado mecánicamente.

La polimerización generalmente se lleva a cabo 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 operativa generalmente se ubica entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización a granel la presión operativa generalmente se ubica entre 1 y 8 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 5 MPa.

- 50 Los siguientes Ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la invención sin limitarla.

CaracterizacionesDeterminación de Ti

La determinación del contenido de Ti en el componente de catalizador sólido se ha llevado a cabo a través de espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo en un espectrómetro I.C.P ARL Accuris.

- 5 La muestra se preparó pesando analíticamente, en un crisol de platino Fluxy, $0,1 \pm 0,3$ gramos de catalizador y 3 gramos de mezcla 1/1 de metaborato/tetraborato de litio. El crisol se coloca en un mechero de Bunsen suave para el paso de combustión y luego, después de agregar algunas gotas de solución de KI, se inserta en un aparato especial Claisse Fluxy para completar la combustión. El residuo se recoge con una solución al 5% v/v de HNO_3 y luego el titanio se analizó mediante ICP a una longitud de onda de 368,52 nm.

10 Determinación del contenido del donante interno

La determinación del contenido de donante interno en el compuesto catalítico sólido se llevó a cabo a través de cromatografía de gases. El componente sólido se disolvió en agua. La solución se extrajo con acetato de etilo, se agregó un estándar interno y se analizó una muestra de la fase orgánica en una cromatografía de gases para determinar la cantidad de donante presente en el compuesto de catalizador de partida.

15 Determinación de X.I.

- Se colocaron 2,5 g de polímero y 250 mL de o-xileno en un matraz de fondo redondo dotado de un enfriador y un condensador de reflujo y se mantuvo bajo nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó hasta alcanzar 135°C y se mantuvo con agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar hasta alcanzar 25°C con agitación continua y posteriormente se filtró el polímero insoluble. El filtrado luego se evaporó en un flujo 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 % de X.I.

Tasa de flujo de fusión (MFR)

La tasa de flujo de fusión MIL del polímero se determinó de acuerdo con ISO 1133 (230°C , 2,16 Kg).

Ejemplos25 Procedimiento para la preparación del aducto esférico A

Una cantidad inicial de $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microesferoide se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009, pero operando a una escala mayor. El aducto de soporte tuvo un valor de P50 de aproximadamente 25 micrones y un contenido de etanol de aproximadamente 56%p. Este aducto se denomina aducto A.

30 Procedimiento para la preparación del aducto esférico B

El aducto esférico A mencionado anteriormente se expuso a una desalcoholación térmica a temperaturas entre 40 y 130°C . Después de este tratamiento, el aducto contenía 50%p de etanol. Este aducto se denomina aducto B.

Procedimiento general para la preparación del componente de catalizador sólido

- 35 En un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador mecánico, enfriador y termómetro se introdujeron 250 mL de TiCl_4 a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar hasta alcanzar 0°C , mientras se agitaba, el donante interno y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente) se agregaron secuencialmente al matraz. La cantidad de donante interno cargado fue tal que se cargó una relación molar de Mg/donante de 6. La temperatura se elevó hasta 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Posteriormente, la agitación se detuvo, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100°C .
- 40 Después de retirar el sobrenadante se agregó TiCl_4 nuevo adicional para alcanzar nuevamente el volumen de líquido inicial. La mezcla luego se calentó a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se retiró con sifón. El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 ml) en gradiente de temperatura hasta 60°C y una vez (100 ml) a temperatura ambiente. El sólido obtenido luego se secó al vacío y se analizó.

45 Procedimiento general para la polimerización de propileno

Un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, manómetro, termómetro, sistema de alimentación de catalizador, líneas de alimentación de monómero y camisa termostática se purgó con flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora. Luego, a 30°C bajo flujo de propileno, se cargaron secuencialmente 75 mL de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt_3 , 0,076 g de dicitlopentildimetoxisilano (donante de D) y $0,006 \pm 0,010$ g de componente de catalizador

5 sólido. El autoclave se cerró; a continuación se agregaron 2,0 N1 de hidrógeno. Luego, con agitación, se alimentaron 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 cabo de la polimerización se retiró el propileno sin reaccionar; el polímero se recuperó y se secó a 70°C al vacío durante tres horas. Luego, el polímero se pesó y fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de fracción de xileno insoluble (X.I.).

Ejemplos 1-5 y ejemplos comparativos 1-2

Se utilizaron distintos donantes en la preparación del componente de catalizador sólido siguiendo la descripción que se proporcionó anteriormente. Los donantes usados se enumeran en la tabla 1.

10 Se analizó la composición de los componentes de catalizadores sólidos obtenidos de esta forma y se evaluaron en polimerización de propileno utilizando el método descrito anteriormente. El contenido de titanio y donante interno de los componentes de catalizadores sólidos y su rendimiento en la polimerización también se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 6

Se repitió la preparación del componente catalítico sólido del Ejemplo 3 con diferentes condiciones en el primer paso de titanación. El donante se cargó durante el aumento de temperatura a 40°C, en lugar de 0°C como en el Ejemplo 3.

15 La primera titanación se realizó a 120°C en lugar de los 100°C del Ejemplo 3.

Se analizó la composición del componente de catalizador sólido obtenido de esta forma y se evaluó en polimerización de propileno utilizando el método descrito anteriormente. El contenido de titanio y donante interno del componente de catalizador sólido y su rendimiento en la polimerización también se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 7

20 La preparación del componente catalítico sólido del Ejemplo 3 se repitió, utilizando esta vez el Aducto B como precursor de magnesio.

Se analizó la composición del componente de catalizador sólido obtenido de esta forma y se evaluó en polimerización de propileno utilizando el método descrito anteriormente. El contenido de titanio y donante interno del componente de catalizador sólido y su rendimiento en la polimerización también se muestran en la tabla 1.

25 Ejemplo 8

El componente de catalizador sólido del Ejemplo 3 se utilizó en la polimerización de propileno sin donante externo. El resto del procedimiento de polimerización fue igual al procedimiento descrito anteriormente. Los resultados de la polimerización se proporcionan en la tabla 1.

Ejemplo 9

30 El componente de catalizador sólido del Ejemplo 4 se utilizó en la polimerización de propileno sin donante externo. El resto del procedimiento de polimerización fue igual al procedimiento descrito anteriormente. Los resultados de la polimerización se proporcionan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición y rendimiento de los catalizadores ejemplificados

Ej.	Nombre de donante interno		Ti	Rendimiento	XI	MIL
		%p	%p	kg/g	%p	g/10'
1	benzoato de 2-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-2-il)fenilo	11,8	4,3	62	96,6	4,2
2	benzoato de	16,2	4,3	66	98,2	1,9
	4-(terc-butil)-2-(1-etoxi-4-metil-1-oxopentan-2-il)-6-metilfenilo					
3	benzoato de 4-(terc-butil)-2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metilfenilo	21,3	3,2	76	97,9	2,8
4	4-propilbenzoato de	20,1	3,4	84	98,4	1,8
	4-(terc-butil)-2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metilfenilo					
5	4-propilbenzoato de 2-(2-etoxi-2-oxoetil)-4,6-dimetilfenilo	9,4	3,3	63	96,4	SD

ES 2 649 055 T3

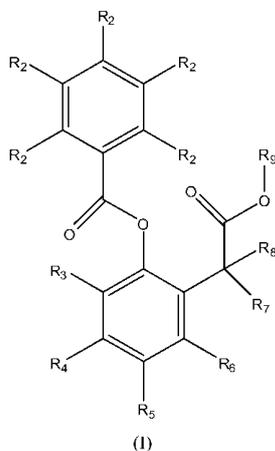
6	benzoato de 4-(terc-butil)-2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metilfenilo	10,0	3,4	66	97,2	1,1
7	benzoato de 4-(terc-butil)-2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metilfenilo	12,1	3,4	50	97,9	3,5
8	benzoato de 4-(terc-butil)-2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metilfenilo	21,3	3,2	128	93,2	6,3
9	4-propilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-(2-etoxi-2-oxoetil)-6-metilfenilo	20,1	3,4	134	93,6	SD
C1	benzoato de 4-etoxi-4-oxobutan-2-ilo	SD	3,9	30	96,4	5,3
C2	2-(benzoiloxi)-5-metilbenzoato de etilo	SD	4,7	47,5	94,5	4,5
ND sin datos						

REIVINDICACIONES

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

5

10



15 en el cual los grupos R₂-R₈, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de hidrógeno, halógeno y grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ que pueden unirse para formar uno o más ciclos saturados o insaturados y opcionalmente pueden contener un heteroátomo que se selecciona de halógeno, O, P, S, N, y Si y los grupos R₉ se seleccionan de grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ que opcionalmente contienen un heteroátomo que se selecciona de halógeno, O, P, S, N y Si.

20 2. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual los grupos R₉ se seleccionan de grupos hidrocarburo C₁-C₁₀.

3. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 2 en el cual los grupos R₉ se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₁₀.

25 4. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual al menos uno de R₂ es diferente de hidrógeno y se selecciona de grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ o halógeno.

5. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 4 en el cual solamente uno de los grupos R₂ es diferente de hidrógeno y se selecciona de grupos alquilo C₁-C₁₀, grupos arilo C₆-C₁₄, grupos cicloalquilo C₃-C₁₅ y grupos arilalquilo o alquilario C₇-C₁₅.

30 6. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual el sustituyente R₂ diferente de hidrógeno se ubica en la posición 4.

7. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual al menos uno de los grupos R₃-R₆ es diferente de hidrógeno.

8. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 7 en el cual al menos uno de dichos grupos R₃-R₆ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₅.

35 9. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 8 en el cual al menos dos de los grupos R₃-R₆ se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₅.

10. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 9 en el cual los grupos R₃ y R₅ son diferentes de hidrógeno y se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₅.

40 11. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 10 en el cual R₃ es un grupo alquilo C₁-C₅ lineal y R₅ es un grupo alquilo ramificado.

12. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual R₇ y R₈ se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos hidrocarburo C₁-C₁₀.

13. El componente de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual uno de R₇ y R₈ es hidrógeno y el otro se selecciona de grupos alquilo C₁-C₈ lineales o ramificados.

14. Un catalizador para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido al poner en contacto:

-el componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes y

-un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente,

5 -un compuesto de donante externo.

15. Proceso para la polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 14.