

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 980**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 4/646** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2011 PCT/EP2011/063447**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012 WO12017038**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2011 E 11739079 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2601223**

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

30 Prioridad:

**10.08.2010 US 401240 P**  
**05.08.2010 EP 10171999**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MIGNOGNA, ALESSANDRO;**  
**BALBONI, DAVIDE;**  
**CRISTOFORI, ANTONIO;**  
**GUIDOTTI, SIMONA;**  
**MORINI, GIAMPIERO y**  
**PATER, JOCHEM T. M.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 662 980 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 catalíticos para la polimerización de olefinas

5 La presente invención se refiere a componentes catalíticos para la polimerización de olefinas, en particular propileno, que comprenden un soporte basado en dihaluro de magnesio sobre el que están soportados átomos de Ti y un donador de electrones seleccionado de una clase específica de diésteres; dichos átomos de Ti y donadores de electrones están en relación molar especificada. La presente invención se refiere además a los catalizadores obtenidos a partir de dichos componentes y a su uso en procedimientos para la polimerización de olefinas, en particular propileno.

10 Los componentes catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas son ampliamente conocidos en la técnica. Con respecto a la polimerización de propileno, la familia de catalizadores más conocida pertenece a la categoría Ziegler-Natta y, en términos generales, comprende un componente catalítico sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el que se soportan un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno, utilizados en combinación con un compuesto Al-alquilo. Sin embargo, convencionalmente, cuando se requiere una mayor cristalinidad del polímero, también se necesita un donador externo (por ejemplo, un alcoxisilano) para obtener una isotacticidad más alta. Una de las clases preferidas de donadores internos está formada por los ésteres de ácido ftálico, siendo el diisobutilftalato el más utilizado. Los ftalatos se usan como donadores internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donadores externos. Este sistema catalítico ofrece un buen desempeño en términos de actividad, isotacticidad e insolubilidad de xileno.

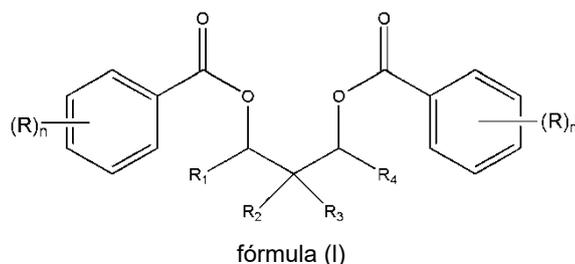
20 Uno de los problemas asociados con el uso de este sistema catalítico es que los ftalatos recientemente generaron preocupaciones debido a los problemas médicos asociados con su uso y algunos compuestos dentro de esta clase han sido clasificados como fuente de graves problemas de salud. En consecuencia, las actividades de investigación se han dedicado a descubrir clases alternativas de donadores internos para su uso en la preparación de componentes catalíticos para la polimerización de propileno. Entre las diversas clases de donadores sometidas a prueba, la amplia clase de diésteres de dioles descritos en la Patente de los EE.UU.7,388,061 es una de las más interesantes. En el presente documento, los ésteres que pertenecen a la fórmula  $R_1-CO-O-CR_3R_4-A-CR_5R_6-O-CO-R_2$  en los que los grupos  $R_1$  y  $R_2$ , que pueden ser idénticos o diferentes, pueden ser hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene 1 a 20 átomos de carbono, los grupos  $R_3-R_6$ , que pueden ser idénticos o diferentes, pueden seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno o hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene 1 a 20 átomos de carbono, los grupos  $R_1-R_6$  contienen opcionalmente uno o más heteroátomos que reemplazan a carbono, átomo de hidrógeno o ambos, dicho heteroátomo se selecciona del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y átomo de halógeno, dos o más de los grupos  $R_3-R_6$  se pueden unir para formar monocíclicos saturados o insaturados o un anillo policíclico; A es un enlace simple o grupo de enlace bivalente con longitud de cadena entre dos radicales libres que es 1-10 átomos, donde dicho grupo de enlace bivalente se selecciona del grupo que consiste en radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, y puede transportar sustituyentes C1-C20 lineales o ramificados; uno o más de los átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno en el grupo de enlace bivalente mencionado anteriormente y sus sustituyentes pueden reemplazarse por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y átomo de halógeno, y dos o más de dichos sustituyentes en el grupo de enlace así como los grupos  $R_3-R_6$  mencionados anteriormente pueden unirse para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.

40 Los ejemplos informados en el documento parecen mostrar en general buena actividad y estereoespecificidad para esta clase. A partir de los datos informados, hay grandes variaciones de desempeño en función del donador interno, que va desde estructuras de muy buen desempeño a unas de desempeño muy deficiente, tanto en términos de actividad como de estereoespecificidad (véanse los ejemplos 68 y 86). A partir de una revisión de los ejemplos, resulta que la relación molar donador/Ti es generalmente mayor que 0,5 y que se obtienen buena actividad y estereoespecificidad en general para relaciones molares donador/Ti mayores que 0,6. De hecho, cuando, para un determinado donador, la relación se reduce a menos de 0,5, se observa una disminución drástica de la estereoespecificidad (véase la comparación entre los ejemplos 57 y 91). Esto es una desventaja porque en el intento de aumentar la cantidad de titanio para tratar de aumentar la actividad se debe forzar a que también a que se aumente la cantidad de donador para no perder el stereocontrol. Por supuesto, esto no es muy eficiente debido al hecho de que el uso de mayores cantidades de donadores, además de aumentar los costos, también implica la formación de una mayor cantidad de subproductos y la necesidad de trabajar en condiciones más diluidas. Además, una cantidad elevada de donadores también causa problemas de morfología en la preparación del catalizador (formación de agregados) que pueden reflejarse en el polímero final.

55 Por lo tanto, sería importante tener un catalizador que pueda mantener una alta actividad y estereoespecificidad incluso en relaciones molares donante/Ti reducidas.

Sorprendentemente, el solicitante ha descubierto que un subgrupo particular de donantes puede proporcionar buenos resultados en términos de actividad y estereoespecificidad también cuando la relación molar donante/Ti es menor que 0,65.

- 5 En consecuencia, es un objeto de la presente invención un componente catalizador para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti y un donador de electrones de fórmula



- 10 donde los grupos R, R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub>, iguales o diferentes entre sí, son grupos hidrocarbonados C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> y los grupos R pueden unirse para formar un ciclo, los grupos R<sub>2</sub>-R<sub>3</sub>, iguales o diferentes entre sí, son seleccionados de hidrógeno y grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> pueden contener opcionalmente un heteroátomo seleccionado entre halógeno, P, S, N, O y Si, n es un número entero de 0 a 5 y dichos átomos de donador de electrones y Ti están presentes en una cantidad tal que su relación molar es igual o menor que 0,65.

- 15 Preferiblemente, R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente de los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, los grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, los grupos cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> y los grupos arilalquilo o alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>. Más preferiblemente, R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y aún más preferiblemente, de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, en particular, metilo.

- 20 Preferiblemente, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se seleccionan independientemente de hidrógeno, los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, los grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, los grupos cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> y los grupos arilalquilo o alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>. Más preferiblemente, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> se seleccionan de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y aún más preferiblemente, de hidrógeno o grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, en particular, metilo. En una realización preferida, se prefiere hidrógeno y metilo. En una realización especialmente preferida, tanto R<sub>2</sub> como el grupo R<sub>3</sub> son hidrógeno.

- 25 Preferiblemente, los grupos R se seleccionan de los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, los grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, los grupos cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> y los grupos arilalquilo o alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>. Más preferiblemente, R se selecciona de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y aún más preferiblemente, de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>. Entre ellos, se prefiere particularmente 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 1. Cuando n es 1, el sustituyente R está preferiblemente en la posición 4 del anillo de benzoato.

Las estructuras preferidas de fórmula (I) son aquellas en las que R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son simultáneamente metilo, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno y n es 1, y los grupos R, que están en la posición 4 del anillo bencénico son metilo, etilo, n-propilo o n-butilo.

- 30 Preferiblemente, la cantidad de donador de electrones de Fórmula (I) es tal que la relación molar de donador de electrones/Ti es inferior a 0,6, más preferiblemente, inferior a 0,55 y especialmente, inferior a 0,5.

La cantidad de átomos de Ti en el componente catalizador es preferiblemente superior a 3% en peso; más preferiblemente, superior a 3,5% con respecto al peso total de dicho componente de catalizador.

- 35 A continuación, se incluyen algunos ejemplos no limitantes de Fórmula (I): benzoato de 2,4-pentanodiol, benzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-n-propil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-i-propil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-n-butil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-i-butil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-t-butil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-n-pentil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-i-pentil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-ciclopentil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-ciclohexil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-fenil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-(2-naftil)-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-alil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-etil-3-metil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-metil-3-i-propil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3,3-diisopropil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3-i-pentil-2-i-propil-2,4-pentanodiol, benzoato de 3,5-heptanediol, benzoato de 4,6-nonanediol, benzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanediol, benzoato de 5,7-undecanediol, benzoato de 2,8-dimetil-4,6-nuenodiol, benzoato de 2,2,6,6,tetrametil-3,5-hetanediol, benzoato de 6,8-tridecanodiol, benzoato de 2,10-dimetil-5,7-undecanodiol, benzoato de 1,3-diciclopentil-1,3-propanodiol, benzoato de 1,3-diciclohexil-1,3-propanodiol, benzoato de 1,3-difenil-1,3-propanodiol, benzoato de 1,3-bis (2-naftil)-1,3-propanodiol, benzoato de 2,4-hexanodiol, benzoato

de 2,4-heptanodiol, dibenzoato de 2-metil-3,5 -hexandiol, dibenzoato de 2,4-octanodiol, dibenzoato de 2-metil-4,6-heptanodiol, dibenzoato de 2,2-dimetil-3,5-hexanodiol, dibenzoato de 2-metil-5,7-octanodiol, dibenzoato de 2,4-nonanodiol, dibenzoato de 1-ciclopentil-1,3-butanodiol, dibenzoato de 1-ciclohexil-1,3-butanodiol, dibenzoato de 1-fenil-1,3-butanodiol, dibenzoato de 1-(2-naftil)-1,3-butanodiol, 2,4-pentanodiol-bis (4-metilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis (3-metilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-etilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-n-butilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-i-propilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-i-butilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis (4-t-butilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(4-fenilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(3,4-dimetilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(2,4,6-trimetilbenzoato), 2,4-pentanodiol-bis(2,6-dimetilbenzoato), 2,4-pentanodiol-di-2-naftoato, 3-metil-2,4-pentanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 3-i-pentil-2,4-pentanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodiol-bis(4-etilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiol-bis(4-etilbenzoato), 1,3-bis(4-clorofenil)-1,3-propanodiol-bis(4-etilbenzoato), 1-(2,3,4,5,6-pentafluorofenil)-1,3-butanodiol-bis(4-etilbenzoato), 1,1-difluoro-4-fenil-2,4-butanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetil-2,4-hexandiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-(2-furil)-2,4-butanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-fenil-2,4-butanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-(2-tienil)-2,4-butanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-(4-clorofenil)-2,4-butanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 1,1,1-trifluoro-4-(2-naftilo)-2,4-butanodiol-bis(4-n-propilbenzoato), 3-cloro-2,4-pentandiol-bis(4-n-propilbenzoato).

Los compuestos que encuadran en la fórmula (A) pueden prepararse de conformidad con las rutas químicas generalmente disponibles, como las descritas en el documento US 7,388,061.

Sorprendentemente, se ha encontrado que para los componentes catalizadores de la invención, la menor relación molar donador/Ti no produce un empeoramiento de la estereoespecificidad. Por el contrario, el equilibrio actividad/estereoespecificidad se mejora sustancialmente.

Como se ha explicado anteriormente, los componentes catalizadores de la invención comprenden, además de los donadores de electrones mencionados, Ti, Mg y halógeno. En particular, los componentes catalizadores comprenden un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y los compuestos donadores de electrones mencionados anteriormente soportado sobre un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferiblemente  $MgCl_2$  en forma activa, que es ampliamente conocido a partir de la bibliografía de patentes como un soporte para catalizadores Ziegler-Natta. La patente de los EE.UU. No. 4,298,718 y la patente de los EE.UU. 4,495,338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en catalizadores Ziegler-Natta. Se conoce a partir de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o cosoporte en componentes catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectros de rayos X en los que la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo disminuye en intensidad y es reemplazada por un halo cuya máxima intensidad se desplaza hacia ángulos inferiores respecto de aquellos de la línea más intensa.

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

La preparación del componente catalizador sólido se puede llevar a cabo de conformidad con diversos métodos. Un método comprende la reacción entre alcoholatos de magnesio o cloroalcoholatos (en particular, cloroalcoholatos preparados de conformidad con la patente de EE.UU.4,220,554) y un exceso de  $TiCl_4$  en presencia de los compuestos donadores de electrones a una temperatura de aproximadamente 80 a 120°C.

Según un método preferido, el componente catalizador sólido puede prepararse a partir de la reacción de un compuesto de titanio de fórmula  $Ti(OR)_{m-y}X_y$ , donde m es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y m, preferiblemente  $TiCl_4$ , con un cloruro de magnesio derivado de un aducto de fórmula  $MgCl_2 \cdot pROH$ , donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente de 2 a 3,5, y R es un radical hidrocarbonado que tiene 1-18 átomos de carbono. El aducto se puede preparar adecuadamente en forma esférica al mezclar alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). A continuación, la emulsión se enfría rápidamente, lo que se deriva en la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. En los documentos la patente de EE.UU. 4,399,054 y la patente de EE.UU. 4,469,648 se describen ejemplos de aductos esféricos preparados según este procedimiento. El aducto así obtenido se puede hacer reaccionar directamente con el compuesto de Ti o puede someterse previamente a una desalcoholación controlada térmicamente (80-130°C) para obtener un aducto en el que el número de moles de alcohol es generalmente inferior a 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto Ti se puede llevar a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholado o como tal) en  $TiCl_4$  frío (generalmente 0°C); a continuación, la mezcla se calienta a 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con  $TiCl_4$  se puede llevar a cabo una o más veces. El compuesto donador de electrones se añade preferiblemente durante el tratamiento con  $TiCl_4$ . La preparación de componentes catalizadores en forma esférica se describe por

ejemplo en las solicitudes de patente europeas EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 y WO98/44001

5 Los componentes catalizadores sólidos obtenidos de conformidad con el método anterior muestran un área superficial (por el método BET) generalmente 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 el método BET) superior a 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 radio hasta 10.000 Å generalmente varía entre 0,3 y 1,5 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente entre 0,45 y 1 cm<sup>3</sup>/g.

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

10 En cualquiera de estos métodos de preparación pueden añadirse los compuestos donadores de electrones deseados como tales o, de manera alternativa, *in situ* mediante el uso de un precursor apropiado capaz de ser transformado en el compuesto donador de electrones deseado por medio, por ejemplo, de reacciones químicas conocidas, como eterificación, alquilación, esterificación, etc.

15 Sin importar el método de preparación utilizado, la cantidad final del compuesto donador de electrones es tal que su relación molar con respecto al MgCl<sub>2</sub> es de 0,01 a 1, preferiblemente, de 0,05 a 0,5. Los componentes catalizadores sólidos de conformidad con la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante la reacción con compuestos de organoaluminio de conformidad con métodos conocidos.

20 En particular, uno de los objetos de la presente invención es un catalizador para la polimerización de olefinas CH<sub>2</sub>=CHR, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende el producto del contacto entre:

- (i) el componente catalizador sólido divulgado anteriormente y
- (ii) un compuesto de alquilaluminio.

25 El compuesto alquil-Al (ii) se elige preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio, como trietilaluminio, trisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, como AlEt<sub>2</sub>Cl y Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, posiblemente en mezcla con los trialquilaluminios citados anteriormente.

Entre los compuestos dadores de electrones externos adecuados se incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y, particularmente, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas.

30 Otra clase de donadores externos preferidos comprende compuestos de silicio de 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 alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos. Son particularmente preferidos los compuestos de silicio en los que 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 contienen opcionalmente heteroátomos y R<sub>9</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, en particular, metilo. Entre los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos se incluyen metilciclohexildimetoxisilano (donador C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano (donador D), (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)tioximetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil) dimetoxisilano de metilo. Además, también se prefieren los compuestos de silicio en los que a es 0, c es 3, R<sub>8</sub> es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R<sub>9</sub> es metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos incluyen ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y metiltrimetoxisilano.

40 El compuesto donador de electrones (iii) se utiliza en una cantidad tal que proporciona 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.

45 Por lo tanto, otro de los objetos de la presente invención es un proceso para la (co)polimerización de olefinas CH<sub>2</sub>=CHR, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, en presencia de un catalizador, que comprende el producto de la reacción entre:

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

5 El proceso de polimerización se puede llevar a cabo de conformidad con técnicas conocidas, por ejemplo, polimerización en suspensión, con el uso como diluyente de un disolvente de hidrocarburo inerte, o polimerización en masa, con el uso de un monómero líquido (por ejemplo, propileno) como medio de reacción. Además, es posible llevar a cabo el procedimiento de polimerización en fase gaseosa, que opera en uno o más reactores de lecho fluidificado o agitado mecánicamente.

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

10 Los siguientes ejemplos se incluyen con la finalidad de ilustrar la invención sin limitarla.

### CARACTERIZACIONES

#### Determinación de X.I.

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

#### Determinación de donadores.

20 El contenido de donadores de electrones se determinó por cromatografía de gases.

#### Índice de fluidez (MFR)

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

### EJEMPLOS

#### Procedimiento para la preparación de los aductos esféricos A y B

25 Se preparó una cantidad inicial de  $MgCl_2 \cdot 2,8C_2H_5OH$  microesferoidal de conformidad con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009, pero se operó a mayor escala. Este aducto se denomina Aducto A. Con posterioridad, este aducto A se sujetó a desalcoholización térmica a temperaturas crecientes de 30 a 130°C y se operó en flujo de nitrógeno hasta alcanzar un contenido de alcohol de 2,1 moles por mol de  $MgCl_2$ . Este aducto se denomina Aducto B.

30 Procedimiento general para la preparación del componente catalizador sólido

35 En un matraz de base redonda de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, refrigerador y termómetro se introdujeron 250 ml de  $TiCl_4$  a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de enfriarse a 0°C, mientras se agitaba, se añadió secuencialmente en el matraz el donante interno y el Aducto B. La cantidad de donador interno cargada era la suficiente para obtener una relación molar Mg/donador de 8. La temperatura se elevó a 100°C y se mantuvo por dos horas. Luego, se interrumpió la agitación, se dejó que el producto sólido sedimentara y el líquido sobrenadante se desvió y se mantuvo la temperatura a 100°C. Después de que se eliminara el sobrenadante, se añadió  $TiCl_4$  fresco adicional para alcanzar el volumen de líquido inicial de nuevo. Seguidamente, la mezcla se calentó a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Se interrumpió nuevamente la agitación, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se desvió.

40 El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 ml) en gradiente de temperatura a 60°C y una vez (100 ml) a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó al vacío y se analizó. La cantidad de Ti unida al catalizador y la relación molar entre el titanio y el donador de electrones unido al catalizador se indican en la Tabla 1.

Procedimiento general para la polimerización de propileno

Se purgó un autoclave de acero de 4 litros, equipado con agitador, manómetro, termómetro, sistema catalizador de alimentación, líneas de alimentación de monómero y camisa termostática, con flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora. Luego, a 30 ° C bajo un flujo de propileno, se cargó en secuencia con 75 ml de hexano anhidro 0,76 g de AlEt<sub>3</sub>, 0,076 g de dicitopentildimetoxisilano (donante D) y 0,006 ÷ 0,010 g de componente catalizador sólido. Se cerró el autoclave; luego, se agregó 2,0 N1 de hidrógeno. Seguidamente, se agregaron 1,2 kg de propileno líquido, en condiciones de agitación. La temperatura se elevó a 70°C en cinco minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante dos horas. Al final de la polimerización, se removió el propileno sin reaccionar y se recuperó el polímero, que se secó a 70°C al vacío durante tres horas. Luego, se pesó el polímero y se lo fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de la fracción insoluble en xileno (X.I.).

Ejemplos 1 a 7 y ejemplo comparativo 1

En la preparación del componente catalizador sólido se usaron varios donadores, conforme se describió anteriormente. Los donadores utilizados se incluyen en la Tabla 1.

Se analizó la composición de los componentes catalizadores sólidos así obtenidos y se ensayaron en la polimerización de propileno, a partir del método descrito anteriormente. Los resultados se incluyen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se siguió el procedimiento general para la preparación del componente catalizador sólido, con la excepción de que ahora el 9,9-bis(benzoiloximetil)flúor se alimentó como donador interno, en una cantidad suficiente como para obtener una relación molar Mg/ID de 10. Se analizó la composición del componente catalizador sólido obtenido y se ensayó en la polimerización de propileno, a partir del método descrito anteriormente. Los resultados se incluyen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Se siguió el procedimiento general para la preparación del componente catalizador sólido, con la excepción de que ahora el 2,4-pentanodiol diheptanoato se alimentó como donador interno, en una cantidad suficiente como para obtener una relación molar Mg/ID de 6. Se analizó la composición del componente catalizador sólido obtenido y se ensayó en la polimerización de propileno, a partir del método descrito anteriormente. Los resultados se incluyen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

Se preparó un componente catalizador sólido de conformidad con el método descrito anteriormente, con los cambios que se indican a continuación. Las dos etapas de titanación se llevaron a cabo a 100°C. El donador interno indicado en la Tabla 1 se cargó en dos cantidades separadas, una cantidad en cada etapa de titanación. Ambas adiciones tenían una relación molar Mg/donador de 4. La relación molar de Mg/donador para la cantidad total de donador alimentado fue, por lo tanto, 2.

Tabla 1.

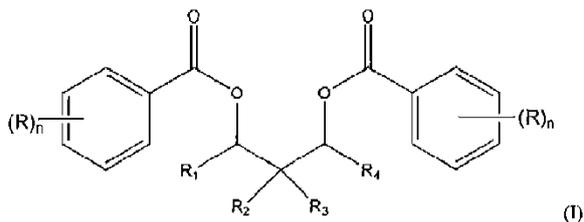
Ejemplo	Donador interno		Ti % en peso	Relación molar ID/Ti	Kilometraje kg/g	XI % en peso	Kilometraje g/10'
	Nombre	% en peso					
1	dibenzoato de 2,4-pentanodiol	8,7	3,9	0,34	43	97,7	2,4
2	bis(4-etilbenzoato) de 2,4-pentanodiol	14,9	4,1	0,48	56	97,7	2,7
3	bis(4-n-propilbenzoato) de 2,4-pentanodiol	15,1	3,8	0,48	58	98,0	2,2
4	bis(4-n-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol	14,5	4,2	0,39	75	98,0	1,8
5	dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol	11,5	3,6	0,47	46	97,6	2,5
6	bis(4-n-propilbenzoato)	14,1	3,9	0,43	67	98,0	1,6

ES 2 662 980 T3

Ejemplo	Donador interno		Ti % en peso	Relación molar ID/Ti	Kilometraje kg/g	XI % en peso	Kilometraje g/10'	
	Nombre	% en peso						
	3-metil-2,4-pentanodiol							
7	bis(4-n-propilbenzoato) 3-i-pentil-2,4-pentanodiol	de	12,0	4,5	0,27	59	98,1	1,9
Comp. 1	dibenzoato 2-i-pentil-2-i-propil-1,3-propanodiol	de	19,9	4,6	0,53	14	94,0	7,5
Comp. 2	9,9-bis(benzoiloximetil) fluoreno;		S.D.	6,1	S.D.	22	93,1	3,6
Comp. 3	diheptanoato de 2,4-pentanodiol		N.D.	4,0	N.D.	21	92,2	1,0
Comp. 4	dibenzoato de 2,4-pentanodiol		29,2	6,7	0,67	9	97,6	2,0
N.D. No detectado								

## REIVINDICACIONES

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



5 donde los grupos R, R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub>, iguales o diferentes entre sí, son grupos hidrocarbonados C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> y los grupos R pueden unirse para formar un ciclo, los grupos R<sub>2</sub>-R<sub>3</sub>, iguales o diferentes entre sí, son seleccionados de hidrógeno y grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> pueden contener opcionalmente un heteroátomo seleccionado entre halógeno, P, S, N, O y Si, n es un número entero de 0 a 5 y dichos átomos de donador de electrones y Ti están presentes en una cantidad tal que su relación molar es igual o menor que 0,65.

2. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde en el donador de fórmula (I) R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente de los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, los grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, los grupos cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> y los grupos arilalquilo o alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>.

3. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 2, donde R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son seleccionados de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

4. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub> son independientemente seleccionados de hidrógeno y grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

5. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 4, donde los grupos R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son independientemente hidrógeno.

6. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde los grupos R se seleccionan de los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, los grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, los grupos cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> y los grupos arilalquilo o alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>.

7. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 6, donde los grupos R son seleccionados de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

8. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde el índice n varía de 1 a 3.

9. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde n es 1 y el sustituyente R se encuentra en la posición 4 del anillo de benzoato.

10. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde la relación molar donador/Ti es inferior a 0,6.

11. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1, donde la cantidad de átomos de Ti en el componente catalizador es superior a 3% en peso con respecto al peso total del componente catalizador sólido.

12. Un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende el producto de la reacción entre:

- (i) el componente catalizador sólido de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y
- (ii) un compuesto de alquilaluminio.

13. El catalizador de conformidad con la reivindicación 12, que comprende además un compuesto donador de electrones externo.

14. El catalizador de conformidad con la reivindicación 13, donde el compuesto donador de electrones externo se selecciona de compuestos de silicio de fórmula R<sub>a</sub><sup>5</sup>R<sub>b</sub><sup>6</sup>Si(OR<sup>7</sup>)<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<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, y R<sup>7</sup> son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos.

15. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas CH<sub>2</sub>=CHR, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, en presencia de un catalizador, que comprende el producto de la reacción entre:

- (i) el componente catalizador sólido de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores;
- (ii) un compuesto de alquilaluminio; y
- (iii) un compuesto donador externo.