

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 800**

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: **24.03.2015** **PCT/EP2015/056198**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015** **WO15144668**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2015** **E 15713417 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018** **EP 3122788**

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

30 Prioridad:

26.03.2014 EP 14161750

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

18.06.2018

73 Titular/es:

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

Via Pontaccio 10

20121 Milano, IT

72 Inventor/es:

MIGNOGNA, ALESSANDRO y

MORINI, GIAMPIERO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 672 800 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 catalizadores para la polimerización de olefinas

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se relaciona con componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, en particular, propileno, que comprenden un soporte a base de dihaluro de Mg sobre el cual se apoyan átomos de Ti y un compuesto donador de electrones que contiene un éster carbónico y una función carbamato. La presente invención se relaciona, además, con catalizadores obtenidos de dichos componentes y con su uso en procesos para la polimerización de olefinas, en particular propileno.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Los componentes catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas son ampliamente conocidos en la técnica. Respecto de la polimerización de propileno, la familia de catalizadores más divulgada pertenece a la categoría Ziegler-Natta la cual, en términos generales, comprende un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio sobre el cual se apoyan un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno, utilizados en combinación con un compuesto de Al-alquilo. Convencionalmente, sin embargo, cuando se requiere una cristalinidad mayor del polímero, también se necesita un donador externo (por ejemplo, un alcoxisilano)
- 15 para obtener mayor isotacticidad. Una de las clases preferidas de donadores internos está constituida por los ésteres de ácido ftálico, dentro de los cuales diisobutilftalato tiene mayor utilización. Los ftalatos se utilizan como donadores internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donadores externos. Este sistema catalizador da buenos rendimientos en términos de actividad, isotacticidad e insolubilidad en xileno.
- 20 Uno de los problemas asociados con el uso de este sistema catalizador es que los ftalatos han generado dudas, recientemente, debido a problemas médicos asociados con su uso y algunos compuestos dentro de esta clase han sido clasificados como fuente de problemas de salud graves.

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

- 25 Algunos de los catalizadores probados contienen estructuras de donadores que tienen grupos amida y grupos éster en forma simultánea. WO2006/110234 describe derivados de aminoácidos que incluyen un grupo carbamato y una función éster libre. Los catalizadores generados por estas estructuras tienen una actividad muy baja y estereoespecificidad en la polimerización de propileno a granel (tabla 2).

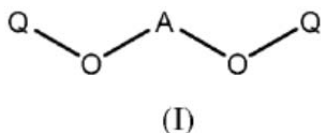
- 30 En WO2011/068770 se describe otra clase de donadores internos que se relaciona con dos compuestos de dicarbonato enlazados por átomos. De conformidad con esta patente, se pueden obtener buenos resultados cuando la porción diol es parte de un grupo fenilo sustituido. De conformidad con el solicitante, dichos catalizadores muestran una estereoespecificidad interesante, pero se debe mejorar la actividad. Además, dicho documento muestra que los donadores que tienen una sola función carbonato como dietil carbonato, tienen rendimientos muy bajos.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 35 Sorprendentemente, el solicitante ha descubierto que una clase de donadores que contiene únicamente una función éster carbónico únicamente en una estructura específica genera catalizadores que muestran un equilibrio excelente de actividad y estereoespecificidad cuando también está presente la función de carbamato.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención un componente catalizador para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti y un donador de electrones de fórmula (I)

40



donde cada Q es un grupo $-\text{COOR}^1$ en donde R^1 se selecciona de grupos hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_{15}$, que contienen, opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O; o un grupo $-\text{CON}(\text{R}^2)_2$ en donde los grupos R^2 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos R^1 que se pueden fusionar entre sí para formar uno o más ciclos, y A es un grupo de vinculación bivalente con la condición de que los grupos Q no pueden ser simultáneamente un grupo $-\text{COOR}^1$ o $-\text{CON}(\text{R}^2)_2$.

45

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

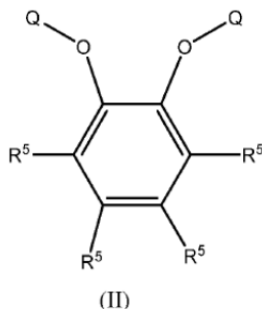
Preferentemente, A es un grupo de unión bivalente con longitud de cadena entre dos enlaces de vinculación de 1 a 10 átomos. En el caso de estructuras cíclicas que actúan como grupos de vinculación, el término «longitud de cadena» se refiere a la secuencia más corta de átomos que vinculan a los átomos de oxígeno de la fórmula (I). En una realización general preferida, el grupo de vinculación tiene la fórmula $-(ZR^3)_m$ - en donde, independientemente, Z se selecciona de C, Si, Ge, O, N, S o P, los grupos R^3 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o radicales hidrocarburo C₁-C₂₀, que contienen, opcionalmente, un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, que se pueden fusionar entre sí para formar uno o más ciclos, m es un número que satisface las valencias de Z y n es un número entero entre 1 y 10. Preferentemente, en el grupo de vinculación de fórmula $-(ZR^3)_m$ -, los átomos O, S y N no están directamente enlazados al oxígeno de fórmula (I), es decir, no son átomos terminales del grupo de vinculación. Preferentemente, Z se selecciona de C y Si. En una realización más preferida, Z es carbono.

En una realización particular, dicho grupo de vinculación bivalente se selecciona del grupo que consiste de radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, sustituidos, opcionalmente con grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ y/o con heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, y que tienen una longitud de cadena de vinculación que oscila entre 1 y 6 átomos y especialmente entre 1 y 4 átomos.

En una realización particularmente preferida, el grupo de vinculación es un grupo de vinculación alifático o alicíclico que tiene una longitud de cadena de vinculación de 1 a 6 átomos de carbono. Entre esta clase, se prefieren particularmente los grupos de vinculación de fórmula $-(CR^4)_p$ - en donde R^4 es independientemente hidrógeno o radicales hidrocarburo C₁-C₂₀ sustituidos opcionalmente con heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, que se pueden fusionar entre sí para formar uno o más ciclos, p es un número que satisface la valencia disponible del carbono y s es un número de 1 a 6, preferentemente de 1 a 4. Los ejemplos de los grupos de vinculación son metilideno, etano-1,2-diilo, butano-2,3-diilo, pentano-2,4-diilo, 2,2-diisobutilpropano-1,3-diilo, ciclohexano-1,2-diilo, ciclopentano-1,2-diilo. Se prefiere el grupo de vinculación pentano-2,4-diilo.

Otra clase del grupo de vinculación preferido es aquel que se basa en grupos aromáticos, los cuales, a través de los átomos de anillos de carbono, pueden enlazar los dos oxígenos de fórmula (I). Entre ellos, se prefieren particularmente los grupos fenilo, opcionalmente sustituidos con halógenos o radicales alquilo C₁-C₂₀ que unen los átomos de oxígeno en posición 1,2 o 1,3 o 1,4 y los grupos naftaleno, opcionalmente sustituidos que vinculan los grupos oxígeno en las posiciones 1,2 o 2,3 o 1,8.

Las estructuras de donadores particularmente preferidas son aquellas de fórmula (II) a continuación



en donde los grupos Q tienen el mismo significado previamente especificado y R^5 se selecciona independientemente de hidrógeno, halógenos o grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ opcionalmente sustituidos con heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, con la condición que al menos uno de R^5 sea diferente de hidrógeno.

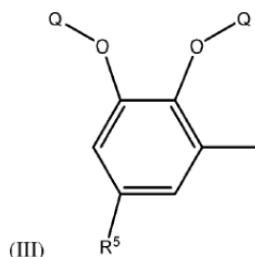
Las estructuras preferidas de fórmula (II) son aquellas en donde al menos dos de los grupos R^5 son diferentes de hidrógeno. Más preferentemente, el anillo aromático de fórmula (II) se sustituye en la posición 3,5 y/o 6. En todos los casos, los grupos R^5 se seleccionan preferentemente de los grupos alquilo C₁-C₅. Se prefiere particularmente la sustitución en la posición 3 y/o 6 con un grupo alquilo primario especialmente metilo, y en posición 4 y/o 5 con un grupo alquilo terciario especialmente terc-butilo.

Los ejemplos específicos de grupos de vinculación aromáticos son 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. Se prefiere 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno.

Preferentemente, en las fórmulas (I) y (II), los grupos R^1 se seleccionan independientemente de grupos alquilo C₁-C₁₅, grupos arilo C₆-C₁₄, grupos cicloalquilo C₃-C₁₅ y grupos arilalquilo o alquilarilo C₇-C₁₅; lo mismo se aplica a los grupos R^2 que pueden ser, adicionalmente, hidrógeno. Más preferentemente, los grupos R^1 en las fórmulas (I) y (II) son preferentemente grupos alquilo en particular grupos alquilo C₁-C₅.

Preferentemente, en las fórmulas (I) y (II) los grupos R^2 se seleccionan independientemente de hidrógeno o grupos alquilo C_1-C_{10} y aún más preferentemente de hidrógeno o grupos alquilo C_1-C_5 , en particular etilo.

Los subgrupos particularmente preferidos son aquellos expresados por la fórmula (III) a continuación



en donde R^5 es un grupo alquilo ramificado, preferentemente t-butilo.

- 5 Dado que cada uno de los grupos Q se puede seleccionar de $-COOR^1$ y $CON(R^2)_2$ pero no puede ser, simultáneamente un grupo $-COOR^1$ o $-CON(R^2)_2$ su estructura, los compuestos de fórmula (III) pueden existir en dos formas isoméricas diferentes.

Preferentemente, en fórmula (III) R^1 y R^2 son grupos alquilo C_1-C_5 . Preferentemente, se eligen entre grupos alquilo C_1-C_5 lineales, en particular etilo y n-propilo.

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

Los ejemplos no limitantes de estructuras de fórmulas (I), (II), y (III) son los siguientes: Dietilcarbamato de (9-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo, dietilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3,6-dimetilfenilo, dimetilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3,6-dimetilfenilo, etilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3,6-dimetilfenilo, 15 dietilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo, dimetilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo, etilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo, dietilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-4-metilfenilo, dimetilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-4-metilfenilo, etilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-4-metilfenilo, dietilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-5-metilfenilo, dimetilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-5-metilfenilo, etilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-5-metilfenilo, dimetilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo, 20 etilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo, dietilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo, dimetilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo, etilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo, dietilcarbamato de 3-(terc-butil)-6-((etoxicarbonil)oxi)-2,5-dimetilfenilo, dimetilcarbamato de 3-(terc-butil)-6-((etoxicarbonil)oxi)-2,5-dimetilfenilo, etilcarbamato de 3-(terc-butil)-6-((etoxicarbonil)oxi)-2,5-dimetilfenilo, dietilcarbamato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo, dimetilcarbamato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo, etilcarbamato de 4-((etoxicarbonil)oxi)pentan-2-ilo, 25 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3,6-dimetilfenilo, dimetilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3,6-dimetilfenilo, etilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3,6-dimetilfenilo, dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo, dimetilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo, dipropilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo, etilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo, dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo, dimetilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo, dipropilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo, etilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo, dietilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo, dimetilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo, dipropilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo, etilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo, dietilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo, dimetilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo, dipropilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo, etilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo, dietilcarbamato de 6-((etoxicarbonil)oxi)ciclohexa-1,2,3, 5-tetraen-1-ilo, dietilcarbamato de 8-((etoxicarbonil)oxi)naftalen-1-ilo, dietilcarbamato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-4-(terc-butil)-6-metilfenilo, dietilcarbamato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-5-(terc-butil)-3-metilfenilo, 40 dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((isobutoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo, dietilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((isobutoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo, dipropilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo, dipropilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo. Dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo y dietilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo son los más preferidos.

- 45 Los donadores internos divulgados anteriormente se pueden preparar, generalmente, mediante reacción de un exceso de HO-A-OH diol de inicio con un cloruro de carbamoilo seguido de la remoción de diol no reactivo mediante lavados, destilación o técnicas cromatográficas. Posteriormente, el monocarbamato-monoalcohol reacciona con un clorofornato o carbonato adecuado. Ambas etapas se realizan en presencia de una base y su orden se puede invertir. Alternativamente, el donador interno se puede preparar convirtiendo el diol en un carbonato cíclico. Este carbonato

cíclico reacciona con una amina primaria o secundaria adecuada y el producto de adición reacciona con un cloroformato o carbonato adecuado.

La cantidad de átomos de Ti en el componente catalizador sólido es preferentemente mayor que un 1,5% en peso, más preferentemente mayor que un 2,0% con respecto al peso total de dicho componente catalizador.

- 5 Como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores de la invención comprenden, además de los donadores de electrones anteriormente 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 de donador de electrones anteriormente mencionados soportados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferentemente $MgCl_2$ en forma activa, el cual es ampliamente conocido de la bibliografía de patente 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 los catalizadores de Ziegler-Natta. Se sabe a partir de estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o co-soporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por un espectro de rayos X en el que la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo disminuye en intensidad y es reemplazada por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia los ángulos inferiores en relación con aquella de la línea más intensa.

Los compuestos de titanio preferidos utilizados en el componente catalizador de la presente invención son $TiCl_4$ y $TiCl_3$; además, se pueden utilizar los Ti-haloalcoholatos de fórmula $Ti(OR)_mX_y$ donde m es la valencia de titanio, y es un número entre 1 y m-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

- 20 La preparación del componente catalizador sólido se puede realizar de conformidad con varios métodos. Un método comprende la reacción entre alcoholatos de magnesio o cloroalcoholatos (en particular, cloroalcoholatos preparados de conformidad con USP 4,220,554) y un exceso de $TiCl_4$ en presencia de los compuestos donadores de electrones a una temperatura de aproximadamente 80 a 130°C.

- 25 De conformidad con un método preferido, el componente catalizador sólido se puede preparar reaccionando un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_mX_y$, donde m es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y m, preferentemente $TiCl_4$, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferentemente entre 2 y 3,5, y R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. Este aducto se puede preparar adecuadamente en forma esférica mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, que funciona en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). La emulsión se enfría rápidamente, haciendo que el aducto se solidifique en la forma de partículas esféricas. Los ejemplos de aductos esféricos preparados de conformidad con este procedimiento se describen en USP 4,399,054 y USP 4,469,648. El aducto así obtenido puede reaccionar directamente con el compuesto de Ti o puede someterse previamente a una desalcoholación térmica controlada (80-130°C) para obtener un aducto en donde el número de moles de alcohol es generalmente menor que 3, preferentemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti se puede producir suspendiendo el aducto (desalcoholado o como tal) en $TiCl_4$ frío (generalmente 0°C); la mezcla se calienta a 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5 a 2 horas. El tratamiento $TiCl_4$ se puede realizar una o más veces. El compuesto donador de electrones se agrega preferentemente durante el tratamiento con $TiCl_4$. La preparación de los componentes catalizadores en forma esférica se describen por ejemplo en las solicitudes de patente europea EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 y W098/44001.

- 40 Los componentes catalizadores sólidos obtenidos de conformidad con el método anterior muestran un área de superficie (mediante el método B.E.T.) generalmente entre 20 y 500 m^2/g y preferentemente entre 50 y 400 m^2/g y una porosidad total (mediante el método B.E.T.) mayor que 0,2 cm^3/g , preferentemente entre 0,2 y 0,6 cm^3/g . La porosidad (método Hg) debido a poros con un radio de hasta 10.000Å oscila generalmente entre 0,3 y 1,5 cm^3/g , preferentemente entre 0,45 y 1 cm^3/g .

- 45 El componente catalizador sólido tiene una granulometría promedio que oscila entre 5 y 120 μm y más preferentemente entre 10 y 100 μm .

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

- 50 Independientemente del método de preparación utilizado, la cantidad final del compuesto donador de electrones de fórmula (I) es tal que su relación molar respecto de los átomos de Ti es de 0,01 a 2, preferentemente de 0,05 a 1,5.

- Los componentes catalizadores sólidos de conformidad con la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante su reacción con compuestos órgano aluminio de conformidad con métodos conocidos. [0033] En particular, es un objeto de la presente invención un catalizador para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido mediante contacto con:

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

5 El compuesto Al-alquilo (ii) se elige preferentemente entre compuestos de trialquil aluminio como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, como AlEt_2Cl y $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, posiblemente en la mezcla con los trialquilaluminios.

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

10 Otra clase de compuestos de donadores externos preferidos es aquella de fórmula $(\text{R}_7)_a(\text{R}_8)_b\text{Si}(\text{OR}_9)_c$, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 4 y la suma (a+b+c) es 4; R_7 , R_8 , y R_9 , son radicales con 1 a 18 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos. Se prefieren particularmente los compuestos de silicio en donde a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R_7 y R_8 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3 a 10 átomos de carbono, que contienen, opcionalmente heteroátomos y R_9 es un grupo alquilo C_1 - C_{10} , en particular metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donador C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano (donador 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-dietilaminatrimetoxisilano. Además, se prefieren los compuestos de silicio en donde a es 0, c es 3, R_8 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene, opcionalmente, heteroátomos y R_9 es metilo. Los ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

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

25 Por lo tanto, constituye otro objeto de la presente invención un proceso para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, llevado a cabo 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

30 (iii) opcionalmente un compuesto donador de electrones (donador externo).

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

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

40 En la polimerización de propileno utilizando el catalizador de la presente invención y en condiciones de polimerización estándar descritas en la sección experimental, es posible obtener actividades de polimerización que oscilan entre 50 y 90 kg/g cat. En combinación con alta isotacticidad polimérica expresada por un valor de materia insoluble en xileno de más de un 98,5%, preferentemente mayor que un 99% en peso.

Los siguientes ejemplos se brindan para ilustrar mejor la invención sin pretender estar limitada por ella.

45 CARACTERIZACIONES

Determinación de X.I.

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

Determinación de donadores

El contenido del donador de electrones se ha realizado mediante cromatografía de gas. El componente sólido se disolvió en agua ácida. La solución se extrajo con acetato de etilo, se agregó un estándar interno, y se analizó una muestra de la fase orgánica en una cromatografía de gas, para determinar la cantidad de donador presente en el compuesto catalizador de inicio.

Índice de fluidez (MFR)

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

EJEMPLOS

Ejemplo sintético 1

- 10 Mezcla de dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo y dietilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo.

15 Primera etapa: En un matraz de fondo redondo de 500 cm³, en nitrógeno, se introduce THF (240 cm³), 3-metil-5-terc-butil-catechol (30g, 0,166 mol), trietilamina (51 cm³, 0,366 mol) y cloruro de dicloroacetilo (33,7 cm³, 0,350 mol) en gotas con enfriamiento. Después de 1 hora a temperatura ambiente, la mezcla se enfrió con HCL, se extrajo con acetato de etilo y se lavó con agua hasta lograr un pH neutro, posteriormente se anhidrificó en Na₂SO₄ y el disolvente se destiló para alcanzar 67g de sólido blanco que es bis(2,2-dicloroacetato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno puro. Rendimiento 99%.

20 Segunda etapa: En un matraz de fondo redondo de 1 dm³, en nitrógeno, se cargó THF (330 cm³), NaH (7,85 g, 0,327 mol) y se agregó una solución de bis(2,2-dicloroacetato) de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno (62,6 g, 0,156 mol) disuelta en THF (50 cm³) en gotas a temperatura ambiente. La mezcla marrón oscuro se agitó a temperatura ambiente hasta que GC demostró que se completó la reacción (43 horas). Posteriormente, la mezcla se enfrió con agua, se agregó dietiléter y la capa orgánica se lavó con NaHCO₃ acuoso, después se anhidrificó en Na₂SO₄ y el disolvente se destiló para lograr un cruzo marrón oscuro que se destila a presión reducida. Se obtiene 25,1 g de un sólido amarillo, que consiste de 6-(terc-butil)-4-metilbenzo[d][1,3]dioxol-2-ona puro. Rendimiento 77%.

25 Tercera etapa: En un matraz de fondo redondo de 500 cm³, en nitrógeno, se introduce THF (175 cm³) y 6-(terc-butil)-4-metilbenzo[d][1,3]dioxol-2-ona (25g, 0,117 mol). La mezcla se enfrió a -5°C, luego se agrega dietilamina en gotas (6,9 cm³, 0,330 mol). Posteriormente, la mezcla llegó a temperatura ambiente y después de una hora de agitación, se agrega, en forma secuencial, con enfriamiento, trietilamina (14,7 cm³, 0,145 mol) y cloroformato de etilo (18 cm³, 0,145 mol). Después de 1 hora, la reacción se enfrió con HCl, se extrajo con acetato de etilo y se lavó con agua hasta lograr un pH neutro, posteriormente se anhidrificó en Na₂SO₄ y el disolvente se destiló para alcanzar 41,2 de una mezcla de dietilcarbamato de 4-(terc-butil)2-((etoxicarbonil)oxi)-6-,etilfenilo y dietilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo. Rendimiento 96%.

Ejemplo sintético 2

- 35 Mezcla de dipropilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo y dipropilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo.

[0049] El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo sintético 1 excepto que en la tercera etapa se utiliza dipropilamina en lugar de dietilamina.

Ejemplo sintético 3

- 40 Mezcla de dietilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo y dietilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo.

El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo sintético 1 excepto que se utiliza 3-metilcatechol en lugar de 3-metil-5-terc-butil-catechol en la primera etapa.

Ejemplo sintético comparativo 4

Dicarbonato de dietilo de 5-(terc-butil)3-metil-1,2-fenileno

- 45 La síntesis de dicarbonato de dietilo de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno se realizó de conformidad con la preparación general descrita en US2011/0130530.

Ejemplo sintético 5

Mezcla de dietilcarbamato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-4-(terc-butil)-6-metilfenilo y dietilcarbamato de 2-((butoxicarbonil)oxi)-5-(terc-butil)-3-metilfenilo.

El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo sintético 1 excepto que en la tercera etapa se utiliza cloroformato de butilo en lugar de cloroformato de etilo.

Ejemplo sintético 6

5 Mezcla de dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((isobutoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo y dietilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((isobutoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo.

[0053] El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo sintético 1 excepto que en la tercera etapa se utiliza cloroformato de isobutilo en lugar de cloroformato de etilo.

Ejemplo sintético 7

10 Mezcla de dipropilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenilo y dipropilcarbamato de 2-((etoxicarbonil)oxi)-6-metilfenilo.

El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo sintético 1 excepto que se utiliza 3-metilcatechol en lugar de 3-metil-5-terc-butil-catechol en la primera etapa y se utiliza dipropilamina en lugar de dietilamina en la tercera etapa.

Ejemplo sintético 8

15 Mezcla de dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo y dietilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenilo.

El procedimiento es el mismo que en el Ejemplo sintético 1 excepto que se utiliza 4-terc-butil-catechol en lugar de 3-metil-5-terc-butil-catechol en la primera etapa.

Procedimiento general para la preparación de aductos esféricos A y B

20 Se preparó una cantidad inicial de $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microesferoide de conformidad con el método descrito en el Ejemplo 2 de WO98/44009, pero que funciona a una escala mayor. Este aducto se denomina aducto A. El aducto sólido A se sometió posteriormente a una desalcoholización térmica a temperaturas crecientes de 30 a 130°C y funcionando en nitrógeno hasta alcanzar un contenido de alcohol de 1,9 moles por mol de MgCl_2 . Este aducto parcialmente desalcoholizado se denomina aducto B.

Procedimiento general para la polimerización de propileno

25 Se purgó un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación del catalizador, líneas de alimentación del monómero y una cubierta de termoestabilización con un flujo de nitrógeno de 70°C durante una hora. Posteriormente, a 30°C en flujo de propileno, se cargaron en secuencia con 75 mL de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt_3 , el donador de electrones externo indicado en la Tabla 1 (si se utiliza) y 0,006±0,010 g del componente catalizador sólido. La autoclave se cerró; posteriormente se agregaron 2,0 NL de hidrógeno. Luego, se colaron 1,2 kg de propileno líquido bajo agitación. La temperatura se elevó a 70°C en cinco minutos y la polimerización se realizó a esta temperatura durante dos horas. Al finalizar la polimerización, se removió el propileno no reactivo; el polímero se recuperó y secó a 70°C al vacío durante tres horas. El polímero se ponderó y fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de la fracción de insoluble en xileno (X.I.).

EJEMPLO 1

35 Preparación del componente catalizador sólido y polimerización

Se introdujeron 250 cm³ de TiCl_4 en un matraz de fondo redondo de 500 cm³, con agitador mecánico, enfriador, y termómetro, a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. Después del enfriamiento a 0°C, durante la agitación, se agregaron en forma secuencial en el matraz, el donador interno del ejemplo sintético 1 y 10,0 g de aducto esférico A. La cantidad del donador interno cargado fue tal como para cargar una relación molar Mg/donador de 6. La temperatura se elevó a 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Posteriormente, se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se captó a 100°C. Se removió el sobrenadante, y se agregó TiCl_4 fresco para alcanzar el volumen del líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y se captó el líquido sobrenadante. El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 cm³) en gradiente de temperatura a 60°C y una vez (100 cm³) a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó al vacío y se analizó. El componente catalizador sólido obtenido contiene 4,3% en peso de Ti y 18,0% en peso de donador interno. Los componentes catalizadores sólidos obtenidos se probaron en polimerización de propileno, utilizando el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

EJEMPLO 2

50 Preparación del componente catalizador sólido y polimerización

El procedimiento descrito anteriormente para el componente catalizador sólido 1 se repitió, utilizando el donador del ejemplo sintético 2 como donador interno. Los componentes catalizadores sólidos obtenidos se probaron en polimerización de propileno, utilizando el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

5 EJEMPLO 3

Preparación del componente catalizador sólido y polimerización

El procedimiento descrito anteriormente para el componente catalizador sólido 1 se repitió, utilizando el donador preparado en el ejemplo sintético 3. Los componentes catalizadores sólidos obtenidos se probaron en polimerización de propileno, utilizando el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

10 EJEMPLO 4

Preparación del componente catalizador sólido y polimerización

Se introdujeron 250 cm³ de TiCl₄ en un matraz de fondo redondo de 500 cm³, con agitador mecánico, enfriador, y termómetro, a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar a 0°C, durante la agitación, se agregaron, en forma secuencial en el matraz, el donador interno preparado en el ejemplo sintético 1 y 10,0 g del aducto esférico B. La cantidad del donador interno cargado fue tal como para cargar una relación molar Mg/donador de 8. La temperatura se elevó a 120°C y se mantuvo durante 1 hora. Posteriormente, se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se captó a 120°C. Se removió el sobrenadante, y se agregó TiCl₄ fresco para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y se captó el líquido sobrenadante. Después de remover el sobrenadante, se agregó TiCl₄ fresco adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y se captó el líquido sobrenadante. El sólido obtenido se lavó cuatro veces con heptano anhidro (4 x 100cm³) a 90°C y dos veces con iso-hexano anhidro (2 x 100 cm³) a 25°C, posteriormente se secó al vacío. El componente catalizador sólido obtenido contiene 3,2% en peso de Ti y 14,4% en peso de donador interno. Los componentes catalizadores sólidos obtenidos se probaron en polimerización de propileno, utilizando el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

EJEMPLOS 5-8

El procedimiento descrito anteriormente para el componente catalizador sólido 1 se repitió, utilizando los donadores preparados en los ejemplos sintéticos 5 a 8, respectivamente. Los componentes catalizadores sólidos obtenidos se probaron en polimerización de propileno, utilizando el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados y la composición catalizadora se informan en la Tabla 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Preparación del componente catalizador sólido y polimerización

El procedimiento descrito anteriormente para el componente catalizador sólido 1 se repitió, utilizando el donador preparado de conformidad con el ejemplo sintético 4 como donador interno. El componente catalizador sólido obtenido contiene un 2,6% peso de Ti y un 20,7% en peso de donador interno. Los componentes catalizadores sólidos obtenidos se probaron en polimerización de propileno, utilizando el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

40 Preparación del componente catalizador sólido 6 (ID = metiléster de N-cbz-L-prolina)

El procedimiento anteriormente descrito para el componente catalizador sólido 1 se repitió, utilizando el metiléster de N-cbz-L-prolina comercialmente disponible (Sigma-Aldrich). El componente catalizador sólido obtenido contiene un 5,4% en peso de Ti. Los componentes catalizadores sólidos obtenidos se probaron en polimerización de propileno, utilizando el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

45

TABLA 1

Ejemplo	Composición catalizadora		Polimerización			
	% en peso de ID	% en peso Ti	ED	Actividad	XI	MIL
				Kg/g	% en peso	g/10'
1	18	4,3	D	75	99,2	0,5
	"	"	C	82	98,9	0,3
	"	"	No ED	97	96,3	0,4
2	14,5	4	D	75	99,2	0,6
3	17,2	3,6	D	50	98,3	1,5
4	14,4	3,2	D	81	98,8	0,9
	"	"	C	80	98,7	0,4
	"	"	No ED	122	94,4	1,4
C1	20,7	2,6	D	36	98,5	3,6
C2	s/d	5,4	D	13	93,1	6,9
5	s/d	4,4	D	76	98,9	0,8
6	s/d	4,6	D	58	98,6	0,7
7	s/d	3,9	D	51	98,1	2,8
8	17,9	3,2	D	59	98,9	0,4

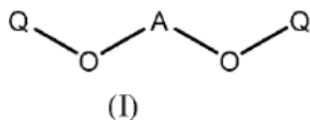
ED: Donador externo

D: Dicitlopentildimetoxisilano

5 C: Metilciclohexildimetoxisilano

REIVINDICACIONES

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



5

donde cada Q es un grupo $-\text{COOR}^1$ en donde R^1 se selecciona de grupos hidrocarburo C1-C15, que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O; o

un grupo $-\text{CON}(\text{R}^2)_2$ en donde los grupos R^2 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos R^1 que se pueden fusionar entre sí para formar uno o más ciclos, y A es un grupo de unión bivalente con la condición de que los grupos Q no pueden ser simultáneamente un grupo $-\text{COOR}^1$ o $-\text{CON}(\text{R}^2)_2$.

10

2. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1 en donde A es un grupo de unión bivalente con una longitud de cadena entre los dos radicales libres de 1 a 10 átomos.

3. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1 en donde el grupo de unión tiene la fórmula $(\text{ZR}^3_m)_n$ en donde, independientemente, Z se selecciona de C, Si, Ge, O, N, S o P, los grupos R^3 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o radicales hidrocarburo C1-C20, que contienen, opcionalmente, un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, que se pueden fusionar entre sí para formar uno o más ciclos, m es un número que satisface las valencias de Z y n es un número entero entre 1 y 10.

15

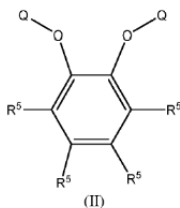
4. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 3 en donde el grupo de vinculación es aquel que se basa en grupos aromáticos, los cuales, a través de los átomos de anillos de carbono, pueden enlazar los dos oxígenos de fórmula (I).

20

5. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 4 en donde el grupo de vinculación se selecciona de grupos fenilo, opcionalmente sustituidos con halógenos o radicales alquilo C1-C20 que unen los átomos de oxígeno en posición 1,2 o 1,3 o 1,4 y los grupos naftaleno, opcionalmente sustituidos que vinculan los grupos oxígeno en las posiciones 1,2 o 2,3 o 1,8.

25

6. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1 en donde el donador se selecciona de los compuestos de fórmula (II)



en donde Q tienen el mismo significado que en la reivindicación 1 y R^5 se selecciona independientemente de hidrógeno, halógenos o grupos hidrocarburo C1-C15 opcionalmente sustituidos con heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, con la condición que al menos uno de R^5 sea diferente de hidrógeno.

30

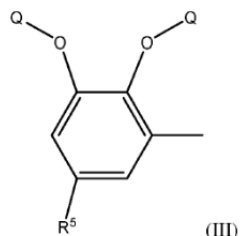
7. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 6 en donde al menos dos de los grupos R^5 son diferentes de hidrógeno.

8. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 7 en donde el anillo aromático de fórmula (II) se sustituye en la posición 3,5 con grupos R^5 se seleccionan de los grupos alquilo C1-C5.

35

9. El componente catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde los grupos R^1 y R^2 se seleccionan, independientemente de los grupos alquilo C1-C15, los grupos arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, los grupos cicloalquilo C3-C15 y los grupos arilalquilo o alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{15}$; con la condición de que los grupos R^2 también puedan ser hidrógeno.

10. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 6 en donde el donador se selecciona de los compuestos de fórmula (II)



en donde Q tiene el mismo significado que en la reivindicación 1 y R^5 es un grupo alquilo ramificado.

5 11. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 10 en donde R^1 y R^1 son grupos alquilo C1-C5 y R^5 es t-butilo.

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 y opcionalmente,

10 (iii) un compuesto donador de electrones externo.

13. El catalizador de conformidad con la reivindicación 12 en donde el donador externo se selecciona de los compuestos de silicio de fórmula $(R_7)_a(R_8)_bSi(OR_9)_c$, en donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero entre 1 y 4, la suma de (a+b+c) es 4 y R_7 , R_8 , y R_9 son radicales con 1 a 18 átomos de carbono que contienen, opcionalmente, heteroátomos.

15 14. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un sistema 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

20 iii. opcionalmente, un compuesto donador externo.