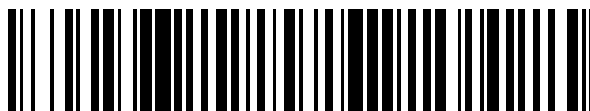


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 058**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2016 PCT/EP2016/057031**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16156473**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2016 E 16717270 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3277736**

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

30 Prioridad:

01.04.2015 EP 15162220

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

17.07.2019

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Pontaccio 10
20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**MIGNOGNA, ALESSANDRO;
KASHULIN, IGOR;
MORINI, GIAMPIERO y
NIFANT'EV, ILYA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 720 058 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 invención

- 5 La presente divulgación se refiere al campo de la química. En particular se refiere a componentes 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 un donador de electrones seleccionado de una clase específica de derivados de mercaptoésteres. La presente divulgación se refiere además a los catalizadores obtenidos a partir de dichos componentes y a su uso en procesos para la polimerización de olefinas, en particular propileno.

Antecedentes de la invención

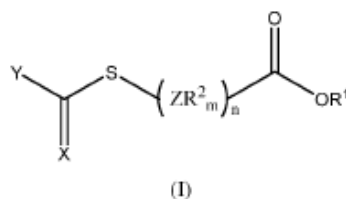
- 10 Los componentes catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas se han divulgado en la técnica. En cuanto a la polimerización de propileno, se usan catalizadores Ziegler-Natta que, en términos generales, comprenden un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el cual están soportados un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno, usado en combinación con un compuesto de Al-alquilo. Sin embargo, convencionalmente, cuando se requiere un polímero con una cristalinidad más elevada, también se necesita un donador externo (por ejemplo un alcoxisilano) con el fin de obtener una isotacticidad más elevada. Se usan ésteres de ácido ftálico, particularmente diisobutilftalato, como donadores internos en preparaciones de catalizadores. Los ftalatos se usan como donadores internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donador externo. El sistema catalizador proporciona buen rendimiento 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 suscitado preocupación recientemente debido a los problemas médicos asociados con su uso y algunos compuestos dentro de esta clase se han clasificado como fuente de problemas de salud graves.

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

- 25 Una de las clases investigadas es la de aciloxiésteres como se describe en el documento USP 7.351.778 que se obtienen formalmente mediante esterificación de derivados de ésteres de hidroxilo. Este documento no describe alternativas posibles a estas estructuras. Sorprendentemente, el solicitante ha encontrado que una clase particular de donadores en base a derivados de mercapto es adecuada para generar un amplio arreglo de moléculas con grupos funcionales iguales o diferentes que cuando se usan como donadores internos generan catalizadores que muestran un buen equilibrio de actividad y estereoespecificidad.
- 30

Compendio de la invención

Por consiguiente, se proporciona un componente catalizador para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti y un compuesto donador de electrones de la fórmula (I)



- 35 en la cual Z se selecciona de C, Si, O, N, S o P con la condición de que los átomos de O, S, P y N no estén unidos directamente ni al grupo carboxílico ni al átomo de azufre de la fórmula (I), los grupos R^2 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o un radical hidrocarburo C_1-C_{20} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos, m es un número que satisface las valencias de Z y n es un número entero que varía de 1 a 10, X es O o S, Y es $-OR^3$, $-NR^4R^5$ o grupos R^6 en los cuales R^1 y R^3 se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, los grupos R^4-R^5 , independientemente, son hidrógeno o grupos R^1 y los grupos R^6 tienen el mismo significado que los grupos R^1 .
- 40

Descripción detallada de la invención

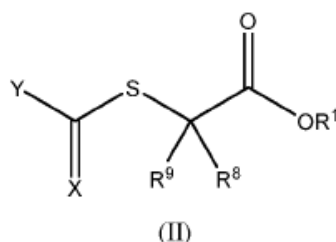
Preferiblemente, Z se selecciona de C y Si. En una realización más preferida, Z es carbono.

- 45 En una realización particular, el grupo $(ZR^2)_m$ de fórmula (I) puede seleccionarse del grupo que consiste en radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, opcionalmente sustituidos por grupos hidrocarburo C_1-C_{15} y/o

por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, y que tienen una longitud de cadena con puente que varía de 1 a 6 átomos y especialmente de 1 a 4 átomos.

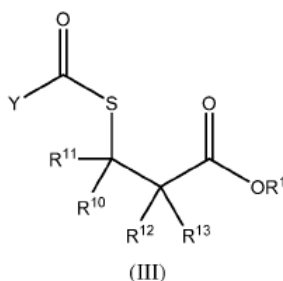
En una realización particularmente preferida, el grupo con puente es un grupo con puente alifático o alicíclico que tiene una longitud de cadena con puente de 1-6 átomos de carbono. Entre esta clase, grupos con puente particularmente preferidos son los de la fórmula $-(CR^7)_p-$ en la cual R^7 es independientemente hidrógeno o un radicales hidrocarburo C_1-C_{20} , opcionalmente sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos, p es un número que satisface la valencia disponible de carbono y s es un número de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4.

Estructuras preferidas en las cuales el grupo con puente es un grupo con puente alifático o alicíclico son aquellas de la fórmula (II)



en la cual X, Y y R^1 tienen el mismo significado descrito previamente y los grupos R^8-R^9 son independientemente hidrógeno o un radicales hidrocarburo C_1-C_{20} , opcionalmente sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos. En conexión con las estructuras de la fórmula (II) X es O o S, Y es preferiblemente un grupo OR^3 y, más preferiblemente, al menos uno de los grupos R^8-R^9 es diferente de hidrógeno y particularmente seleccionado de grupos alquilo C_1-C_{10} .

Otro grupo de estructuras preferidas en las cuales el grupo con puente es un grupo con puente alifático o alicíclico son aquellas de la fórmula (III)



en la cual Y y R^1 tienen el mismo significado descrito previamente, los grupos $R^{10}-R^{13}$ son independientemente hidrógeno o un radicales hidrocarburo C_1-C_{20} , opcionalmente sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos.

Preferiblemente, Y es un grupo $-OR^3$ como se definió previamente. Preferiblemente, R^3 es un grupo alquilo C_1-C_{10} y preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_5 lineal, especialmente etilo.

En otra realización preferida Y es $-NR^4R^5$, grupos $R^{10}-R^{13}$ son independientemente hidrógeno o un radicales alquilo C_1-C_5 y R^1 es un grupo alquilo C_1-C_5 lineal, especialmente etilo.

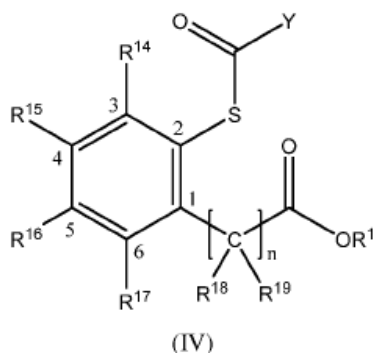
Cuando Y es R^6 se selecciona de anillos de fenilo. En una realización más preferida, el anillo de fenilo está monosustituido por un sustituyente que pertenece a los grupos hidrocarburo o halógeno. Entre los grupos hidrocarburo, los sustituyentes preferidos son grupos alquilo C_1-C_{10} , grupos arilo 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.

Los halógenos también son sustituyentes preferidos y entre ellos Cl, Br y F son los halógenos preferidos, siendo Cl el más preferido. Las posiciones preferidas son meta y/o para. Asimismo, otras posiciones además de meta y/o para podrían sustituirse por halógenos y/o grupos hidrocarburo.

Estructuras preferidas de la fórmula (III) son aquellas en las cuales al menos uno de los grupos $R^{10}-R^{11}$ se selecciona de radicales hidrocarburo C_1-C_{20} , preferiblemente de alquilo C_1-C_{10} , más preferiblemente de alquilo lineales C_3-C_{10} .

Otra clase de grupo con puente preferido es el que se basa en grupos arilo o alquilarilo que a través de los átomos de carbono pueden actuar como un puente. Entre ellos, son particularmente preferidos los grupos fenilo, opcionalmente sustituidos por halógenos o radicales alquilo C₁-C₂₀.

Particularmente preferidas son las estructuras de la fórmula (IV)



donde Y y R¹ tienen el significado definido previamente; los grupos R¹⁸ a R¹⁹, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C₁-C₁₅, que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si que puede fusionarse para formar uno o más ciclos, n es un número entero de 0 a 2 y R¹⁴-R¹⁷, independientemente, se seleccionan de hidrógeno, halógenos o grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ sustituidos opcionalmente por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si.

Preferiblemente, Y es un grupo -OR³ en el cual R³ es un grupo alquilo C₁-C₁₀ y preferiblemente un grupo alquilo C₁-C₅ lineal, especialmente etilo.

En una realización particularmente preferida n es 0, R¹ es un grupo alquilo C₁-C₁₀ y R¹⁴-R¹⁷ son hidrógeno.

Ejemplos no limitantes de estructuras de las fórmulas (I) y (II) son los siguientes:

- 15 2-(benzoiltio)propanoato de butilo, 2-((3-clorobenzoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-((3-clorobenzoil)tio)acetato de etilo, 2-((3-clorobenzoil)tio)propanoato de etilo, 2-((4-butilbenzoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-((4-butilbenzoil)tio)acetato de etilo, 2-((4-butilbenzoil)tio)propanoato de etilo, 2-((4-clorobenzoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-((4-clorobenzoil)tio)-3,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-((4-clorobenzoil)tio)-3-metilbutanoato de etilo, 2-((4-clorobenzoil)tio)acetato de etilo, 2-((4-clorobenzoil)tio)propanoato de etilo, 2-((4-clorofenilcarbonotioil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-((4-etilbenzoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-((4-etilbenzoil)tio)acetato de etilo, 2-((4-etilbenzoil)tio)propanoato de etilo, 2-((4-metilbenzoil)tio)acetato de etilo, 2-((4-metilbenzoil)tio)propanoato de etilo, 2-((4-propilbenzoil)tio)acetato de etilo, 2-((4-propilbenzoil)tio)propanoato de etilo, 2-((fenilcarbonotioil)tio)propanoato de etilo, 2-(benzoiltio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-(benzoiltio)-3-metilbutanoato de etilo, 2-(benzoiltio)-3-fenilpropanoato de etilo, 2-(benzoiltio)acetato de etilo, 2-(benzoiltio)propanoato de etilo, 2-metil-2-((4-metilbenzoil)tio)propanoato de etilo, 2-metil-2-((4-propilbenzoil)tio)propanoato de etilo, 2-metil-2-((4-propilfenilcarbonotioil)tio)propanoato de etilo, 3-metil-2-((4-propilbenzoil)tio)butanoato de etilo, 4-metil-2-((4-propilbenzoil)tio)pentanoato de etilo, 2-((1-naftoil)tio)propanoato de propilo, 2-((2-naftoil)tio)propanoato de propilo, 2-(benzoiltio)propanoato de propilo, 2-((dietilcarbamoil)tio)-3-metilbutanoato de butilo, 2-((dietilcarbamoil)tio)propanoato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)tio)-2-etilbutanoato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)tio)-2-isobutil-4-metilpentanoato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)tio)acetato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)tio)propanoato de etilo, 2-((dimetilcarbamoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-((dimetilcarbamoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-((dimetilcarbamoil)tio)acetato de etilo, 2-((dimetilcarbamoil)tio)propanoato de etilo, 2-((dipropilcarbamoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-(piperidino-1-carbonil)tio)propanoato de etilo, 2-(carbamoiltio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-(carbamoiltio)acetato de etilo, 2-(carbamoiltio)propanoato de etilo, 2-metil-2-((pirrolidina-1-carbonil)tio)propanoato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)tio)-3,3-dimetilbutanoato de isobutilo, 2-((dietilcarbamoil)tio)-3-metilbutanoato de isobutilo, 2-((etoxicarbonil)tio)-3-metilbutanoato de butilo, 2-((butoxicarbonil)tio)propanoato de etilo, 2-(etoxicarbonotioil)tio)propanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)tio)-2-etilbutanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)tio)-2-isobutil-4-metilpentanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)tio)acetato de etilo, 2-((etoxicarbonil)tio)propanoato de etilo, 2-((metoxicarbonotioil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-((metoxicarbonil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-((metoxicarbonil)tio)acetato de etilo, 2-((metoxicarbonil)tio)propanoato de etilo, 2-((fenoxicarbonil)tio)acetato de etilo, 2-((fenoxicarbonil)tio)propanoato de etilo, 2-metil-2-((fenoxicarbonil)tio)propanoato de etilo, 2-metil-2-((propoxicarbonotioil)tio)propanoato de etilo, 2-metil-2-((propoxicarbonil)tio)propanoato de etilo, 2-((etoxicarbonotioil)tio)-3,3-dimetilbutanoato de isobutilo, 2-((etoxicarbonil)tio)-3-metilbutanoato de isobutilo, 2-((2,2-dimetilpropanotioil)tio)-3-metilbutanoato de etilo, 2-(acetiltio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-(acetiltio)acetato de etilo, 2-(acetiltio)propanoato de etilo, 2-(acriloil)tio)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(etanotioil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-(etanotioil)tio)acetato de etilo, 2-(etanotioil)tio)propanoato de etilo, 2-(isobutiril)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 2-(isobutiril)tio)-3-metilbutanoato de etilo, 2-(isobutiril)tio)acetato de etilo, 2-(isobutiril)tio)propanoato de etilo, 2-

(pentanoiltio)acetato de etilo, 2-(propioniltio)propanoato de etilo, 2-metil-2-((2-fenilacetil)tio)propanoato de etilo, 2-metil-2-((2-feniletanotioil)tio)propanoato de etilo, 3-metil-2-((2-metilpropanetioil)tio)butanoato de etilo, 3-metil-2-(pivaloiltio)butanoato de etilo, 3-metil-2-(propanetioiltio)butanoato de etilo, 3-metil-2-(propioniltio)butanoato de etilo, 2-(acetiltio)acetato de isopentilo, 3-((3-clorobenzoil)tio)propanoato de butilo, 3-((4-propilbenzoil)tio)propanoato de butilo, 3-(benzoiltio)-2-metilpropanoato de butilo, 3-(benzoiltio)propanoato de butilo, 2,2-dimetil-3-((4-metilbenzoil)tio)propanoato de etilo, 2,2-dimetil-3-((4-propilbenzoil)tio)propanoato de etilo, 2-(benzoiltio)ciclohexanocarboxilato de etilo, 2-isobutil-3-(pivaloiltio)-2-propilheptanoato de etilo, 2-metil-3-((4-metilbenzoil)tio)butanoato de etilo, 2-metil-3-((4-propilbenzoil)tio)butanoato de etilo, 2-metil-3-((4-propilbenzoil)tio)propanoato de etilo, 3-((3-clorobenzoil)tio)-2,2-dimetilpropanoato de etilo, 3-((3-clorobenzoil)tio)-2-isobutil-2-propilheptanoato de etilo, 3-((3-clorobenzoil)tio)-2-metilbutanoato de etilo, 3-((3-clorobenzoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 3-((3-clorobenzoil)tio)butanoato de etilo, 3-((3-clorobenzoil)tio)propanoato de etilo, 3-((4-clorobenzoil)tio)-2,2-dimetilpropanoato de etilo, 3-((4-clorobenzoil)tio)-2-metilbutanoato de etilo, 3-((4-clorobenzoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 3-((4-clorobenzoil)tio)butanoato de etilo, 3-((4-clorobenzoil)tio)propanoato de etilo, 3-((4-metilbenzoil)tio)butanoato de etilo, 3-((4-metilbenzoil)tio)propanoato de etilo, 3-((4-propilbenzoil)tio)butanoato de etilo, 3-((4-propilbenzoil)tio)propanoato de etilo, 3-((4-propilfenilcarbonotioil)tio)propanoato de etilo, 3-((fenilcarbonotioil)tio)propanoato de etilo, 3-(acetiltio)propanoato de etilo, 3-(benzoiltio)-2,2-dimetilpropanoato de etilo, 3-(benzoiltio)-2-isobutil-2-propilheptanoato de etilo, 3-(benzoiltio)-2-metilbutanoato de etilo, 3-(benzoiltio)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(benzoiltio)butanoato de etilo, 3-(benzoiltio)propanoato de etilo, 3-(isobutiriltio)butanoato de etilo, 3-((3-clorobenzoil)tio)propanoato de metilo, 3-((diethylcarbamoil)tio)propanoato de butilo, 3-((etoxicarbonil)tio)propanoato de butilo, 2-metil-3-((fenoxicarbonil)tio)propanoato de etilo, 2-metil-3-((propoxicarbonil)tio)butanoato de etilo, 3-((diethylcarbamoil)tio)-2-isobutil-2-propilheptanoato de etilo, 3-((diethylcarbamoil)tio)-2-isobutil-2-propilheptanoato de etilo, 3-((diethylcarbamoil)tio)-2-metilbutanoato de etilo, 3-((diethylcarbamoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 3-((diethylcarbamoil)tio)propanoato de etilo, 3-((diisobutilcarbamoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 3-((dimetilcarbamoil)tio)-2-metilbutanoato de etilo, 3-((dimetilcarbamoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 3-((difenilcarbamoil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)tio)-2-isobutil-2-propilheptanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)tio)-2-metilbutanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 3-((isobutoxicarbonil)tio)-2-metilpropanoato de etilo, 3-((diethylcarbamoil)tio)propanoato de metilo, 3-((diethylcarbamoil)tio)butanoato de metilo, 3-((diethylcarbamoil)tio)propanoato de metilo, 3-((etoxicarbonotioil)tio)propanoato de metilo, 3-((etoxicarbonil)tio)butanoato de metilo, 3-((etoxicarbonil)tio)propanoato de metilo, benzotioato de S-(2-(3-oxopentil)fenilo), 4-((diethylcarbamoil)tio)butanoato de etilo, 4-((etoxicarbonotioil)tio)butanoato de etilo, 4-((etoxicarbonil)tio)butanoato de etilo, 4-(benzoiltio)butanoato de etilo, S-(2-(3-oxopentil)fenil)carbonoditioato de O-etilo, S-(2-(3-oxopentil)fenil)carbonotioato de O-etilo, diethylcarbamoilato de S-(2-(3-oxopentil)fenilo), 2-(2-((3-clorobenzoil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((4-clorobenzoil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((4-propilbenzoil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-(acetiltio)-5-(terc-butil)-3-metilfenil)acetato de etilo, 2-(2-(benzoiltio)-5-(terc-butil)fenil)acetato de etilo, 2-(2-(benzoiltio)fenil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(2-(benzoiltio)fenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((2-metilpropanetioil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((3-clorobenzoil)tio)-3-metilfenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((4-clorobenzoil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((4-propilbenzoil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((fenilcarbonotioil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-(butiriltio)-3-metilfenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-(isobutiriltio)fenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-3-metil-2-((4-propilbenzoil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-(diethylcarbamoil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((diethylcarbamoil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((diethylcarbamoil)tio)fenil)propanoato de etilo, 2-(2-((dimetilcarbamoil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((etoxicarbonotioil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((etoxicarbonil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((metoxicarbonil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((fenoxicarbonotioil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((fenoxicarbonil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((fenoxicarbonil)tio)fenil)propanoato de etilo, 2-(2-((propoxicarbonil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((pirrolidina-1-carbonil)tio)fenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((diethylcarbamoil)tio)-3-metilfenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)tio)-3-metilfenil)acetato de etilo, 3-metil-2-(2-((fenoxicarbonil)tio)fenil)butanoato de etilo, 2-(benzoiltio)benzoato de butilo, 2-((2,2-dimetilpropanetioil)tio)benzoato de etilo, 2-((2,4,6-trimetilbenzoil)tio)benzoato de etilo, 2-((2-metilpropanetioil)tio)benzoato de etilo, 2-((2-naftoil)tio)benzoato de etilo, 2-((2-fenilacetil)tio)benzoato de etilo, 2-((3-clorobenzoil)tio)-3,5-diisopropilbenzoato de etilo, 2-((3-clorobenzoil)tio)benzoato de etilo, 2-((4-butilbenzoil)tio)benzoato de etilo, 2-((4-clorobenzoil)tio)-3,5-diisopropilbenzoato de etilo, 2-((4-clorobenzoil)tio)benzoato de etilo, 2-((4-clorofenilcarbonotioil)tio)benzoato de etilo, 2-((4-propilbenzoil)tio)benzoato de etilo, 2-(benzoiltio)-3,5-diisopropilbenzoato de etilo, 2-(benzoiltio)-5-(terc-butil)-3-metilbenzoato de etilo, 2-(benzoiltio)-5-(terc-butil)benzoato de etilo, 2-(benzoiltio)benzoato de etilo, 2-(etanotioiltio)benzoato de etilo, 2-(isobutiriltio)benzoato de etilo, 2-(pivaloiltio)benzoato de etilo, 2-(propioniltio)benzoato de etilo, 3,5-diisopropil-2-((4-propilbenzoil)tio)benzoato de etilo, 3,5-diisopropil-2-((fenilcarbonotioil)tio)benzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((3-clorobenzoil)tio)-3-metilbenzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((3-clorobenzoil)tio)benzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((4-clorobenzoil)tio)benzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((4-propilbenzoil)tio)benzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-(2-(4-clorofenil)-2-oxoetil)-3-metilbenzoato de etilo, 5-(terc-butil)-3-metil-2-((4-propilbenzoil)tio)benzoato de etilo, 2-((4-clorobenzoil)tio)benzoato de propilo, 2-((diethylcarbamoil)tio)benzoato de butilo, 2-((diethylcarbamoil)tio)benzoato de etilo, 2-((diethylcarbamoil)tio)-3,5-diisopropilbenzoato de etilo, 2-((diethylcarbamoil)tio)-3,5-dimetilbenzoato de etilo, 2-((diethylcarbamoil)tio)-3-metilbenzoato de etilo, 2-((diethylcarbamoil)tio)-5-metilbenzoato de etilo, 2-

5 ((dietilcarbamoil)tio)benzoato de etilo, 2-(dimetilcarbamoil)tio)benzoato de etilo, 2-((dipropilcarbamoil)tio)benzoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)tio)-3,5-diisopropilbenzoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)tio)benzoato de etilo, 2-((metoxicarbonil)tio)benzoato de etilo, 2-((piperidina-1-carbonil)tio)benzoato de etilo, 2-((propoxicarbonil)tio)benzoato de etilo, 2-((pirrolidina-1-carbonotioil)tio)benzoato de etilo, 2-((pirrolidina-1-carbonil)tio)benzoato de etilo, 2-
 10 (carbamoil)tio)benzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)tio)-3-metilbenzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)tio)-3-metilbenzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonotioil)tio)-3-metilbenzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonotioil)tio)acetato de etilo, 3-((etoxicarbonil)tio)butanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)tio)propanoato de metilo, 3-((dietilcarbamoil)tio)butanoato de etilo, 3-((etoxicarbonotioil)tio)propanoato de etilo, 2-
 15 ((etoxicarbonil)tio)benzoato de etilo, 3-(acetiltio)-4-metilpentanoato de etilo, 3-((3-clorobenzoil)tio)hexanoato de etilo, 3-((3-clorobenzoil)tio)octanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)tio)hexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)tio)-4-metilpentanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)tio)octanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)tio)-3-fenilpropanoato de etilo, 3-(4-(terc-butil)fenil)-3-((etoxicarbonil)tio)propanoato de etilo, 3-(2,5-dimetilfenil)-3-((etoxicarbonil)tio)propanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)tio)hexanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)tio)-5-metilhexanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)tio)octanoato de etilo.

Los donadores de electrones divulgados en la presente solicitud pueden prepararse a partir de precursores de mercapto-éster disponibles en el mercado que pueden hacerse reaccionar con reactivos apropiados para formar el derivado Y. En el caso de que el precursor de mercapto-éster no esté disponible, los donadores de electrones pueden prepararse siguiendo el abordaje sintético descrito en el documento US2011/0282089 que se incorpora a modo de referencia.

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

Tal como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores comprenden, además de los donadores de electrones anteriores, 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 apoyados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es, preferiblemente, $MgCl_2$ en forma activa que se divulga en la bibliografía de patentes como un soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. Las Patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras que describieron el uso de estos compuestos en los catalizadores Ziegler-Natta. Se divulga en estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa, usados como soporte o co-soporte en componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, se caracterizan por espectros de rayos X en los cuales la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo ve su intensidad disminuida y es sustituida por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia los ángulos inferiores, en comparación con los de la línea más intensa.

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

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

La preparación del componente catalizador sólido puede ser llevada a cabo de acuerdo con varios métodos. Un método comprende la reacción entre alcoholatos o cloroalcoholatos de magnesio (en particular cloroalcoholatos preparados de acuerdo con el documento USP 4.220.554) y un exceso de $TiCl_4$ en presencia de los compuestos donadores de electrones a una temperatura de aproximadamente 80 a 120°C.

De acuerdo con un método preferido, el componente catalizador sólido puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_{m-y}X_y$, donde m es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y m, preferiblemente $TiCl_4$, 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, preferiblemente de 2 a 3,5, y R es un radical hidrocarburo que tiene 1-18 átomos de carbono. El aducto puede prepararse adecuadamente en forma esférica mediante el mezclado 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). Entonces, la emulsión se aplaca rápidamente, lo que causa 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 un compuesto de Ti o puede ser sometido previamente a una desalcoholización controlada térmica (80-130°C) con el fin de obtener un aducto en el que la cantidad de moles de alcohol sea en general inferior a 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede ser llevada a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholizado o como tal) en $TiCl_4$ frío (en general a 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ puede llevarse a cabo una o más veces. El compuesto donador de electrones derivado de mercapto se agrega preferiblemente durante el tratamiento con $TiCl_4$. La preparación de componentes 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.

5 El componente catalizador sólido obtenido de acuerdo con el método anterior muestra un área superficial (por método B.E.T.) que puede variar entre 20 y 500 m²/g y preferiblemente entre 50 y 400 m²/g y una porosidad total (por método B.E.T.) mayor que 0,2 cm³/g, preferiblemente entre 0,2 y 0,6 cm³/g. La porosidad (método Hg) debido a los poros con un radio de hasta 10.000 Å puede variar entre 0,3 y 1,5 cm³/g, preferiblemente entre 0,45 y 1 cm³/g. El componente catalizador sólido tiene un tamaño de partícula promedio que varía de 5 a 120 µm y más preferiblemente de 10 a 100 µm.

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

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

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

20 En particular, es un objeto de la presente invención un catalizador para la polimerización de olefinas CH₂=CHR, en las que 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 catalizador sólido como se divulgó anteriormente y

(ii) un compuesto de alquilaluminio y opcionalmente,

(iii) un compuesto donador de electrones externo

25 El compuesto de alquilo-Al (ii) se elige preferiblemente de entre los compuestos de trialquilaluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como AlEt₂Cl y Al₂Et₃Cl₃, posiblemente mezclados con los trialquilaluminios citados anteriormente.

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

Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es la de los compuestos de silicio de la fórmula ((R₇)_a(R₈)_bSi(OR₉)_c, 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; R₇, R₈, y R₉ son radicales con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Particularmente preferidos son los compuestos de silicio en los cuales a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R₇ y R₈ se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos y R₉ es un grupo alquilo C₁-C₁₀, en particular metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donador C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano (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-dietilaminotrietoxisilano. Más aun, también son preferidos los compuestos de silicio en los cuales a es 0, c es 3, R₈ es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R₉ es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

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

Por lo tanto, constituye una realización adicional de la presente divulgación un proceso para la (co)polimerización de olefinas CH₂=CHR, en las que 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:

50 (i) el componente catalizador sólido que comprende Mg, Ti y un compuesto donador de electrones de la fórmula (I) como se describió anteriormente;

(ii) un compuesto de alquilaluminio y

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

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

La temperatura de polimerización puede variar de 20 a 120°C, preferiblemente de 40 a 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión de trabajo varía entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa, la presión operativa puede variar entre 1 y 8 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 5 MPa.

En la polimerización de propileno que usa el catalizador de la presente divulgación y en las condiciones de polimerización estándar descritas en la sección experimental es posible obtener actividades de polimerización que varían de 25 a 50 kg/g cat. combinadas con isotacticidad de polímero alta expresada por un valor de materia insoluble en xileno de más de 97,5%, preferiblemente más de 98%p.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor el objeto sin limitarlo.

Ejemplos

Determinación de X.I.

Se colocaron 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo equipado con un enfriador y un condensador de reflujo y esto se mantuvo en nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó hasta 135°C y se mantuvo en agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar hasta 25°C en agitación continua y luego se filtró el polímero insoluble. A continuación, el filtrado se evaporó en 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.

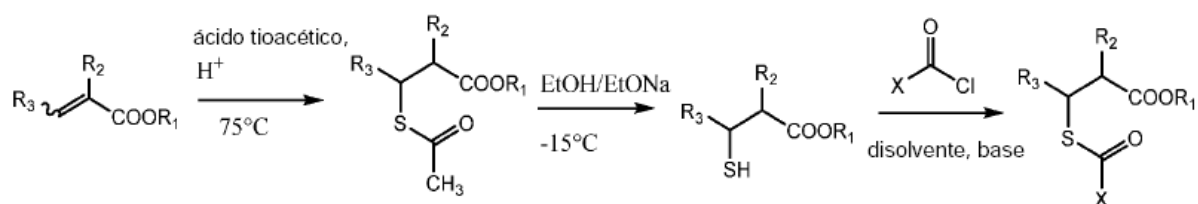
El contenido del donador de electrones se ha llevado a cabo a través de cromatografía gaseosa. El componente sólido se disolvió en agua ácida. La solución se extrajo con acetato etílico, se agregó un estándar interno y se analizó una fase orgánica en un cromatógrafo de gases para determinar la cantidad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

Velocidad de flujo en estado fundido (MFR)

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

Síntesis de donadores

Los donadores de electrones en los ejemplos 1-5, 7, 10-13, 16-17, se han preparado a partir de precursores de mercapto-éster disponibles en el mercado. Los donadores de electrones en los otros ejemplos se han preparado de acuerdo con el abordaje sintético descrito en el documento US2011/0282089 también ilustrado a continuación:



Procedimiento general para la preparación del componente catalizador sólido

Todos los componentes catalizadores se han preparado de acuerdo con el siguiente procedimiento.

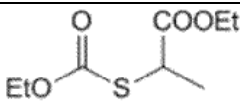
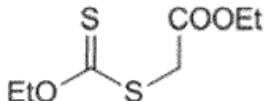
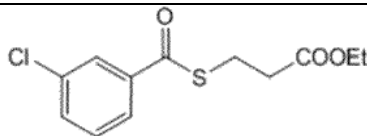
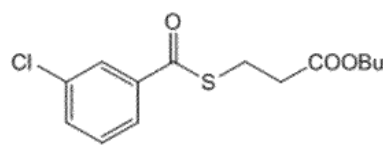
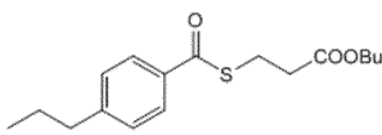
Se introdujeron 250 mL de TiCl_4 a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 mL, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después del enfriamiento a 0°C, mientras se agitaba, se agregó secuencialmente donador interno y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente) en el matraz. La cantidad de donador interno cargado era tal de modo de cargar una relación molar de Mg/donador de 6. La temperatura se aumentó hasta 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Después se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100°C. Luego de eliminar el sobrenadante, se agregó TiCl_4 nuevo adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón.

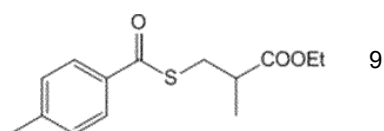
El sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 mL) en un gradiente de temperatura hasta alcanzar 60°C y una vez (100 mL) a temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

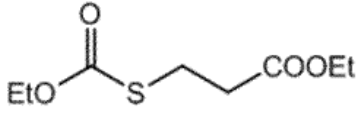
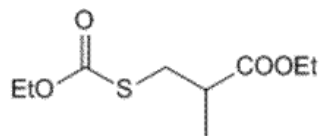
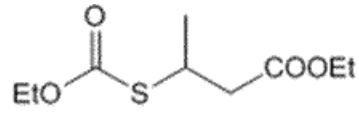
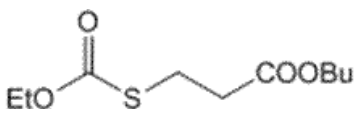
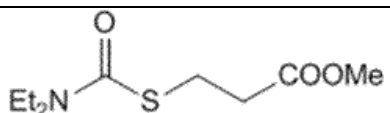
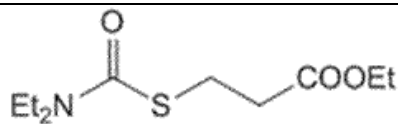
Procedimiento general para la polimerización de propileno

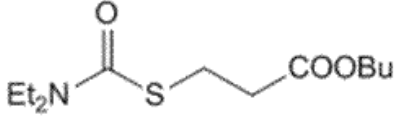
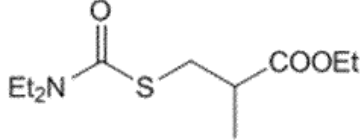
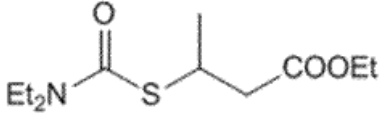
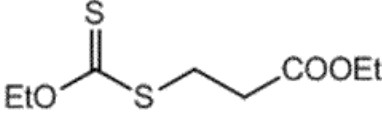
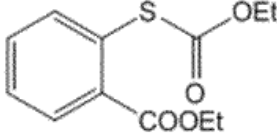
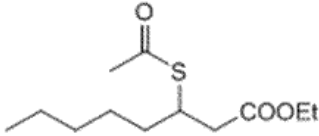
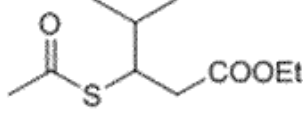
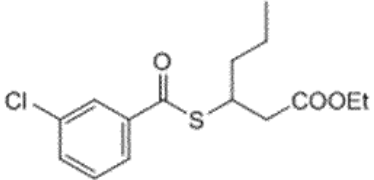
- 5 Todos los componentes catalizadores sólidos se han evaluado de acuerdo con el siguiente procedimiento. Un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación de catalizadores, líneas de alimentación de monómeros y camisa termostática, se purgó con flujo de nitrógeno a 70°C durante una hora. Luego, a 30°C, en un flujo de propileno, se cargaron secuencialmente 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt₃, 0,076 g de dicitlopentildimetoxisilano (donador D) y 0,006 ÷ 0,010 g de componente catalizador sólido. El autoclave se cerró; posteriormente se añadió 2,0 NI de hidrógeno. Luego, en agitación, se introdujeron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó hasta 70°C en cinco minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante dos horas. Al finalizar la polimerización, se eliminó el propileno sin reaccionar; el polímero se recuperó y se secó a 70°C al vacío durante tres horas. A continuación, el polímero se pesó y se fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de la fracción insoluble en xileno (X.I.).
- 10

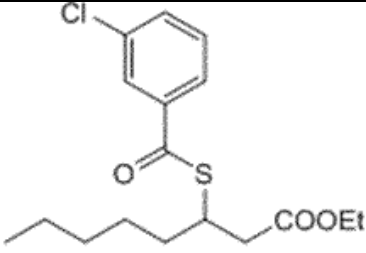
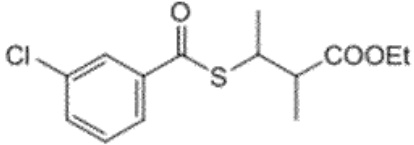
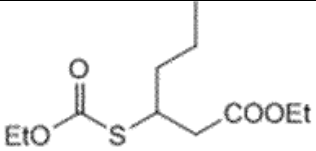
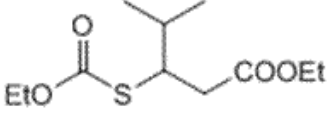
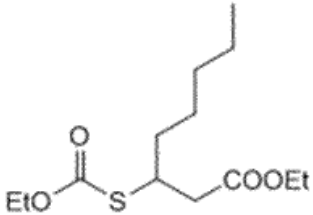
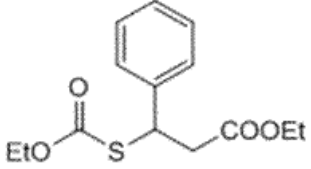
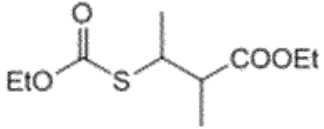
Tabla 1. Composición y rendimiento de los catalizadores ejemplificados

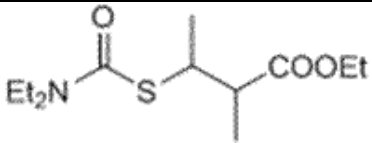
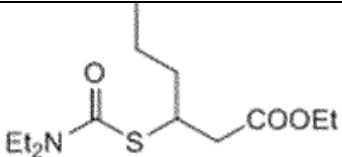
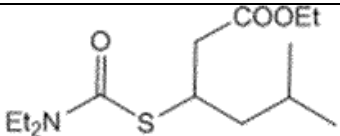
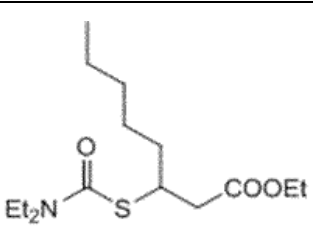
Ej.	Composición catalizadora		Polimerización			
	Donador interno		Ti	Millaje	XI	MIL
	Estructura / Nombre	%p.	%p.	kg/g	%p.	g/10'
1	 2-((etoxicarbonil)tio)propanoato de etilo	10,1	2,9	32	96,6	8,1
2	 2-((etoxicarbonotioil)tio)acetato de etilo	5,0	4,0	32	95,2	6,6
3	 3-((3-clorobenzoil)tio)propanoato de etilo	107	2,8	21	96,3	5,3
4	 3-((3-clorobenzoil)tio)propanoato de butilo	15,0	2,6	18	98,3	5,5
5	 3-((4-propilbenzoil)tio)propanoato de butilo	15,4	2,9	18	96,3	9,9
		13,3	3,2	24	96,0	8,3



6	2-metil-3-((4-metilbenzoi)tio)propanoato de etilo					
7	 3-((etoxicarbonil)tio)propanoato de etilo	8,4	2,4	22	98,4	4,5
8	 3-((etoxicarbonil)tio)-2-metilpropanoato de etilo	10,2	2,4	29	97,3	3,7
9	 3-((etoxicarbonil)tio)butanoato de etilo	12,0	2,3	34	98,3	3,6
10	 3-((etoxicarbonil)tio)propanoato de butilo	8,7	2,2	27	98,3	4,7
11	 3-((dietilcarbamoil)tio)propanoato de metilo	4,9	3,3	19	97,0	3,1
12	 3-((dietilcarbamoil)tio)propanoato de etilo	11,7	2,6	27	97,5	3,7

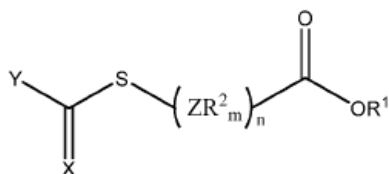
13	 <p>3-((diethylcarbamoyl)thio)propanoato de butilo</p>	9,7	2,8	27	97,0	3,5
14	 <p>3-((diethylcarbamoyl)thio)-2-metilpropanoato de etilo</p>	9,9	2,4	29	96,6	3,1
15	 <p>3-((diethylcarbamoyl)thio)butanoato de etilo</p>	13,0	2,5	41	97,2	2,8
16	 <p>3-((etoxicarbonotioil)thio)propanoato de etilo</p>	n.d.	3,1	22	96,6	6,2
17	 <p>2-((etoxicarbonil)thio)benzoato de etilo</p>	9,7	3,6	29	94,2	7,5
18	 <p>3-(acetiltio)octanoato de etilo</p>	n.d.	3,2	34	95,9	9,3
19	 <p>3-(acetiltio)-4-metilpentanoato de etilo</p>	n.d.	3,4	28	95,8	10,5
20	 <p>3-((3-clorobenzoil)thio)hexanoato de etilo</p>	18,0	2,6	42	97,8	4,8

21	 <p>3-((3-clorobenzoil)tio)octanoato de etilo</p>	20,6	2,7	50	97,7	4,7
22	 <p>3-((3-clorobenzoil)tio)-2-metilbutanoato de etilo</p>	16,1	2,9	36	97,1	4,3
23	 <p>3-((etoxicarbonil)tio)hexanoato de etilo</p>	18,1	2,4	41	98,6	2,3
24	 <p>3-((etoxicarbonil)tio)-4-metilpentanoato de etilo</p>	15,6	2,8	24	98,1	4,4
25	 <p>3-((etoxicarbonil)tio)octanoato de etilo</p>	16,2	3,0	54	98,7	4,7
26	 <p>3-((etoxicarbonil)tio)-3-fenilpropanoato de etilo</p>	16,4	2,8	35	98,1	5,1
27	 <p>3-((etoxicarbonil)tio)-2-metilbutanoato de etilo</p>	14,0	2,9	44	98,3	4,0

28	 <p>3-((diethylcarbamoyl)thio)-2-metilbutanoato de etilo</p>	12,1	2,7	47	97,6	4,6
29	 <p>3-((diethylcarbamoyl)thio)hexanoato de etilo</p>	12,5	2,7	58	98,2	1,9
30	 <p>3-((diethylcarbamoyl)thio)-5-metilhexanoato de etilo</p>	13,1	3,3	50	97,0	5,0
31	 <p>3-((diethylcarbamoyl)thio)octanoato de etilo</p>	13,6	3,2	62	97,7	4,0

REIVINDICACIONES

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



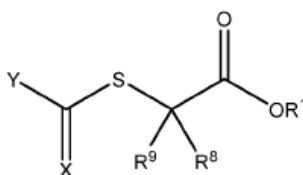
(I)

5 en la cual Z se selecciona de C, Si, O, N, S o P con la condición de que los átomos de O, S, P y N no estén unidos directamente ni al grupo carboxílico ni al átomo de azufre de la fórmula (I), los grupos R^2 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o un radicales hidrocarburo C_1-C_{20} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos, m es un número que satisface las valencias de Z y n es un número entero que varía de 1 a 10, X es O o S, Y es $-OR^3$, $-NR^4R^5$ o grupos R^6 en los
10 cuales R^1 y R^3 se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si, los grupos R^4-R^5 , independientemente, son hidrógeno o grupos R^1 y los grupos R^6 tienen el mismo significado que los grupos R^1 .

2. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en Z se selecciona de C y Si.

3. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 2 en el cual $-(ZR^2)_m-$ se selecciona del grupo que consiste en radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, opcionalmente sustituidos por grupos hidrocarburo C_1-C_{15} y/o por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, y que tienen una longitud de cadena con puente que varía de 1 a 6 átomos.

4. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 3 en el cual el compuesto donador de electrones tiene la siguiente fórmula (II)



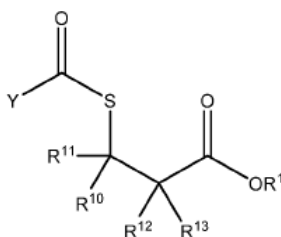
(II)

20 en la cual X, Y y R^1 tienen el mismo significado especificado en la reivindicación 1 y los grupos R^8-R^9 son independientemente hidrógeno o un radicales hidrocarburo C_1-C_{20} , opcionalmente sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos.

5. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 4 en el cual X es O o S, e Y es un grupo OR^3 .

25 6. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual al menos uno de los grupos R^8-R^9 es diferente de hidrógeno y se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{10} .

7. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 3 en el cual el compuesto donador de electrones se selecciona de los de la fórmula (III)



(III)

en la cual Y y R¹ tienen el mismo significado especificado en la reivindicación 1, los grupos R¹⁰-R¹³ son independientemente hidrógeno o radicales hidrocarburo C₁-C₂₀, opcionalmente sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos.

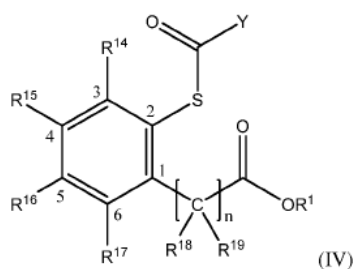
5 8. El componente catalizador sólido de la reivindicación 7 en el cual Y es un grupo -OR³ en el cual R³ es un grupo alquilo C₁-C₁₀.

9. El componente catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 7 en el cual Y es -NR⁴R⁵, los grupos R¹⁰ a R¹³ son independientemente hidrógeno o un radicales alquilo C₁-C₅ y R¹ es un grupo alquilo C₁-C₅ lineal.

10. El componente catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 7 en el cual R⁶ se selecciona de anillos fenilo monosustituidos por un sustituyente que pertenece a grupos hidrocarburo o halógeno.

10 11. El componente catalizador sólido de acuerdo con una de las reivindicaciones 7-10 en el cual al menos uno de los grupos R¹⁰-R¹¹ se selecciona de radicales hidrocarburo C₁-C₂₀.

12. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 3 en el cual el compuesto donador de electrones se selecciona de los de la fórmula (IV)



15 donde Y y R¹ tienen el significado especificado en la reivindicación 1; grupos R¹⁸ a R¹⁹, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C₁-C₁₅, que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y Si que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos, n es un número entero de 0 a 2 y R¹⁴-R¹⁷, independientemente, se seleccionan de hidrógeno, halógenos o grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ sustituidos opcionalmente por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si.

20 13. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 12 en el cual n es 0, Y es un grupo -OR³ en el cual R³ es un grupo alquilo C₁-C₁₀, R¹ es un grupo alquilo C₁-C₁₀ y R¹⁴-R¹⁷ son hidrógeno.

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

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

- un compuesto de alquilaluminio y opcionalmente,

25 - un compuesto donador de electrones externo.

15. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas CH₂=CHR', en las que R' es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende el catalizador de la reivindicación 14.