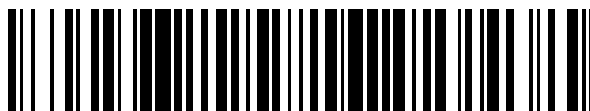


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 145**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2016 PCT/EP2016/054772**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16142334**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2016 E 16709005 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 3268396**

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

30 Prioridad:

10.03.2015 EP 15158458

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

14.10.2019

73 Titular/es:

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

Via Pontaccio 10

20121 Milano, IT

72 Inventor/es:

MIGNOGNA, ALESSANDRO;

MORINI, GIAMPIERO y

CHEVALIER, REYNALD

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 727 145 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 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 compuesto donador de electrones que contiene un éster y grupo funcional carbamato. 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 divulgan en la técnica. En cuanto a la polimerización de propileno, se usa industrialmente el catalizador Ziegler-Natta que, en términos generales, comprende 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, cuando se desea un polímero con una cristalinidad más elevada, también se
- 15 necesita un donador externo (por ejemplo un alcoxisilano) con el fin de obtener una isotacticidad más elevada. Una de las clases más usadas de donadores internos está constituida por los ésteres de ácido ftálico, siendo el diisobutilftalato el más usado. Los ftalatos se usan como donadores internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donador externo. Este 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.

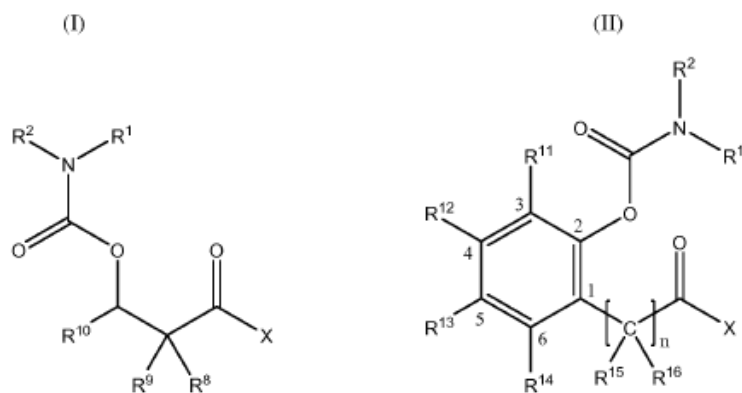
Por consiguiente, las actividades de investigación se han dedicado a descubrir clases alternativas de donadores internos para su uso en la preparación de componentes catalizadores para la polimerización de propileno.

- 25 Algunos de los catalizadores evaluados contienen estructuras de donadores que tienen al mismo tiempo grupos amido y grupos éster. La Publicación PCT No. WO2006/110234 describe derivados de aminoácidos que incluyen un grupo carbamato y una función de éster libre. Los catalizadores generados por estas estructuras tienen muy baja actividad y estereoespecificidad en polimerización de propileno en masa (ver la Tabla 2 de la Publicación PCT No. WO2006/110234).

- 30 Compendio de la invención

Sorprendentemente, el solicitante ha encontrado que una clase de donadores que contiene tanto una función de carbamato como de éster dentro de una estructura específica genera catalizadores que muestran un interesante equilibrio de actividad y estereoespecificidad.

- 35 Por consiguiente, la presente divulgación proporciona un componente catalizador para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti, halógeno y un donador de electrones de la fórmula (I) o (II)



en las cuales

- R¹ y R², independientemente, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C₁-C₁₅;

- X es un grupo $-OR^3$ o $-NR^4R^5$ en el cual R^3 se selecciona de grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contiene opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y los grupos R^4-R^5 , independientemente, son hidrógeno o grupos R^3 que pueden fusionarse para formar un ciclo;

5 - los grupos R^8-R^{10} son independientemente hidrógeno o 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;

-los grupos R^{15} a R^{16} , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos R^3 que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos, n es un número entero de 0 a 2; y

- $R^{11}-R^{14}$, independientemente, se seleccionan de hidrógeno, halógenos o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} opcionalmente sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si.

10 Descripción detallada de la invención

Estructuras preferidas de la fórmula (II) son aquellas en las cuales al menos uno, y preferiblemente al menos dos, de los grupos $R^{11}-R^{14}$ son diferentes a hidrógeno. En particular, estructuras preferidas son aquellas en las cuales el anillo aromático se sustituye en la posición 3,5 y/o 6. Se prefiere también la sustitución en las posiciones 4, 3 y/o 6. En todos estos casos, los grupos $R^{11}-R^{14}$ se seleccionan preferiblemente de grupos alquilo C_1-C_5 . Particularmente preferida es la sustitución en la posición 3 y/o 6 con un grupo alquilo primario, especialmente metilo, y en la posición 4 y/o 5 con un grupo alquilo terciario, especialmente terc-butilo.

Las estructuras preferidas de la fórmula (II) son aquellas en las cuales n es 1, preferiblemente combinadas con R^{15} y R^{16} , siendo hidrógeno especialmente cuando se combinan con el anillo aromático sustituido como se describió anteriormente.

20 En las estructuras de las fórmulas (I)-(II) X se selecciona independientemente de $-OR^3$ o $-NR^4R^5$. Preferiblemente, X se selecciona de grupos $-OR^3$.

Preferiblemente, en las estructuras de las fórmulas (I)-(II) los grupos R^3 se seleccionan independientemente de grupos alquilo C_1-C_{15} , grupos arilo C_6-C_{14} , grupos cicloalquilo C_3-C_{15} y grupos arilalquilo o alquilarilo C_7-C_{15} ; lo mismo se aplica a los grupos R^4 y R^5 que pueden ser adicionalmente hidrógeno. Más preferiblemente, los grupos R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente de grupos alquilo C_1-C_{10} e incluso más preferiblemente de grupos alquilo C_1-C_5 , en particular etilo.

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 con respecto al peso total del componente catalizador sólido.

30 Ejemplos de estructuras de acuerdo con las fórmulas (I-II) son los siguientes:

2-((dietilcarbamoil)oxi)-3,5-diisopropilbenzoato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)oxi)-3,5-dimetilbenzoato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilbenzoato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)oxi)-5-metilbenzoato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)oxi)benzoato de etilo, 2-((dimetilcarbamoil)oxi)benzoato de etilo, 2-((dipropilcarbamoil)oxi)benzoato de etilo, 2-(carbamoiloxi)benzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilbenzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)benzoato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)oxi)benzoato de propilo, dietilcarbamato de 2-((dietilcarbamoil)-4,6-diisopropilfenilo, dietilcarbamato de 2-((dietilcarbamoil)-4,6-dimetilfenilo, dietilcarbamato de 2-((dietilcarbamoil)-4-metilfenilo, dietilcarbamato de 2-((dietilcarbamoil)-6-metilfenilo, carbamato de 2-((dietilcarbamoil)fenilo, dietilcarbamato de 2-((dietilcarbamoil)fenilo, dimetilcarbamato de 2-((dietilcarbamoil)fenilo, dipropilcarbamato de 2-((dietilcarbamoil)fenilo, dimetilcarbamato de 2-((dimetilcarbamoil)fenilo, dietilcarbamato de 2-((dipropilcarbamoil)fenilo, carbamato de 2-carbamoilfenilo, dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)-6-metilfenilo, dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)fenilo, piperidina-1-carboxilato de 2-(2-etoxi-2-oxoetil)fenilo, pirrolidina-1-carboxilato de 2-(2-etoxi-2-oxoetil)fenilo, 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)-3,5-diisopropilfenil)acetato de etilo, 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)-3,5-dimetilfenil)acetato de etilo, 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenil)acetato de etilo, 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)-5-metilfenil)acetato de etilo, 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo)-3,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo)-3-metilbutanoato de etilo, 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)fenil)butanoato de etilo, 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)fenil)pentanoato de etilo, 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)fenil)propanoato de etilo, 2-(2-((dimetilcarbamoil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((dipropilcarbamoil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(2-(carbamoiloxi)fenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenil)-2-metilpropanoato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenil)pentanoato de etilo, 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo)acetato de metilo, 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)fenil)acetato de propilo, dietilcarbamato de 2-(2-(dietilamino)-2-oxoetil)-4,6-diisopropilfenilo, carbamato de 2-(2-(dietilamino)-2-oxoetil)fenilo, dietilcarbamato de 2-(2-(dietilamino)-2-oxoetil)fenilo, dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-(2-(dietilamino)-2-oxoetil)-6-metilfenilo, 3-(2-((dietilcarbamoil)oxi)fenil)-2-metilbutanoato de etilo, 3-(2-((dietilcarbamoil)oxi)fenil)propanoato de etilo, 3-(5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenil)propanoato de etilo, dietilcarbamato de 2-(3-(dietilamino)-3-oxopropil)fenilo, dietilcarbamato de 2-(4-(dietilamino)-3-metil-4-oxobutan-2-il)fenilo, dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-(3-(dietilamino)-3-oxopropil)-6-metilfenilo, piperidina-1-carboxilato de 4-

etoxi-4-oxobutan-2-ilo, pirrolidina-1-carboxilato de 4-etoxi-4-oxobutan-2-ilo, 3-((dietilcarbamoil)oxi)-2-metilbutanoato de butilo, 3-((dietilcarbamoil)oxi)-2,2,3-trimetilbutanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)oxi)-2,2-dimetilbutanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)oxi)-2,2-dimetilpropanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)oxi)-2-isobutil-2-propilheptanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)oxi)-2-metilbutanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)oxi)-2-metilpentanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)oxi)-2-metilpropanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)oxi)butanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)oxi)propanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)oxi)butanoato de etilo, 3-(carbamoiloxi)butanoato de etilo, 3-((dietilcarbamoil)oxi)-2-metilbutanoato de propilo, dietilcarbamato de 4-(dietilamino)-3,3-dimetil-4-oxobutan-2-ilo, dietilcarbamato de 4-(dietilamino)-3-metil-4-oxobutan-2-ilo, dietilcarbamato de 4-(dietilamino)-4-oxobutan-2-ilo, 2-((dietilcarbamoil)oxi)-2-metilpropanoato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)oxi)-2-fenilacetato de etilo, 2-((dietilcarbamoil)oxi)-3,3-dimetilbutanoato de etilo, 4-((dietilcarbamoil)oxi)-2-metilbutanoato de etilo, 4-((dietilcarbamoil)oxi)butanoato de etilo, 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentanoato de etilo, 8-((dietilcarbamoil)oxi)-1-naftoato de etilo, dietilcarbamato de 4-(dietilamino)-3-metil-4-oxobutilo, dietilcarbamato de 4-(dietilamino)-4-oxobutilo, dietilcarbamato de 5-(dietilamino)-5-oxopentan-2-ilo.

Los compuestos que se encuentran en las fórmulas (I)-(II) pueden prepararse haciendo reaccionar un hidroxiéster o hidroxiamida de la fórmula general HO-A-COX con un cloruro de carbamoilo $R^1R^2N-CO-Cl$ en presencia de una base tal como una amina terciaria. En el componente catalizador sólido de la presente divulgación, la cantidad de átomos de Ti en el componente catalizador sólido es preferiblemente mayor que 2,5%p. más preferiblemente mayor que 3,0%, con respecto al peso total de dicho componente catalizador.

Tal como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores de la presente divulgación 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 soportados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es, preferiblemente, $MgCl_2$ en forma activa que se divulga 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. Estas patentes divulgan dihaluros de magnesio en forma activa, usados como soporte o co-soporte en componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, caracterizados 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 divulgación 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.

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 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; 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 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 Patentes Europeas EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 y WO98/44001.

El componente catalizador sólido obtenido de acuerdo con el método anterior muestra un área superficial (por método B.E.T.) entre 20 y 500 m^2/g y preferiblemente entre 50 y 400 m^2/g y una porosidad total (por método B.E.T.) mayor que 0,2 cm^3/g , preferiblemente entre 0,2 y 0,6 cm^3/g . La porosidad (método Hg) debido a los poros con un radio de hasta 10.000 Å varía entre 0,3 y 1,5 cm^3/g , preferiblemente entre 0,45 y 1 cm^3/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 .

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

- 5 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 1,5.

10 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 disponibles.

En particular, es un objeto de la presente divulgación un catalizador para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, 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
 15 (ii) un compuesto de alquilaluminio y opcionalmente,
 (iii) un compuesto donador de electrones externo.

20 El compuesto de alquilo-Al (ii) se elige preferiblemente de entre los compuestos de trialquilaluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como AlEt_2Cl y $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, posiblemente mezclados con los trialquilaluminios citados anteriormente.

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

25 Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es la de los compuestos de silicio de la fórmula $((\text{R}_7)_a(\text{R}_8)_b\text{Si}(\text{OR}_9)_c$, 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; R_7 , R_8 , y R_9 son radicales con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Particularmente preferidos son los compuestos de silicio en los cuales a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R_7 y R_8 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos y R_9 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, en particular metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donador C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, 30 diciclopentildimetoxisilano (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, R_8 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R_9 es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y 35 texiltrimetoxisilano.

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

40 Por lo tanto, constituye un objeto adicional de la presente divulgación un proceso para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 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:

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

45 El proceso de polimerización puede llevarse a cabo de acuerdo con varias técnicas, 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.

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

Los siguientes ejemplos se proporcionan a los efectos de ilustrar adicionalmente la presente divulgación.

Caracterizaciones

Determinación de X.I.

5 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. %.

10 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.

15 Velocidad de flujo en estado fundido (MFR)

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

Ejemplos

El éster metílico de N-Z-L-prolina usado en el ejemplo comparativo 1 es comercializado por Sigma- Aldrich.

Procedimiento general para la preparación de los aductos esféricos

20 Una cantidad inicial de $MgCl_2 \cdot 2.8C_2H_5OH$ microesferoide se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009, pero operando a una escala mayor.

Procedimiento general para la preparación del componente catalizador sólido

25 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
30 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

35 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 una corriente de nitrógeno a 70°C durante una hora. Luego, a 30°C, en un flujo de propileno, se cargaron secuencialmente con 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de $AlEt_3$, el donador de electrones externo indicado en la Tabla 1 (si se usó) y 0,006 ÷ 0,010 g de componente catalizador sólido. El autoclave se cerró; posteriormente se
40 añadió 2,0 NL 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.).

45 Síntesis de donadores

Síntesis del donador usado en el Ejemplo 1

50 Una mezcla de ácido 3,5-diisopropil-2-hidroxibenzoico (8,00 g, 36,2 mmol) y cloruro de tionilo (20 mL) se calienta a reflujo durante 1 hora. Después de enfriar el cloruro de tionilo en exceso se retira al vacío y el residuo se recoge en diclorometano (50 mL). La solución de diclorometano se agrega por goteo entonces a una solución de dietilamina (20 mL) en diclorometano (100 mL), se enfría hasta 0°C y la solución resultante se deja agitar durante 1 hora. La dietilamina y el diclorometano en exceso se retiran al vacío y el residuo se recoge con diclorometano (300 mL). La

fase orgánica se lava con ácido clorhídrico 1M (100 mL) y agua (100 mL), (MgSO_4) se seca, se filtra y el disolvente se retira al vacío. El residuo se disuelve en tolueno (100 mL) y luego se agrega TiCl_4 (4 mL, 36,2 mmol), seguido por cloruro de dietilcarbamoilo (5 mL, 39 mmol). Después de dos horas a temperatura ambiente, la mezcla se aplaca cuidadosamente con agua ácida y luego la capa orgánica se separa y se lava con agua hasta alcanzar pH neutro, entonces se anhídrica sobre Na_2SO_4 y el disolvente se destila para proporcionar dietilcarbamoato de 2-(dietilcarbamoil)-4,6-diisopropilfenilo puro.

Síntesis del donador usado en el Ejemplo 2

Primer paso: Se trata el ácido 2-hidroxifenilacético (10g, 65 mmol) con 20 mL de etanol y 0,5 mL de H_2SO_4 concentrado a reflujo hasta que la TLC muestre que la esterificación está completa. Luego la mezcla se diluye con agua y éter de dietilo, la capa orgánica se separa y se lava con agua hasta alcanzar pH neutro, luego se anhídrica sobre Na_2SO_4 y el disolvente se destila para proporcionar 2-hidroxifenilacetato de etilo (rendimiento 98%).

Segundo paso: En un matraz de fondo redondo de 250 mL bajo nitrógeno se introduce THF (80 mL), NaH (1,5 g, 61 mmol), cloruro de dietilcarbamoilo (6,7 mL, 67 mmol) y se agregan por goteo 2-hidroxifenilacetato de etilo (11 g, 61 mmol) disuelto en 15 mL de THF bajo agitación y enfriamiento. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que la GC muestra que el material de partida está completamente convertido en el producto. Luego la mezcla de reacción se elabora para proporcionar 2-(2-((dietilcarbamoil)oxi)fenil)acetato de etilo (16 g, 94% de rendimiento) con una pureza por GC de 98%.

Síntesis del donador usado en los Ejemplos 3-4

2-(5-(Terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenil)acetato de etilo

Primer paso: En un matraz de fondo redondo de 500 mL, bajo nitrógeno a temperatura ambiente, se introduce 2,6-xilenol (54,5 g, 0,45 mol), heptano (130 mL), terc-butanol (66 g, 0,9 mol), luego se agrega H_2SO_4 concentrado (28,4 mL, 0,54 mol) bajo agitación. Después de una hora la reacción se completa y la mezcla se diluye con agua y éter de dietilo. La capa orgánica se separa y lava con agua hasta alcanzar pH neutro, luego se anhídrica sobre Na_2SO_4 y el disolvente se destila para proporcionar 81,3 g de 4-terc-butil-2,6-xilenol con una pureza por GC de 98%p. (rendimiento 98%), que se usa en el siguiente paso sin purificación adicional.

Segundo paso: En un matraz de fondo redondo de 2 litros bajo nitrógeno se introducen 4-terc-butil-2,6-xilenol (132,4 g, 0,74 mol), THF (750 mL) y etóxido de sodio (62,9 g, 0,9 mol). Después de 30 minutos de tiempo post-reacción se agrega por goteo lentamente cloruro de dietilcarbamoilo (122 mL, 0,97 mol). La reacción se monitorea a través de GC y se agrega más etóxido de sodio y cloruro de dietilcarbamoilo para convertir completamente el material de partida. Luego la mezcla se diluye con agua e i-hexanos, la capa orgánica se separa y se lava con agua hasta alcanzar pH neutro, luego se anhídrica sobre Na_2SO_4 y el disolvente se destila para proporcionar 197,8 g de dietilcarbamoato de 4-(terc-butil)-2,6-dimetilfenilo con una pureza por GC de 98%p. (rendimiento 94%) que se solidificó en reposo. El producto se usó en el siguiente paso sin purificación adicional.

Tercer paso: En un matraz de fondo redondo de 2 litros, bajo nitrógeno se introducen THF (770 mL), dietilcarbamoato de 4-(terc-butil)-2,6-dimetilfenilo (173,5 g, 0,63 mol) y diisopropilamina (8,8 mL, 0,063 mol) luego la mezcla se enfría hasta 0°C y se agrega por goteo n-BuLi (2,5 mol/L de solución en hexanos, 520 mL, 1,3 mol). Después el baño de enfriamiento se elimina y la reacción se deja entibiar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Después de 30 minutos a esta temperatura la reacción se diluye con agua y acetato de etilo. La capa orgánica se separa y lava con agua hasta alcanzar pH neutro, luego se anhídrica sobre Na_2SO_4 y el disolvente se destila para proporcionar 177,4 g de 2-(5-(terc-butil)-2-hidroxi-3-metilfenil)-N,N-dietilacetamida con una pureza por GC de 94% (rendimiento 96%) que se usa en el siguiente paso sin purificación adicional.

Cuarto paso: En un matraz de fondo redondo se introducen 2-(5-(terc-butil)-2-hidroxi-3-metilfenil)-N,N-dietilacetamida (pureza 94% del paso previo, 170 g, 0,57 mol), etanol (200 mL) y H_2SO_4 concentrado (30,4 mL, 0,57 mol). La mezcla se lleva a reflujo y se mantiene a esta temperatura durante 5 horas y luego se diluye con agua y acetato de etilo. La capa orgánica se separa y lava con agua hasta alcanzar pH neutro, luego se anhídrica sobre Na_2SO_4 y el disolvente se destila para proporcionar un aceite oscuro que se purifica a través de cristalización de heptano para proporcionar 86,1 g de 5-(terc-butil)-7-metilbenzofuran-2(3H)-ona con una pureza por GC de 98%p. (rendimiento 72%).

Quinto paso: La 5-(terc-butil)-7-metilbenzofuran-2(3H)-ona (83,4 g, 0,4 mol) del paso previo se trata con etanol (200 mL) y una cantidad catalítica de H_2SO_4 concentrado a reflujo durante 30 minutos y luego la mezcla se elabora para proporcionar 2-(5-(terc-butil)-2-hidroxi-3-metilfenil)acetato de etilo.

Sexto paso: En un matraz de fondo redondo de 250 mL bajo nitrógeno se introducen THF (100 mL), 2-(5-(terc-butil)-2-hidroxi-3-metilfenil)acetato de etilo (10 g, 0,040 mol), etóxido de sodio (2,9 g, 0,042 mol) y luego se agrega lentamente por goteo cloruro de dietilcarbamoilo (5,3 mL, 0,042 mol). Después de 18 horas a temperatura ambiente, la reacción se completa y la mezcla se elabora para proporcionar 2-(5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenil)acetato de etilo.

Ejemplos 1-3 y Comparativo 1

Los componentes catalizadores se prepararon de acuerdo con el procedimiento general usando los donadores indicados en la Tabla 1. Se analizó la composición de los componentes catalizadores sólidos obtenidos de este modo se y los mismos se evaluaron en la polimerización de propileno usando el procedimiento descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

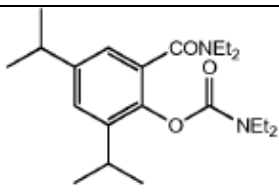
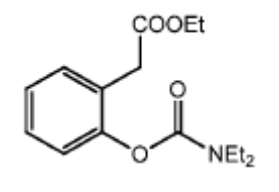
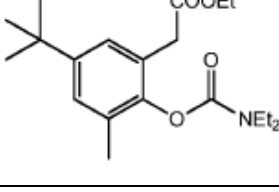
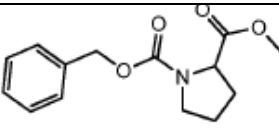
5

Ejemplo 4

El componente catalizador se preparó de acuerdo con el procedimiento general con la diferencia de que se usaron 10,0 g de un aducto esférico preparado como se describe en el procedimiento general y luego se somete a tratamiento de desalcoholización térmica hasta que el contenido de alcohol disminuye a 47%p. Más aun, el primer paso de reacción con $TiCl_4$ se llevó a cabo a una temperatura de 120° durante dos horas, el segundo paso de reacción con $TiCl_4$ también se llevó a cabo a una temperatura de 120° durante 0,5 horas y un tercer paso adicional de reacción con $TiCl_4$ se llevó a cabo a una temperatura de 120° durante 0,5 horas.

10

Tabla 1

	Composición catalizadora		Ti	Polimerización			
	Donador interno			ED	Millaje	XI	MIL
	Nombre	%p.		%p.	kg/g	%p.	g/10'
1		5,0	4,0	D	21,5	94,7	7,8
2		nd	3,0	D	19,2	95,8	1,2
3		17,3	4	D	86,5	98,8	0,5
4	„	17,0	3	D	66,3	98,5	1,2
C1	 Éster metílico de N-L-Z-prolina	n.d.	5,4	D	13	93,1	6,9

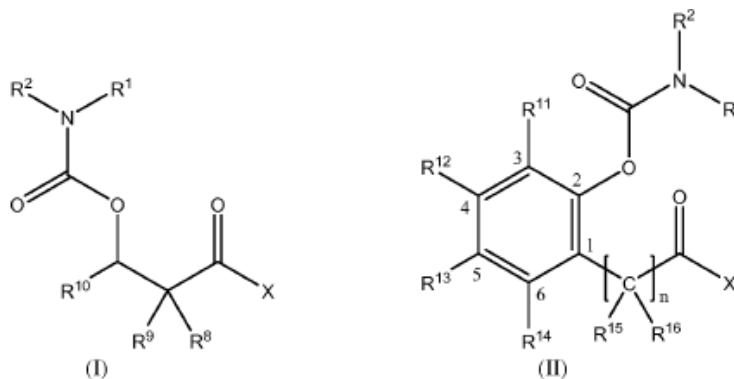
15 ED: Donador externo.

D: dicitopentildimetoxisilano

nd: no determinado

REIVINDICACIONES

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



5 en las cuales

- R¹ y R², independientemente, son hidrógeno o grupos hidrocarburo C₁-C₁₅;

- X es un grupo -OR³ o -NR⁴R⁵ en el cual R³ se selecciona de grupos hidrocarburo C₁-C₁₅, que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N, O y los grupos R⁴-R⁵, independientemente, son hidrógeno o grupos R³ que pueden fusionarse para formar un ciclo;

10 - los grupos R⁸-R¹⁰ 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;

- los grupos R¹⁵ a R¹⁶, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos R³ que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos, n es un número entero de 0 a 2; y

15 -R¹¹-R¹⁴, independientemente, se seleccionan de hidrógeno, halógenos o grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ opcionalmente sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si.

2. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual en el donador de electrones de la fórmula (II) el anillo aromático se sustituye en la posición 3 y/o 6 por un grupo alquilo primario.

3. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 2 en el cual el grupo alquilo primario es metilo.

20 4. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual en el donador de electrones de la fórmula (II) el anillo aromático se sustituye en la posición 4 y/o 5 por un grupo alquilo primario.

5. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 4 en el cual el grupo alquilo terciario es t-butilo.

6. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual en el donador de electrones de la fórmula (II) n es 1.

25 7. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual los grupos R³ se seleccionan independientemente de grupos alquilo C₁-C₁₅, grupos arilo C₆-C₁₄, grupos cicloalquilo C₃-C₁₅ y grupos arilalquilo o alquilarilo C₇-C₁₅ y los grupos R⁴-R⁵ son hidrógeno o tienen el mismo significado que R³.

8. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 7 en el cual los grupos R¹, R² y R³ se seleccionan independientemente de grupos alquilo C₁-C₅.

9. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 8 en el cual los grupos R¹, R² y R³ son etilo.

30 10. El componente catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el cual X es OR³.

11. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual la cantidad final de compuesto donador de electrones en el componente catalizador sólido varía de 1 a 25% en peso con respecto al peso total del componente catalizador sólido.

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

- 35 (i) el componente catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes y
(ii) un compuesto de alquilaluminio y opcionalmente,

(iii) un compuesto donador de electrones externo.

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

5 14. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 13 en el cual el compuesto donador de electrones se selecciona de compuestos de silicio de la fórmula $(R_7)_a(R_8)_bSi(OR_9)_c$, 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; R_7 , R_8 , y R_9 son radicales con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos.

10 15. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

- i. el componente catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11;
- ii. un compuesto de alquilaluminio y
- iii. opcionalmente un compuesto donador de electrones externo.