

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 110**

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/EP2016/054773**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16142335**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2016 E 16709006 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 3268397**

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

30 Prioridad:

10.03.2015 EP 15158467

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

08.11.2019

73 Titular/es:

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

Via Pontaccio 10

20121 Milano, IT

72 Inventor/es:

MIGNOGNA, ALESSANDRO y

MORINI, GIAMPIERO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 730 110 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 relaciona con componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, en particular, propileno, que comprenden un soporte basado en dihaluro de Mg en el que se apoyan átomos de Ti y un compuesto donador de electrones que contiene un éster y una función carbonato. 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. Con respecto a la polimerización de propileno, se utilizan los catalizadores Ziegler-Natta y, en términos generales, comprenden un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio donde se apoyan un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno, utilizado en combinación con un compuesto de Al-alquilo. Sin embargo, cuando se requiere una mayor cristalinidad del
- 15 polímero, también se necesita un donador externo (por ejemplo, un alcoxisilano) para obtener una mayor isotacticidad. Se utilizan ésteres de ácido ftálico, en particular diisobutilftalato, como donadores internos en preparaciones catalizadoras. Los ftalatos se usan como donadores internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donador externo. Este sistema catalizador tiene buenos rendimientos en términos de actividad, isotacticidad e insolubilidad del xileno.
- 20 Uno de los problemas asociados con el uso de este sistema catalizador es que los ftalatos han generado preocupación por los problemas médicos asociados con su uso y algunos compuestos dentro de esta clase han sido clasificados como fuente de problemas de salud serios.

- Por lo tanto, las actividades de investigación se han focalizado en descubrir clases alternativas de donadores internos para uso en la preparación de componentes catalizadores para la polimerización de propileno. Una
- 25 de las clases interesantes es la que se describe en el documento US7.388.061 que divulga ésteres que pertenecen a la fórmula $R_1-CO-O-CR_3R_4-A-CR_5R_6-O-CO-R_2$, en donde los grupos R_1 y R_2 , que pueden ser idénticos o diferentes, pueden ser hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, los grupos R_3-R_6 , que pueden ser idénticos o diferentes, pueden seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno o hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene entre 1 y 20 átomos de
- 30 carbono, los grupos R_1-R_6 contienen, opcionalmente, uno o más heteroátomos que reemplazan carbono, átomo de hidrógeno o ambos, dicho heteroátomo se selecciona del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, azufre, silíce, fósforo y átomo de halógeno, dos o más de los grupos R_3-R_6 pueden unirse para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado; A es un enlace único o un grupo de unión bivalente con una longitud de cadena entre dos radicales libres de entre 1 y 10 átomos, donde dicho grupo de unión
- 35 bivalente se selecciona del grupo que consiste en radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos y puede llevar sustituyentes ramificados o lineales C_1-C_{20} ; uno o más átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno en el grupo de unión bivalente mencionado anteriormente y los sustituyentes se pueden reemplazar por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, azufre, silíce, fósforo, y átomo de halógeno, y dos o más de dichos sustituyentes en el grupo de unión así como los grupos
- 40 R_3-R_6 mencionados anteriormente pueden unirse para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.

La solicitud PCT WO2010078494 divulga diésteres aromáticos de 1,2-fenileno como donadores internos útiles en la preparación de catalizadores para la polimerización de propileno.

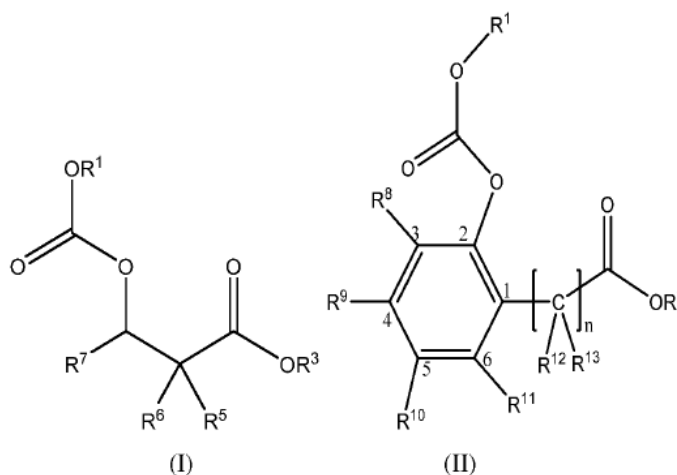
- 45 En general, como se describe en la solicitud PCT WO2011/068775 y la solicitud PCT WO2011/068770, reemplazar los derivados de ácido aromático por derivados de cloroformiato implica un empeoramiento pronunciado de las propiedades, en particular en términos de estereoespecificidad.

El documento US 2008/0194782 describe ciertas estructuras que corresponden a carbonatos de α -hidroxiésteres. Sin embargo, las estructuras no son empleadas en la preparación de los catalizadores para la polimerización de olefinas.

50 Compendio de la invención

Sorprendentemente, el solicitante ha descubierto que una clase particular de derivados que no son diol de donadores que contienen tanto un carbonato como una función éster genera una catálisis que muestra un buen equilibrio de actividad y estereoespecificidad.

- 55 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)



Donde:

- R^1 y R^3 se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} que opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y O;
 - 5 - los grupos R^5 - R^7 son independientemente hidrógeno o un radical hidrocarburo C_1 - C_{20} , opcionalmente sustituido por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, que pueden estar fusionados entre sí para formar uno o más ciclos;
 - R^8 a R^{11} , 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 - los grupos R^{12} a R^{13} , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos R^1 que pueden estar fusionados entre sí para formar uno o más ciclos y
- n es un número entero de 0 a 2.

Descripción detallada de la invención

- 15 Estructuras preferidas de fórmula (I) son aquellas en las que al menos uno de los grupos R^5 - R^7 es un radical hidrocarburo C_1 - C_{20} , preferiblemente un grupo alquilo C_1 - C_{10} . En una realización particular, R^5 y R^7 son grupos alquilo C_1 - C_{10} .

- 20 Estructuras preferidas de fórmula (II) son aquellas en las que al menos uno y preferiblemente al menos dos de los grupos R^8 a R^{11} son diferentes de hidrógeno. En particular, estructuras preferidas son aquellas en las que el anillo aromático está sustituido en la posición 3 y/o 5. En todos estos casos, los grupos R^8 a R^{11} se seleccionan preferiblemente de grupos alquilo C_1 - C_5 . Particularmente preferida es la sustitución en la posición 3 y/o 5 por un grupo alquilo. En una realización particularmente preferida, el grupo alquilo en la posición 5 es un grupo alquilo secundario o terciario, especialmente terc-butilo.

- Estructuras preferidas son aquellas en las que n es 1, preferiblemente combinado con al menos uno de R^{12} y R^{13} siendo hidrógeno especialmente combinado con el anillo aromático sustituido como se describió.
- 25 En las estructuras de las fórmulas (I)-(II), los grupos R^1 y 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} . Más preferiblemente, los grupos R^1 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.

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

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

- 35 2-((etoxicarbonil)oxi)-1-naftoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)oxi)-3,5-diisopropilbenzoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)oxi)-3,5-dimetilbenzoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilbenzoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)oxi)benzoato de etilo, 2-((fenoxicarbonil)oxi)benzoato de etilo, 3,5-di-terc-butil-2-((etoxicarbonil)oxi)benzoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-naftoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilbenzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)benzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)benzoato de etilo, 5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)benzoato de etilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenil)acetato de butilo, 2-

2-((butoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)-3,5-dimetilfenil)acetato de etilo, 2-(2-
 ((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenil)acetato de etilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)-5-metilfenil)acetato de etilo, 2-(2-
 ((etoxicarbonil)oxi)naftalen-1-il)acetato de etilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)-2-metilpropanoato de etilo, 2-(2-
 ((etoxicarbonil)oxi)fenil)-3,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)-3-metilbutanoato de etilo,
 5 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)-3-fenilpropanoato de etilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)-4-metilpentanoato de
 etilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)propanoato de etilo, 2-(2-
 ((isobutoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((metoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(2-
 ((fenoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((propoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(3,5-di-terc-butil-2-
 ((etoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(3-((etoxicarbonil)oxi)naftalen-2-il)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-
 10 ((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenil)-2-metilpropanoato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenil)-
 3-metilbutanoato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenil)acetato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-
 ((etoxicarbonil)oxi)-3-metilfenil)propanoato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de etilo,
 2-(5-(terc-butil)-3-metil-2-((fenoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(5-cloro-2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)acetato
 de etilo, 2-(5-metil-2-((fenoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de etilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de
 15 isobutilo, 2-(2-((isobutoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de isobutilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de metilo,
 2-(2-((metoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de metilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)acetato de propilo, 2'-
 ((etoxicarbonil)oxi)-1,2,3,6-tetrahidro-[1,1'-bifenil]-2-carboxilato de etilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)-3,6-
 dimetilciclohexanocarboxilato de etilo, 2-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)ciclohexanocarboxilato de etilo, 3-(2-
 ((etoxicarbonil)oxi)fenil)-2-metilbutanoato de etilo, 3-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-
 20 (2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)butanoato de etilo, 3-(2-((etoxicarbonil)oxi)fenil)propanoato de etilo, 2,2-dibutil-3-
 ((etoxicarbonil)oxi)-5-metilhexanoato de etilo, 2,2-dibutil-3-((etoxicarbonil)oxi)heptanoato de etilo, 2,2-dibutil-3-
 ((etoxicarbonil)oxi)hexanoato de etilo, 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-
 (((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-etil-4-metilpentanoato de etilo, 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-etilbutanoato de etilo,
 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-etilhexanoato de etilo, 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-etilpentanoato de etilo, 2-
 25 (((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-isobutil-4-metilpentanoato de etilo, 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-isobutilhexanoato
 de etilo, 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-metilbutanoato de etilo, 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-metilhexanoato de
 etilo, 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-metilpentanoato de etilo, 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-propilhexanoato de
 etilo, 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-2-propilpentanoato de etilo, 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-4-metil-2-
 propilpentanoato de etilo, 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-
 30 (((etoxicarbonil)oxi)metil)butanoato de etilo, 2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)hexanoato de etilo, 2-
 (((etoxicarbonil)oxi)metil)pentanoato de etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-(1-
 ((etoxicarbonil)oxi)etil)-2-etil-4-metilpentanoato de etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-2-etilhexanoato de etilo, 2-
 (1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-2-etilpentanoato de etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-2-isobutil-4-metilpentanoato de
 etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-2-isobutilhexanoato de etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-2-metilhexanoato de
 35 etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-2-metilpentanoato de etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-2-propilhexanoato de
 etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-2-propilpentanoato de etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-4-metil-2-
 propilpentanoato de etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(1-
 ((etoxicarbonil)oxi)etil)hexanoato de etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)pentanoato de etilo, 2-(1-
 ((etoxicarbonil)oxi)propil)-2-etilhexanoato de etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)propil)-2-isobutilhexanoato de etilo,
 40 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)propil)-metilhexanoato de etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)propil)-2-propilhexanoato de
 etilo, 2-(1-((etoxicarbonil)oxi)propil)hexanoato de etilo, 2-butil-2-(((etoxicarbonil)oxi)metil)hexanoato de etilo, 2-
 butil-2-(1-((etoxicarbonil)oxi)etil)hexanoato de etilo, 2-butil-2-(1-((etoxicarbonil)oxi)propil)hexanoato de etilo, 2-
 butil-3-((etoxicarbonil)oxi)-2,5-dimetilhexanoato de etilo, 2-butil-3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-5-metilhexanoato
 de etilo, 2-butil-2-((etoxicarbonil)oxi)-2-etilheptanoato de etilo, 2-butil-3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etilhexanoato de
 45 etilo, 2-butil-3-((etoxicarbonil)oxi)-2-isobutil-5-metilhexanoato de etilo, 2-butil-3-((etoxicarbonil)oxi)-2-
 isobutilheptanoato de etilo, 2-butil-3-((etoxicarbonil)oxi)-2-isobutilhexanoato de etilo, 2-butil-3-
 ((etoxicarbonil)oxi)-2-metilheptanoato de etilo, 2-butil-3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilhexanoato de etilo, 2-butil-3-
 ((etoxicarbonil)oxi)-2-propilheptanoato de etilo, 2-butil-3-((etoxicarbonil)oxi)-2-propilhexanoato de etilo, 2-butil-
 3-((etoxicarbonil)oxi)-5-metil-2-propilhexanoato de etilo, 2-butil-3-((etoxicarbonil)oxi)-5-metilhexanoato de etilo,
 50 2-butil-3-((etoxicarbonil)oxi)heptanoato de etilo, 2-butil-3-((etoxicarbonil)oxi)hexanoato de etilo, 3-
 ((etoxicarbonil)oxi)-2,2,5-trimetilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dietil-5-metilhexanoato de etilo,
 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dietilbutanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dietilheptanoato de etilo, 3-
 ((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dietilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dietilpentanoato de etilo, 3-
 ((etoxicarbonil)oxi)-2,2-diisobutil-5-metilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-diisobutilheptanoato de
 55 etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-diisobutilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-diisobutilpentanoato de
 etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dimetilbutanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dimetilheptanoato de etilo,
 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dimetilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dimetilpentanoato de etilo, 3-
 ((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dipropilpropanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dipropilheptanoato de etilo, 3-
 ((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dipropilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dipropilpentanoato de etilo, 3-
 60 ((etoxicarbonil)oxi)-2,5-dimetil-2-propilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2,5-dimetilhexanoato de etilo,
 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-2,5-dimetilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-2-isobutil-5-
 metilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-2-isobutilheptanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-2-
 isobutilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-2-isobutilpentanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-
 2-metilbutanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-2-metilheptanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-2-
 65 metilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-2-metilpentanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-2-
 propilheptanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-2-propilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-2-

propilpentanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-5-metil-2-propilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etil-5-metilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etilbutanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etilheptanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-etilpentanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)oxi)-2-isobutil-2,5-dimetilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-isobutil-2-metilheptanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-isobutil-2-metilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-isobutil-2-metilpentanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-isobutil-2-propilheptanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-isobutil-2-propilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-isobutil-2-propilpentanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-iso-butil-5-metil-2-propilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-isobutil-5-metilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-isobutilheptanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-isobutilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-iso-butilpentanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metil-2-propilheptanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metil-2-propilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metil-2-propilpentanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilbutanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilheptanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilpentanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilpropanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-propilheptanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-propilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-2-propilpentanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-5-metil-2,2-dipropilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-5-metil-2-propilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)-5-metilhexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)butanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)heptanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)hexanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)pentanoato de etilo, 3-((etoxicarbonil)oxi)propanoato de etilo, 4-((etoxicarbonil)oxi)-2,2-dimetilpentanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)oxi)-2,3-dimetilpentanoato de etilo, 4-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilbutanoato de etilo, 4-((etoxicarbonil)oxi)-2-metilpentanoato de etilo, 4-((etoxicarbonil)oxi)butanoato de etilo, 4-((etoxicarbonil)oxi)pentanoato de etilo, 8-((etoxicarbonil)oxi)-1-naftoato de etilo.

Los compuestos abarcados por la fórmula (I) pueden prepararse haciendo reaccionar un hidroéster HO-A-COOR³ con un cloroformiato de alquilo R¹O-CO-C1 en presencia de una base tal como una amina terciaria. En el componente catalizador sólido de la divulgación, la cantidad de átomos de Ti en el componente catalizador sólido es preferiblemente mayor que 2,5% en peso, más preferiblemente mayor que 3,0% en peso respecto del peso total del componente catalizador sólido.

Tal como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores de la invención 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 MgCl₂ 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 en describir el uso de estos compuestos en la catálisis de Ziegler-Natta. Se divulga en estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa, usados como soporte o cosoporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas, se caracterizan por espectros de rayos X en los cuales la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo 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 utilizados en el componente catalizador de la presente divulgación son TiCl₄ y TiCl₃; además, se pueden utilizar Ti-haloalcoholatos de la fórmula Ti(OR)_{m-y}X_y, donde m es la valencia de titanio, y es un número entre 1 y m-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono.

La preparación del componente catalizador sólido puede llevarse 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 TiCl₄ 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 se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula Ti(OR)_{m-y}X_y, donde m es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y m, preferiblemente TiCl₄, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula MgCl₂·pROH, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente entre 2 y 3,5 y R es un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 18 átomos de carbono. El aducto puede ser preparado adecuadamente en forma esférica mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Entonces, la emulsión se inactiva rápidamente, lo que provoca 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 térmicamente (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 se puede producir suspendiendo el aducto (desalcoholizado o como tal) en TiCl₄ frío; la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con TiCl₄ se puede llevar 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 Patente Europea EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 y WO98/44001.

5 Los componentes catalizadores sólidos obtenidos de acuerdo con el método anterior muestran un área superficial (por el 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 el método B.E.T.) superior a 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 10.000Å puede oscilar entre 0,3 y 1,5 cm^3/g , preferiblemente entre 0,45 y 1 cm^3/g .

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

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

15 Independientemente del método de preparación utilizado, la cantidad final del compuesto donador de electrones de fórmula (I) es tal que su relación molar respecto de los átomos de Ti oscila entre 0,01 y 2, preferiblemente entre 0,05 y 1,5.

20 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, un objeto de la presente divulgación es un catalizador para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido poniendo en contacto:

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

30 El compuesto de alquilo-Al (ii) se elige preferiblemente 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 $Al_2Et_3Cl_3$, posiblemente en mezcla con los trialquilaluminios anteriormente mencionados.

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

35 Otra clase de compuestos donadores externos preferidos es la de compuestos de silicio de fórmula $(R_7)_a(R_8)_bSi(OR_9)_c$, donde a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 4 y la suma $(a+b+c)$ es 4; R_7 , R_8 y R_9 , son radicales con 1 a 18 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos. Son particularmente preferidos los compuestos de silicio en los que 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 contienen opcionalmente heteroátomos y R_9 es un grupo alquilo C_1-C_{10} , en particular metilo.

40 Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano (donador de C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano (donador de 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. Además, se prefieren los compuestos de silicio donde a es 0, c es 3, R_8 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos y R_9 es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y t-hexiltrimetoxisilano.

45

50 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, otro de los objetos de la presente divulgación es un proceso para la (co)polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, en presencia de un catalizador, que comprende el producto de la reacción entre:

- (i) el componente catalizador sólido de la divulgación;

(ii) un compuesto de alquilaluminio y

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

5 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 a granel usando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como un medio de reacción. Además, es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa, trabajando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados de forma mecánica.

10 La polimerización puede realizarse a una temperatura entre 20 y 120°C, preferiblemente entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se produce en fase gaseosa la presión operativa oscila generalmente entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa, la presión de trabajo puede variar entre 1 y 8 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 5 MPa.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente el objeto de la presente divulgación.

Caracterizaciones

Determinación de X.I.

15 Se colocaron 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo 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 una corriente de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción
20 soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales y luego, por diferencia, el X.I. %.

Determinación de donadores.

25 El contenido del donador de electrones se ha producido mediante cromatografía de gas. 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.

Índice de fluidez (MFR)

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

Ejemplos

30 Procedimiento general para la preparación de aductos esféricos

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

Procedimiento general para la preparación del componente catalizador sólido

35 En un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro, se introdujeron 250 ml de $TiCl_4$ a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar hasta 0°C, mientras se agitaba, se agregó secuencialmente en el matraz donador interno y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente). 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. Posteriormente se detuvo la agitación, se dejó reposar el producto sólido y el
40 líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100°C. Después se eliminó el sobrenadante y se añadió $TiCl_4$ nuevo adicional para alcanzar el volumen de líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón.

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

Procedimiento general para la polimerización de propileno

50 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. Posteriormente, a 30°C en flujo de propileno, se cargaron en secuencia con 75 mL de hexano anhidro, 0,76 g de $AlEt_3$, una cantidad de dicitlopentildimetoxisilano tal como para tener una relación molar Al/Si de 20 y 0,006+0,010 de componente

catalizador sólido. El autoclave se cerró; posteriormente se agregaron 2,0 NL de hidrógeno. Luego, en agitación, se introdujeron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó a 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 de xileno insoluble (X.I.).

Síntesis de donador

Síntesis de donador del ejemplo 1

En un matraz de fondo redondo de 250 mL, bajo nitrógeno a temperatura ambiente, se introducen 2-hidroxi-3,5- diisopropilbenzoato de etilo (10 g, 40 mmol), CH₂Cl₂ (60 mL), piridina (3,5 mL, 44 mmol) y luego se agrega cloroformiato de etilo (4,2 mL, 44 mmol) por goteo con agitación y enfriamiento. La mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que la GC muestra que el material de partida se ha convertido completamente en el producto. La mezcla se aplaca cuidadosamente con agua ácida y la capa orgánica se separa y lava con agua hasta alcanzar un pH neutro, luego se anhidrifica sobre Na₂SO₄ y el disolvente se retira por destilación para proporcionar 2-((etoxicarbonil)oxi)-3,5-diisopropilbenzoato de etilo puro.

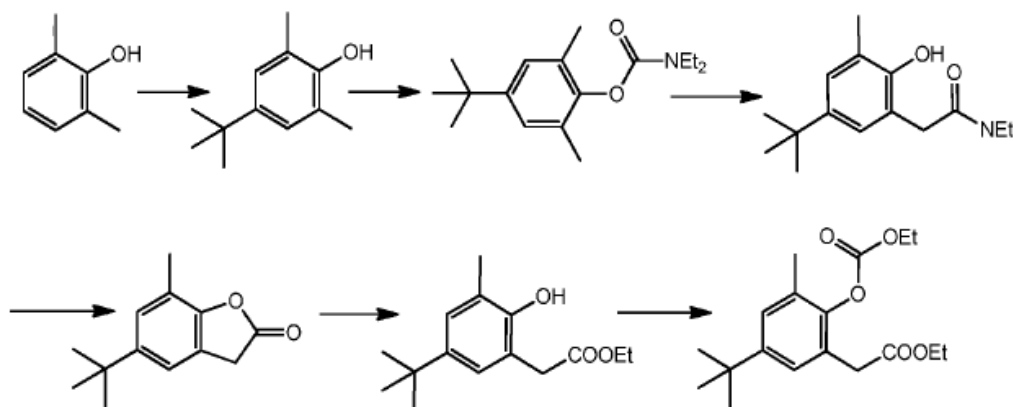
Síntesis de donador del ejemplo 2

El procedimiento es el mismo que el utilizado en el ejemplo sintético 1, excepto que se usa 3-hidroxi-2-propilheptanoato de etilo en lugar de 2-hidroxi-3,5-diisopropilbenzoato de etilo.

Síntesis de donador del ejemplo 3

El procedimiento es el mismo que el utilizado en el ejemplo sintético 1, excepto que se usa 2-(2-hidroxifenil)-4- metilpentanoato de etilo en vez de 2-hidroxi-3,5-diisopropilbenzoato de etilo.

Síntesis de donador del ejemplo 4



Primer paso: En un matraz de fondo redondo de 500 mL, bajo nitrógeno a temperatura ambiente, se introducen 2,6-xilenol (54,5 g, 0,45 mol), heptano (130 mL), terc-butanol (66 g, 0,9 mol) y luego se agrega por goteo con agitación H₂SO₄ concentrado (28,4 mL, 0,54 mol). Después de una hora la reacción se completa y la mezcla se diluye con agua y éter dietílico. La capa orgánica se separa y lava con agua hasta alcanzar un pH neutro, luego se anhidrifica sobre Na₂SO₄ y el disolvente se retira por destilación para proporcionar 81,3 g de 4-terc-butil-2,6-xilenol con una pureza mediante 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 de postreacción se agrega lentamente y por goteo cloruro de dietilcarbamato (122 mL, 0,97 mol). La reacción se monitorea vía GC y se agregan etóxido de sodio y cloruro de dietilcarbamato extra para convertir completamente el material de partida. Luego la mezcla se diluye con agua e i-hexanos, la capa orgánica se separa y lava con agua hasta alcanzar un pH neutro, luego se anhidrifica sobre Na₂SO₄ y el disolvente se retira por destilación para proporcionar 197,8 g de dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2,6-dimetilfenilo con una pureza mediante GC de 98%p (rendimiento 94%) que se solidificó en reposo. El producto se utiliza en la siguiente etapa sin purificación adicional.

Tercer paso: En un matraz de fondo redondo de 2 litros, bajo nitrógeno, se introducen THF (770 mL), dietilcarbamato 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 n-BuLi por goteo (solución de 2,5 mol/L en hexanos, 520 mL,

1,3 mol). Luego se elimina el baño de enfriamiento 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 un pH neutro, luego se anhidrifica sobre Na₂SO₄ y el disolvente se retira por destilación para proporcionar 177,4 g de 2-(5-(terc-butil)-2-hidroxi-3-metilfenil)-N,N-dietilacetamida con una pureza mediante 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 anterior, 170 g, 0,57 mol), etanol (200 mL) y H₂SO₄ concentrado (30,4 mL, 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 un pH neutro, luego se seca sobre Na₂SO₄ y el disolvente se retira por destilación para proporcionar un aceite oscuro que se purifica mediante cristalización de heptano para proporcionar 86,1 g de 5-(terc-butil)-7-metilbenzofuran-2(3H)-ona con una pureza mediante GC de 98%p (rendimiento 72%).

Quinto paso: Se trata 5-(terc-butil)-7-metilbenzofuran-2(3H)-ona (83,4 g, 0,4 mol) del paso anterior con etanol (200 mL) y una cantidad catalítica de H₂SO₄ 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: El procedimiento es el mismo que el utilizado en el ejemplo sintético 1, excepto que se usa 2-(5-(terc-butil)-2-hidroxi-3-metilfenil)acetato de etilo en lugar de 2-hidroxi-3,5-diisopropilbenzoato de etilo.

Síntesis de donador del ejemplo 5

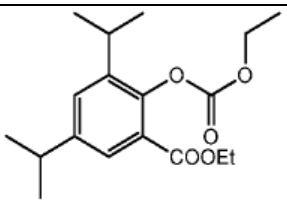
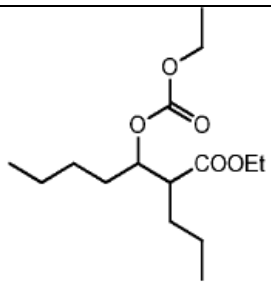
El procedimiento es el mismo que el utilizado en el ejemplo sintético 4, excepto que en el sexto paso se usa cloroformiato de butilo en lugar de cloroformiato de etilo.

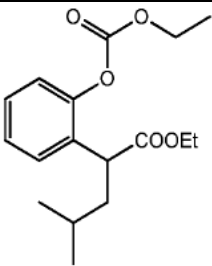
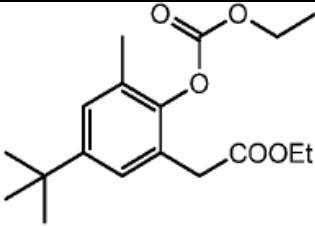
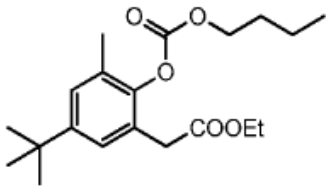
Ejemplos 1-5

Los componentes catalizadores se prepararon de acuerdo con el procedimiento general utilizando los donadores indicados en la Tabla 1.

Los componentes catalizadores sólidos así obtenidos se analizaron para verificar su composición y se evaluaron en polimerización de propileno utilizando el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados se indican en la Tabla 1.

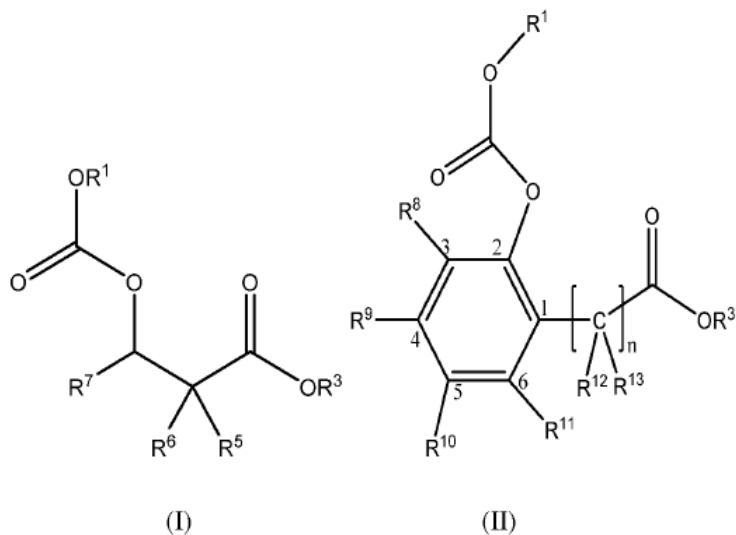
Tabla 1

	Composición del catalizador		Polimerización			
	Donador interno		Ti	Rendimiento	XI	MIL
	Nombre	%p	%p	kg/g	%p	/10'
1		12,0	4,3	44	96,5	6,9
2		9,2	3,9	39,4	96,3	5,5

3		n.d.	3,6	28,6	97,5	5,5
4		16,9	3,0	30,0	98,3	5,1
5		16,2	3,1	30,5	98,1	2,9
n.d.: 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 donde:

- R^1 y R^3 se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} que opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y O;

10 - los grupos R^5 - R^7 son independientemente hidrógeno o un radical hidrocarburo C_1 - C_{20} , opcionalmente sustituido por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, que pueden estar fusionados entre sí para formar uno o más ciclos;

- R^8 a R^{11} , 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;

- los grupos R^{12} a R^{13} , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos R^1 que pueden estar fusionados entre sí para formar uno o más ciclos y

15 n es un número entero de 0 a 2.

2. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el que, en el donador de electrones de fórmula (I), al menos uno de los grupos R^5 - R^7 es un radical hidrocarburo C_1 - C_{20} .

3. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 2 en el que al menos uno de los grupos R^5 - R^7 se selecciona de grupos alquilo C_1 - C_{10} .

20 4. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 3 en el que tanto R^5 como R^7 son grupos alquilo C_1 - C_{10} .

5. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el que al menos uno de los grupos R^8 a R^{11} es diferente de hidrógeno.

25 6. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el anillo aromático se sustituye en la posición 3 y/o 5 por un grupo alquilo C_1 - C_5 .

7. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 6 en el que el grupo alquilo en la posición 5 es un grupo alquilo secundario o terciario.

8. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el que n es 1.

9. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 8 en el que tanto R^{12} como R^{13} son hidrógeno.

30 10. El componente catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en el que los grupos R^1 y 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 alquilalquilo C_7 - C_{15} .

11. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 10 en el que los grupos R^1 y R^3 se seleccionan independientemente de grupos alquilo C_1 - C_5 .
12. El componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 11 en el que los grupos R^1 y R^3 son etilo.
13. Un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto de la reacción entre:
 - 5 (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.
14. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 13 que comprende, además, un compuesto donador de electrones externo.
- 10 15. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:
 - i. el componente catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12;
 - ii. un compuesto de alquilaluminio y
 - 15 iii. opcionalmente un compuesto donador externo.