



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 732 651

61 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01) C08F 4/654 (2006.01) C08F 110/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 08.09.2014 PCT/EP2014/069056

(87) Fecha y número de publicación internacional: 12.03.2015 WO15032939

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 08.09.2014 E 14759226 (5)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 27.03.2019 EP 3044239

(54) Título: Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas

(30) Prioridad:

09.09.2013 EP 13183493

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **25.11.2019**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MIGNOGNA, ALESSANDRO; CHEVALIER, REYNALD; MORINI, GIAMPIERO y SCHNEIDER, MARTIN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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 una función de 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

Los componentes catalizadores para la polimerización estereoespecífica de olefinas son bien conocidos en la técnica. En cuanto a la polimerización de propileno, la familia de catalizadores más amplia pertenece a la categoría de 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, 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. Una de las clases preferidas 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.

Algunos de los catalizadores evaluados contienen estructuras de donadores que tienen al mismo tiempo grupos amido y grupos éster. El documento 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 (tabla 2)

Compendio de la invención

30 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 excelente equilibrio de actividad y estereoespecificidad.

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

$$R_2$$
 R_2 R_1 R_2 R_3 R_4 R_5 R_6 R_7 R_8

35

40

 R_1 se selecciona de grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y O; grupos R_2 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos R_1 que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos y A es un grupo puente bivalente seleccionado de (a) grupos puente alifáticos y alicíclicos, 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 puente que varía de 1 a 6 átomos de carbono o (b) grupos fenilo, opcionalmente sustituidos por halógenos o radicales alquilo C_1 - C_{20} , enlazando por puente los átomos de oxígeno en la posición 1,2 o 1,3 o 1,4 y grupos naftaleno, opcionalmente sustituidos, enlazando por puente los grupos de oxígeno en la posición 1,2 o 2,3 o 1,8.

Descripción detallada de la invención

En caso de estructuras cíclicas que actúan como grupos puente la expresión "longitud de cadena" se denomina la secuencia más corta de átomos que enlaza por puente los átomos de oxígeno de la fórmula (I).

En una realización particular, dicho grupo puente bivalente se selecciona del grupo que consiste en radicales alifáticos, alicíclicos, opcionalmente sustituidos por grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ y/o por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, y que tienen una longitud de cadena puente que varía de 1 a 6 átomos de carbono y especialmente de 1 a 4 átomos de carbono.

En una realización particularmente preferida, el grupo puente es un grupo puente alifático o alicíclico que tiene una longitud de cadena puente de 1-6 átomos de carbono. Entre esta clase, grupos puente particularmente preferidos son los de la fórmula -(CR⁴_p)_s- en la cual R⁴ es independientemente hidrógeno o un radical 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, 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. Ejemplos de grupos puente son metilideno, etano-1,2-diilo, butano-2,3-diilo, pentano-2,4-diilo, 2,2- diisobutilpropano-1,3-diilo, ciclohexano-1,2-diilo, ciclopentano-1,2-diilo. El que más se prefiere es el grupo puente pentano-2,4-diilo.

Otra clase de grupo puente preferido es el que se basa en grupos fenilo, opcionalmente sustituidos por halógenos o radicales alquilo C₁-C₂₀, enlazando por puente los átomos de oxígeno en la posición 1,2 o 1,3 o 1,4 y los grupos naftaleno, opcionalmente sustituidos enlazando por puente los grupos de oxígeno en la posición 1,2 o 2,3 o 1,8. Entre ellos, particularmente preferida es la estructura de la fórmula (II) a continuación

$$R_{5}$$
 R_{5}
 R_{5}
 R_{5}
 R_{5}
 R_{5}
 R_{5}

en la cual R_1 y R_2 tienen el mismo significado previamente especificado, y R_5 , independientemente, se selecciona de hidrógeno, halógenos o grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} opcionalmente sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, con la condición de que al menos uno de R_5 sea diferente de hidrógeno.

Estructuras preferidas de la fórmula (II) son aquellas en las cuales al menos dos de los grupos R_5 son diferentes de hidrógeno. Más preferiblemente el anillo aromático de la fórmula (II) 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_5 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 tercbutilo.

Ejemplos específicos de grupos puente aromáticos son grupos 1,2-fenileno, 3-metil-1,2-fenileno, 4-cloro-1,2-fenileno, 4-(*terc*-butil)-1,2-fenileno, 3,6-dimetil-1,2-fenileno, 3,5-dimetil-1,2-fenileno, 5-(*terc*-butil)-3-metil-1,2-fenileno, 3,5-diisopropil-1,2-fenileno, naftaleno-1,8-diilo, naftaleno-1,2-diilo, naftaleno-2,3-diilo.

Preferiblemente, en las fórmulas (I) y (II) los grupos R₁ se seleccionan independientemente de grupos alquilo C₁-C₁₅, grupos arilo C₆-C₁₄, grupos cicloalquilo C₃-C₁₅ y grupos arilalquilo o alquilarilo C₇-C₁₅; lo mismo se aplica a los grupos R₂ que pueden ser adicionalmente hidrógeno. Más preferiblemente, los grupos R₁ en las fórmulas (I) y (II) son grupos arilo o alquilarilo en particular grupos fenilo preferiblemente sustituidos por halógeno y/o grupos alquilo C₁-C₅.

Preferiblemente, en las fórmulas (I) y (II) los grupos R₂ se seleccionan independientemente de hidrógeno o grupos alquilo C₁-C₁₀ e incluso más preferiblemente de hidrógeno o grupos alquilo C₁-C₅ 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 varía de 3 a 20% en peso.

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

15

20

25

4-butilbenzoato de 1-((dietilcarbamoil)oxi)propan-2-ilo, 4-clorobenzoato de 1-((dietilcarbamoil)oxi)propan-2-ilo, 4-etilbenzoato de 1-((dietilcarbamoil)oxi)propan-2-ilo, 4-propilbenzoato de 1-((dietilcarbamoil)oxi)propan-2-ilo, 4-butilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)etilo, 4-clorobenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)etilo, 4-etilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)etilo de 2-((dietilcarbamoil)oxi)etilo de 2-((dietilcarbamo

```
((dietilcarbamoil)oxi)etilo,
                                               4-metilbenzoato
                                                                         de
                                                                                  2-((dietilcarbamoil)oxi)etilo,
                                                                                                                           4-propilbenzoato
                                                                                                                                                       de
                                                                                                                                                                2-
         ((dietilcarbamoil)oxi)etilo, benzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)etilo, 4-butilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)propilo,
         4-clorobenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)propilo, 4-etilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)propilo,
         metilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)propilo, 4-propilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)propilo, benzoato de 2-
         ((dietilcarbamoil)oxi)propilo, 4-butilbenzoato de 3-((dietilcarbamoil)oxi)butan-2-ilo,
 5
                                                                                                                              4-clorobenzoato
                                                                                                                                                        de
         ((dietilcarbamoil)oxi)butan-2-ilo, 4-etilbenzoato de 3-((dietilcarbamoil)oxi)butan-2-ilo, 4-metilbenzoato
                                                                                                                                                         de
                                                                                                                                                                3-
         ((dietilcarbamoil)oxi)butan-2-ilo,
                                                      4-propilbenzoato
                                                                               de
                                                                                       3-((dietilcarbamoil)oxi)butan-2-ilo,
                                                                                                                                       benzoato
                                                                                                                                                        de
                                                                                                                                                                3-
                                                                                     4-(carbamoiloxi)pentan-2-ilo,
         ((dietilcarbamoil)oxi)butan-2-ilo,
                                                      4-butilbenzoato
                                                                              de
                                                                                                                               4-clorobenzoato
                                                                                                                                                                4-
         (carbamoiloxi)pentan-2-ilo,
                                                 4-etilbenzoato
                                                                                  4-(carbamoiloxi)pentan-2-ilo,
                                                                                                                             4-metilbenzoato
                                                                                                                                                                4-
                                                                         de
10
         (carbamoiloxi)pentan-2-ilo, 4-propilbenzoato de 4-(carbamoiloxi)pentan-2-ilo, benzoato de 4-(carbamoiloxi)pentan-2-
         ilo, 4-butilbenzoato de 4-((dimetilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((dimetilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo,
         4-etilbenzoato de 4-((dimetilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-metilbenzoato de 4-((dimetilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-
         propilbenzoato de 4-((dimetilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, benzoato de 4-((dimetilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-
         butilbenzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-clorobenzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo,
15
         etilbenzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-metilbenzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo,
                                      4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, benzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo,
         propilbenzoato de
                                                                                                                                                                4-
         butilbenzoato
                                de
                                               4-((diisopropilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo,
                                                                                                                4-clorobenzoato
         ((diisopropilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-etilbenzoato de 4-((diisopropilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-metilbenzoato de
         4-((diisopropilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-propilbenzoato de 4-((diisopropilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, benzoato de
         4-((diisopropilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-butilbenzoato de 4-((difenilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-clorobenzoato de
20
         4-((difenilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-etilbenzoato de 4-((difenilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-metilbenzoato de 4-
         ((difenilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-propilbenzoato de 4-((difenilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, benzoato de 4-
         ((difenilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo, 4-butilbenzoato de 3-((dietilcarbamoil)oxi)-2,2-dimetilpropilo, 4-clorobenzoato de
         3-((dietilcarbamoil)oxi)-2,2-dimetilpropilo, 4-propilbenzoato de 3-((dietilcarbamoil)oxi)-2,2-dimetilpropilo, benzoato de
         3-((dietilcarbamoil)oxi)-2,2-dimetilpropilo, 4-butilbenzoato de 2-(((dietilcarbamoil)oxi)metil)-2-isopropil-3-metilbutilo, 4-
25
                                                                                                                         4-propilbenzoato
         clorobenzoato
                                            2-(((dietilcarbamoil)oxi)metil)-2-isopropil-3-metilbutilo,
                                                                                                                                                                2-
                                  de
                                                                                  2-(((dietilcarbamoil)oxi)metil)-2-isopropil-3-metilbutilbenzoato,
         (((dietilcarbamoil)oxi)metil)-2-isopropil-3-metilbutilo,
                                                     (9-(((dietilcarbamoil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo,
                    4-butilbenzoato
                                                                                                                             4-clorobenzoato
                                             de
                                                                                                                                                               (9 -
         (((dietilcarbamoil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo,
                                                                               4-propilbenzoato de (9-(((dietilcarbamoil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-
                                                 (9-(((dietilcarbamoil)oxi)metil)-9H-fluoren-9-il)metilo.
30
         il)metilo, benzoato
                                       de
                                                                                                                           4-butilbenzoato
                                                                                                                                                      de
                                                                                                                                                                2-
         ((dietilcarbamoil)oxi)ciclohexilo, 4-clorobenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)ciclohexilo, 4-propilbenzoato de
                                                                                                                                                                2-
         ((dietilcarbamoil)oxi)ciclohexilo,
                                                                               2-((dietilcarbamoil)oxi)ciclohexilo,
                                                                                                                              4-butilbenzoato
                                                      benzoato
                                                                       de
                                                                                                                                                       de
         ((dietilcarbamoil)oxi)ciclopentilo, 4-clorobenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)ciclopentilo, 4-propilbenzoato de
                                                                                                                                                                2-
         ((dietilcarbamoil)oxi)ciclopentilo,
                                                       benzoato
                                                                       de
                                                                             2-((dietilcarbamoil)oxi)ciclopentilo,
                                                                                                                                4-butilbenzoato
35
         (((dietilcarbamoil)oxi)metil)-3-isopropil-5-metilhexilo, 4-clorobenzoato de 4-(((dietilcarbamoil)oxi)metil)-3-isopropil-5-
         metilhexilo, 4-propilbenzoato de 4-(((dietilcarbamoil)oxi)metil)-3-isopropil-5-metilhexilo, benzoato
                                                                                                                                                                4-
         (((dietilcarbamoil)oxi)metil)-3-isopropil-5-metilhexilo, 4-butilbenzoato
                                                                                                          de
                                                                                                                    2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo,
                                                                                                                                                                4-
         clorobenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, 4-metilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, benzoato de 2-
         ((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, 4-butilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo, 4-clorobenzoato de
40
         4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo, 4-etilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo,
         4-metilbenzoato
                                         4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo,
                                                                                                             4-propilbenzoato
                                                                                                                                       de
                                                                                                                                               4-(terc-butil)-2-
                                 de
         ((dietilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo, benzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo, 4-butilbenzoato de
         4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo,
                                                                   4-clorobenzoato
                                                                                             de
                                                                                                     4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo,
                                          4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo,
                                                                                                        4-metilbenzoato
         etilbenzoato
                                de
                                                                                                                                    de
                                                                                                                                               4-(terc-butil)-2-
45
         ((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, 4-propilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, benzoato de 4-(terc-butil)-
         2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, 4-butilbenzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo, 4-clorobenzoato de
         5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo, 4-etilbenzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo,
                                         5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo,
                                                                                                             4-propilbenzoato
         4-metilbenzoato
                                 de
                                                                                                                                      de
                                                                                                                                               5-(terc-butil)-2-
         ((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo, benzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo, 4-butilbenzoato de
50
         5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo,
                                                                   4-clorobenzoato
                                                                                             de
                                                                                                     5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo,
                                           5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo,
                                                                                                        4-metilbenzoato
         etilbenzoato
                                                                                                                                    de
                                                                                                                                               5-(terc-butil)-2-
         ((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, 4-propilbenzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, benzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoilo)oxi)fenilo de 5-(terc-butilo)oxi de 5-(terc-butilo)oxi de 5-(terc-butilo)ox
         2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, 3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo, 3-clorobenzoato
         de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo, 4-butilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((diisopropilcarbamoil)oxi)-6-
55
                             4-propilbenzoato
                                                        de
                                                                  4-(terc-butil)-2-((diisopropilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo,
                                                                                                                                               4-(terc-butil)-2-
         ((diisopropilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilbenzoato,
                                                                            4-butilbenzoato
                                                                                                     de
                                                                                                              4-(terc-butil)-2-((dimetilcarbamoil)oxi)-6-
         metilfenilo, 4-propilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dimetilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo, benzoato de 4-(terc-butil)-2-
         ((dimetilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo, 4-butilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((difenilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo,
                                            4-(terc-butil)-2-((difenilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo,
                                                                                                                   benzoato
         ((difenilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo, 4-putilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-(carbamoiloxi)-6-metilfenilo, 4-propilbenzoato
60
                4-(terc-butil)-2-(carbamoiloxi)-6-metilfenilo,
                                                                           benzoato
                                                                                          de
                                                                                                   4-(terc-butil)-2-(carbamoiloxi)-6-metilfenilo,
                                   5-(terc-butil)-2-((diisopropilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo, 4-propilbenzoato de 5-(terc-butil)-2-
oil)oxi)-3-metilfenilo, benzoato de 5-(terc-butil)-2-((diisopropilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo,
         butilbenzoato de
         ((diisopropilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo,
                    4-butilbenzoato de 5-(terc-butil)-2-((dimetilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo, 4-propilbenzoato de 5-(terc-butil)-2-
         ((dimetilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo, benzoato de 5-(terc-butil)-2-((dimetilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo, 4-butilbenzoato
65
```

de 5-(terc-butil)-2-((difenilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo, 4-propilbenzoato de 5-(terc-butil)-2-((difenilcarbamoil)oxi)-3metilfenilo, benzoato de 5-(terc-butil)-2-((difenilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo, 4-butilbenzoato de 5-(terc-butil)-2-(carbamoiloxi)-3-metilfenilo, 4-propilbenzoato de 5-(terc-butil)-2-(carbamoiloxi)-3-metilfenilo, benzoato de 5-(tercbutil)-2-(carbamoiloxi)-3-metilfenilo, 4-butilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, 4-propilbenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, 4-butilbenzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, propilbenzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, 4-propilbenzoato de 1-((dietilcarbamoil)oxi)naftalen-2-ilo, 4-propilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)-3,4,6-triisopropilfenilo, 4-propilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)-3,5,6triisopropilfenilo, 4-propilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)-3,5-diisopropilfenilo, 4-propilbenzoato de ((dietilcarbamoil)oxi)-3,6-dimetilfenlo, 4-propilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-isopropil-6-metilfenilo, propilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo, 4-propilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)-4,6-diisopropilfenilo, 4-propilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)-4-isopropil-3,6-dimetilfenilo, 4-propilbenzoato de 2-10 ((dietilcarbamoil)oxi)-4-metilfenilo, 4-propilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)-5-isopropil-3,6-dimetilfenilo, propilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)-5-metilfenilo, 4-propilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)-6-isopropil-3metilfenilo, 4-propilbenzoato de 2-((dietilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo, 4-propilbenzoato de 3,6-di-terc-butil-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, 4-propilbenzoato de 3-((dietilcarbamoil)oxi)naftalen-2-ilo, 4-propilbenzoato de 3-(terc-15 butil)-6-((dietilcarbamoil)oxi)-2,5-dimetilfenilo, 4-propilbenzoato 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3,6de dimetilfenilo, 4-propilbenzoato de 8-((dietilcarbamoil)oxi)naftalen-1-ilo, 3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, 3-clorobenzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo, benzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxí)-6-metilfenilo, benzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxí)-3-metilfenilo.

- 20 Los compuestos de las fórmulas (I) y (II) pueden prepararse en general haciendo reaccionar un exceso del diol de partida HO-A-OH con un cloruro de acilo adecuado seguido por el retiro del diol sin reaccionar mediante lavados acuosos, destilación o técnicas cromatográficas. Entonces el monoéster-monoalcohol se hace reaccionar con un cloruro de carbamoilo adecuado. Ambos pasos se llevan a cabo en presencia de una base y su orden puede invertirse.
- Cuando se usan catecoles insustituidos o sustituidos como dioles de partida para preparar los donadores de acuerdo con la fórmula (II), el derivado de monofenol-monocarbamato correspondiente puede obtenerse haciendo reaccionar los compuestos de partida con carbonato de difenilo y una amina secundaria apropiada. El intermedio obtenido se hace reaccionar entonces con un cloruro de acilo adecuado. En dicho tipo de reacción, dependiendo del tipo de sustitución en el anillo de catecol, los isómeros posicionales pueden formarse generados por la formación del grupo carbámico en uno de los dos grupos hidroxilo disponibles del catecol. Aunque la presencia de dos isómeros diferentes y sus relaciones respectivas pueden detectarse, no ha sido posible hasta ahora asignar la estructura específica a cada uno de los isómeros respectivos que en cualquier caso se definen por la fórmula (II). Por lo tanto, en los ejemplos informados a continuación se ha indicado que los donadores de electrones en base a catecol se preparan como una mezcla de isómeros posicionales.
- En el componente catalizador sólido de la invención, 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 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 es ampliamente conocido en la literatura 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 sabe, gracias a 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 TiCl₄ y TiCl₃; 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.

55

60

- 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 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 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 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 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 TiCl4 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 TiCl4 puede llevarse a cabo una o más veces. El compuesto donador de electrones se agrega preferiblemente durante el tratamiento con TiCl4. 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.) en general 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 en general varía 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 .

20 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.

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

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

- 30 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,
- 35 (iii) un compuesto donador de electrones externo.

10

45

50

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.

40 Compuestos donadores de electrones externos adecuados 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, (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano. diciclopentildimetoxisilano (donador D), diisopropildimetoxisilano. etilpiperidinil)texildimetoxisilano. (3.3.3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano. metil(3.3.3-trifluoro-npropil)dimetoxisilano, N,N-dietilaminotrietoxisilano. Más aun, también son preferidos los compuestos de silicio en los cuales a es 0, c es 3, R₀ 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.

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 un objeto adicional de la presente invención 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:
 - (i) el componente catalizador sólido de la invención:
 - (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 conocidas, 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 polimerización se lleva a cabo en general a una temperatura 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 es en general de entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente de entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa, la presión de trabajo es en general de entre 1 y 8 MPa, preferiblemente de entre 1,5 y 5 MPa.

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

20 Caracterizaciones

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

35 Ejemplos

50

25

Síntesis de 4-propilbenzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo (Ej. 1)

Primer paso: Síntesis de 4-propilbenzoato de 4-hidroxipentan-2-ilo

Un recipiente de reacción de 1000 mL se cargó con 2,4-pentanodiol (25 g, 237,8 mmol), trietilamina (31,6 g, 1,3 eq), 4-(dimetilamino)piridina (0,29 g, 0,01 eq) y THF (600 mL). La mezcla se enfrió hasta -5°C y se agregó lentamente cloruro de 4-propilbenzoilo (43,5 g, 0,995 eq). La mezcla se dejó agitar a temperatura ambiente durante 6 h. La suspensión resultante se filtró y el precipitado blanco se lavó 2 veces con THF (100 mL en total). La fase orgánica resultante se concentró en un evaporador rotativo que resultó en el producto bruto como aceite amarillo claro. Se purificó por medio de cromatografía (SiO₂) - Ciclohexano/acetato de etilo: 10/1 a 2/1. Rendimiento: 42,8 g (71,9 %) - aceite amarillo claro - Sin/Anti=1/1. GC/MS: m/z=250.

45 Segundo paso: Síntesis de 4-propilbenzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo

Un recipiente de reacción de 1000 mL se cargó con 4-propilbenzoato de 4-hidroxipentan-2-ilo (42,8 g, 169,4 mmol) y piridina (400 mL). Se agregó lentamente cloruro de dietilcarbamoilo (34,8 g, 1,5 eq) y se agitó bajo reflujo durante 46 horas. Se concentró la piridina y el aceite resultante se diluyó con acetato de etilo (100 mL). La solución resultante se lavó con una solución de NH₄Cl acuosa saturada y una solución de NaCl acuosa saturada. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄, se filtró y se concentró en un evaporador rotativo que resultó en el producto bruto como un

aceite. Se purificó por medio de cromatografía (SiO₂) - Ciclohexano/acetato de etilo: 8/1. Rendimiento: 44,8 g (75,7 %) - aceite amarillo claro - Sin/Anti=1/1. GC/MS: m/z=349.

Síntesis de benzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo (Ej. 2)

Primer paso: Síntesis de dietilcarbamato de 4-hidroxipentan-2-ilo

Un recipiente de reacción de 250 mL se cargó con 4-propilbenzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo (12,5 g, 35,4 mmol) y tolueno (125 mL). Se agregó lentamente metóxido de sodio (5,8 g, 3 eq) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó a 60°C durante 12 horas. La suspensión resultante se filtró y el precipitado blanco se lavó 2 veces con tolueno (60 mL en total). La fase orgánica se secó sobre MgSO₄, se filtró y se concentró en un evaporador rotativo que resultó en el producto bruto como un aceite. Se purificó por medio de cromatografía (SiO₂) - Ciclohexano/acetato de etilo:6/1. Rendimiento: 5,8 g (79,8 %) - aceite amarillo claro - Sin/Anti=1/1. GC/MS: m/z=203.

Segundo paso: Síntesis de benzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo

Un recipiente de reacción de 250 mL se cargó con cloruro de benzoilo (2,5 g, 21,3 mmol), piridina (5 mL, 3 eq), THF (100 mL) y dietilcarbamato de 4-hidroxipentan-2-ilo (4,3 g, 21,3 mmol). La mezcla se dejó agitar a 60°C durante 2 horas. Luego la mezcla se aplacó con HCl diluido y acetato de etilo y la capa orgánica se lavó con agua hasta alcanzar un pH neutro. La fase orgánica se anhidrificó, filtró y concentró en un evaporador rotativo que resultó en el producto puro. Rendimiento: 6 g (84 %) - aceite amarillo claro - Sin/Anti=1/1. GC/MS: m/z=307.

Síntesis de 4-etilbenzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo (Ej. 3)

La síntesis de 4-etilbenzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo es la misma del Ej 2 - segundo paso, excepto que se usó cloruro de 4-etilbenzoilo en lugar de cloruro de benzoilo.

20 Síntesis de 4-butilbenzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo (Ej. 4)

15

30

35

45

La síntesis de 4-butilbenzoato de 4-((dietilcarbamoil)oxi)pentan-2-ilo es la misma del Ej 2 - segundo paso, excepto que se usó cloruro de 4-butilbenzoilo en lugar de cloruro de benzoilo.

Síntesis de una mezcla de 3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo y 3-clorobenzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo (Ej. 5)

Primer paso: Síntesis de una mezcla de dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-hidroxifenol y dietilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-hidroxifenilo

En un matraz de fondo redondo se cargan 50 g de 4-t-butilcatecol (300 mmol) con THF (300 mL) y 65,5 g de carbonato de difenilo (306 mmol) bajo nitrógeno a temperatura ambiente. Luego se agregan por goteo lentamente 33 mL de dietilamina (315 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que el análisis por GC muestre una conversión completa del catecol de partida. Luego la mezcla se diluye con agua ácida, se extrae con éter de dietilo y la capa orgánica se lava con agua hasta alcanzar un pH neutro. El disolvente se retira a través del evaporador rotatorio y el aceite obtenido se disuelve en i-hexano (500 mL) y se lava varias veces con agua, hasta que el análisis por GC muestra ausencia de fenol. El disolvente se destila para proporcionar una mezcla dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-hidroxifenilo y dietilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-hidroxifenilo, que se usa en los siguientes pasos sin purificación

Segundo paso: Síntesis de una mezcla de 3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo y 3-clorobenzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo

En un matraz de fondo redondo se cargan 4,65 g de una mezcla de dietilcarbamato de 4-(terc-butil)-2-hidroxifenilo y dietilcarbamato de 5-(terc-butil)-2-hidroxifenilo (17,5 mmol), preparada en el paso previo, con THF (20 mL) y 2,7 mL de Et₃N (19,3 mmol) bajo nitrógeno a temperatura ambiente. Luego se agregan por goteo cuidadosamente 2,3 mL de cloruro de 3-clorobenzoilo (17,9 mmol). Después de 1,5 horas se agrega agua ácida y la mezcla se extrae con éter de dietilo. La capa orgánica se lava con agua hasta alcanzar pH neutro, luego se anhidrifica sobre Na₂SO₄ y el disolvente se destila para proporcionar 7 g de residuo (99% de rendimiento) con una pureza de GC de 99%.

Síntesis de una mezcla de 4-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo y 4-clorobenzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)fenilo (Ej. 6)

La síntesis es la misma del Ej.5 excepto que en el segundo paso se usa cloruro de 4-clorobenzoilo en lugar de cloruro de 3-clorobenzoilo.

Síntesis de una mezcla de 3-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo y 3-clorobenzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo (Ei. 7)

50 La síntesis es la misma del Ej. 5 excepto que se usa 5-(terc-butil)-3-metilcatecol en el primer paso en lugar de 4-t-butilcatecol.

Síntesis de una mezcla de 4-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo y 4-clorobenzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo (Ej. 8)

La síntesis es la misma del Ej.7 excepto que se usa cloruro de 4-clorobenzoilo en el segundo paso en lugar de cloruro de 3-clorobenzoilo.

5 Síntesis de una mezcla de benzoato de 4-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-6-metilfenilo y benzoato de 5-(terc-butil)-2-((dietilcarbamoil)oxi)-3-metilfenilo (Ej. 9)

La síntesis es la misma del Ej.7 excepto que se usa cloruro de benzoilo en el segundo paso en lugar de cloruro de 3-clorobenzoilo.

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

10 Procedimiento general para la preparación de los aductos esféricos

Una cantidad inicial de MgCl₂·2.8C₂H₅OH 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

Se introdujeron 250 mL de TiCl4 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 TiCl4 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.

25 Procedimiento general para la polimerización de propileno

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 AlEt₃, 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 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.).

Ejemplos 1-9 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.

Tabla 1

30

35

40

Composición catalizado		Polimerización				
Donador interno	Ti	ED	Millaje	ΧI	MIL	
Nombre	%p.	%p.		kg/g	%p.	g/10'

1	4-propilbenzoato de 4- ((dietilcarbamoil)oxi)pentan -2-ilo	9,1	4,0	D	74	98,3	1,7
2	benzoato de 4- ((dietilcarbamoil)oxi)pentan -2-ilo	8,1	4,3	D	59	97,5	1,2
3	4-etilbenzoato de 4- ((dietilcarbamoil)oxi)pentan -2-ilo	8,8	4,2	D	61	98,4	0,5
4	4-butilbenzoato de 4- ((dietilcarbamoil)oxi)pentan -2-ilo	12,9	4,3	D	75	98,7	0,4
5	3-clorobenzoato de 4-(terc- butil)-2- ((dietilcarbamoil)oxi)fenilo y 5-(terc-butil)-2- ((dietilcarbamoil)oxi)f	17,1	4,9	D	73	98,0	0,6
6	4-clorobenzoato de 4-(terc-butil)-2- ((dietilcarbamoil)oxi)fenilo y	8,1	4,1	D	64	97,5	0,2

	4-clorobenzoato de 5-(terc- butil)-2- ((dietilcarbamoil)oxi)fenilo						
7		14,6	4,7	D	65	09.6	0,4
1	3-clorobenzoato de 4-(terc- butil)-2- ((dietilcarbamoil)oxi)metilfe nilo y 3-clorobenzoato de 5-(terc-butil)-2- ((dietilcarbamoil)oxi)metilfe nilo	14,0	4,1	ט	65	98,6	0,4
8							
	4-clorobenzoato de 4-(terc- butil)-2- ((dietilcarbamoil)oxi)metilfe nilo y 4-clorobenzoato de 5-(terc-butil)-2- ((dietilcarbamoil)oxi)metilfe nilo	17,3	4,6	D	98	97,7	0,3
9	benzoato de 4-(terc-butil)- 2- ((dietilcarbamoil)oxi)metilfe nilo y benzoato de 5-(terc- butil)-2- ((dietilcarbamoil)oxi)metilfe nilo	n.d.	4,8	D	65	96,3	0,6
C1	Éster metílico de N-L-Z-	n.d.	5,4	D	13	93,1	6,9
	Ester metilico de N-L-Z- prolina						

ED: Donador externo. D: diciclopentildimetoxisilano

nd: no determinado

REIVINDICACIONES

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

- donde R₁ se selecciona de grupos hidrocarburo C₁-C₁₅, que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y O; grupos R₂, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o grupos R₁ que pueden fusionarse para formar uno o más ciclos y A es un grupo puente bivalente seleccionado de (a) grupos puente alifáticos y alicíclicos, opcionalmente sustituidos por grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ y/o por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, y que tienen una longitud de cadena puente que varía de 1 a 6 átomos de carbono o (b) grupos fenilo, opcionalmente sustituidos por halógenos o radicales alquilo C₁-C₂₀, enlazando por puente los átomos de oxígeno en la posición 1,2 o 1,3 o 1,4 y grupos naftaleno, opcionalmente sustituidos, enlazando por puente los grupos de oxígeno en la posición 1,2 o 2,3 o 1,8.
 - 2. El componente catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el grupo puente tiene la fórmula $(CR^4_p)_{s^-}$ en la cual R^4 es independientemente hidrógeno o un radical 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.
 - 3. El componente catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 2 en el cual el grupo puente se selecciona del grupo que consiste en metilideno, etano-1,2-diilo, butano-2,3-diilo, pentano-2,4-diilo, 2,2- diisobutilpropano-1,3-diilo, ciclohexano-1,2-diilo, ciclopentano-1,2-diilo.
- 20 4. El componente catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual los grupos R₁ se seleccionan de grupos arilo y alquilarilo.
 - 5. El componente catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 4 en el cual los grupos R_1 se seleccionan de grupos fenilo.
- 6. El componente catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 5 en el cual los grupos fenilo se sustituyen por halógeno y/o grupos alquilo C_1 - C_5 .
 - 7. El componente catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual los grupos R_2 se seleccionan independientemente de hidrógeno o grupos alquilo C_1 - C_{10} .
 - 8. El componente catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual el donador de electrones se selecciona de los que tienen la siguiente fórmula (II):

$$R_1$$
 R_2
 R_2
 R_2
 R_3
 R_4
 R_5
 R_5

en la cual R_1 y R_2 tienen el mismo significado de acuerdo con la reivindicación 1 y R_5 , independientemente, se selecciona de hidrógeno, halógenos o grupos hidrocarburo C_1 - C_{15} opcionalmente sustituidos por heteroátomos seleccionados de halógeno, P, S, N, O y Si, con la condición de que al menos uno de R_5 sea diferente de hidrógeno.

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

35

15

ES 2 732 651 T3

- (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.
- 10. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 9 que comprende además un compuesto donador de electrones externo.
 - 11. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas CH₂=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 1-8;
- 10 ii. un compuesto de alquilaluminio y
 - ii. opcionalmente un compuesto donador de electrones externo.