

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 461**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2020 PCT/EP2020/067640**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2021 WO21001232**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2020 E 20734537 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3994184**

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

30 Prioridad:

03.07.2019 EP 19184162

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

01.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MIGNOGNA, ALESSANDRO;
LIGUORI, DARIO y
MORINI, GIAMPIERO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 980 461 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 catalíticos para la polimerización de olefinas

Campo de la invención

La presente exposición se refiere a componentes catalíticos para la polimerización de olefinas, en particular propileno, que comprenden un soporte a base de dihaluro de Mg sobre el que están soportados átomos de Ti y un compuesto donador de electrones que contiene un éster y un grupo funcional carbamato. La presente exposición se refiere, además, a los catalizadores obtenidos a partir de dichos componentes y a su utilización en procedimientos para la polimerización de olefinas, en particular propileno.

Antecedentes de la invención

Los componentes catalíticos para la polimerización estereoespecífica de olefinas están descritos en la técnica. En referencia a la polimerización del propileno, se utilizan catalizadores de Ziegler-Natta que, en términos generales, comprenden un componente catalítico sólido, constituido por un dihaluro de magnesio sobre el que se soporta un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno, utilizado en combinación con un compuesto alquilo de Al. Sin embargo, convencionalmente, en el caso de que se desee una cristalinidad más alta del polímero, también se requiere un donante externo (por ejemplo, un alcoxisilano) con el fin de obtener una isotacticidad más alta. Se utilizan ésteres de ácido ftálico, particularmente diisobutilftalato, como donantes internos en preparaciones catalíticas. Los ftalatos se utilizan como donantes internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donante externo. Dicho sistema catalítico proporciona un buen rendimiento en términos de actividad, isotacticidad e insolubilidad en xileno.

En algunos casos, resulta deseable producir polímeros utilizando sistemas catalíticos que no utilicen ftalatos como donante de electrones.

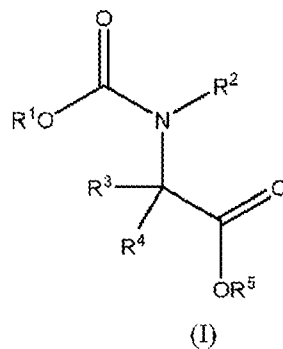
En consecuencia, se han dedicado actividades de investigación para encontrar clases alternativas de donantes internos para la utilización en la preparación de componentes catalíticos para la polimerización de propileno.

Algunos de los catalizadores sometidos a ensayo contienen estructuras de donantes que presentan simultáneamente grupos carbámicos y grupos éster. La publicación de patente PCT n.º WO2006/110234 describe derivados 1,2-aminoésteres, incluyendo un grupo carbamato y una función éster libre. Los catalizadores generados por estas estructuras presentan una actividad y estereoespecificidad muy bajas en la polimerización de propileno en masa (ver la Tabla 2 de la publicación de patente PCT n.º WO2006/110234).

Sumario de la invención

Inesperadamente, el solicitante ha encontrado que una clase de donantes que contienen tanto un carbamato como una función éster dentro de una estructura específica derivada de un aminoácido genera catalizadores que muestran un buen equilibrio de actividad y estereoespecificidad.

De acuerdo con lo anterior, es un objetivo de la presente exposición un componente catalítico para la polimerización de olefinas que comprenden Mg, Ti y un donante de electrones de fórmula (I):



en la que los grupos R¹ y R⁵, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos de hidrocarburo C₁-C₁₅, el grupo R² se selecciona de grupos de hidrocarburo C₂-C₁₀, los grupos R³ a R⁴, independientemente, se seleccionan de hidrógeno o grupos hidrocarburo C₁-C₂₀, opcionalmente fusionados entre sí para formar uno o más ciclos, con la condición de que por lo menos uno de los grupos R³ a R⁴ sea un grupo alquilo C₁C₂₀.

Descripción detallada de la invención

Según la presente solicitud, la expresión «grupo hidrocarburo» también incluye la posible presencia, además de carbono e hidrógeno, en los grupos R¹ a R², tal como se han definido anteriormente, de un heteroátomo seleccionado de entre halógeno, P, S, N, O y Si.

Según la presente solicitud, la expresión «grupo alquilo» también incluye, si no se especifica por separado, grupos arilalquilo con el mismo intervalo de átomos de carbono derivado de grupos alquilo mediante sustitución de un átomo de hidrógeno por un grupo arilo.

Preferentemente, R¹ es un grupo alquilo C₁-C₁₀ o grupo arilalquilo, más preferentemente un grupo alquilo C₁-C₈. Más preferentemente, el grupo alquilo es un grupo alquilo primario.

Preferentemente, R² se selecciona de grupos alquilo C₂-C₁₀ o arilalquilo C₇-C₁₀, más preferentemente se selecciona de grupos alquilo C₃-C₁₀ o grupos arilalquilo C₇-C₁₀ y especialmente de grupos de alquilo primario C₃-C₁₀ o arilalquilo primario C₇-C₁₀.

Preferentemente, R³ se selecciona de grupos alquilo o arilalquilo C₃-C₁₅ ramificados, más preferentemente grupos alquilo o arilalquilo C₄-C₁₀ ramificados y especialmente de grupos alquilo o arilalquilo primario C₄-C₁₀ ramificados.

R⁴ puede ser hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₅. Más preferentemente, R⁴ es hidrógeno.

Las estructuras preferentes son aquellas en las que R³ se selecciona de grupos alquilo o arilalquilo C₃-C₁₅ ramificados y R⁴ es hidrógeno.

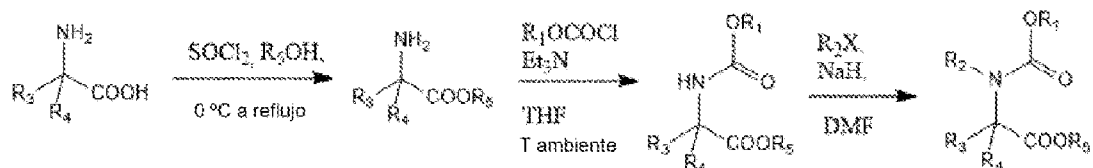
Preferentemente, R⁵ es un grupo alquilo C₁-C₁₀, más preferentemente un grupo alquilo C₁-C₈. Más preferentemente, el grupo alquilo es un grupo alquilo primario.

Las estructuras preferentes de fórmula (I) son aquellas en las que R¹ y R⁵ son independientemente un grupo alquilo C₁-C₁₀, R² se selecciona de grupos alquilo C₂-C₁₀ o arilalquilo C₇-C₁₀, R³ se selecciona de grupos alquilo o arilalquilo C₃-C₁₅ y R⁴ es hidrógeno.

Preferentemente, la cantidad final de compuesto donante de electrones en el componente catalítico sólido está comprendida entre 1 % y 25 % en peso, preferentemente en el intervalo de entre 3 % y 20 % en peso.

Son ejemplos no limitativos de estructuras de fórmula (I) los siguientes: N-(etoxicarbonil)-N-propilfenilalaninato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-isopropilfenilalaninato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-etilfenilalaninato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-hexilfenilalaninato de etilo, N-decil-N-(etoxicarbonil)fenilalaninato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-isobutilfenilalaninato de etilo, N-butil-N-(etoxicarbonil)fenilalaninato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-isopropil-leucinato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-propilleucinato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-etilleucinato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-isobutilleucinato de etilo, N-butil-N-(etoxicarbonil)leucinato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-hexil-leucinato de etilo, N-decil-N-(etoxicarbonil)leucinato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-propilvalinato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-etilvalinato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-isobutilvalinato de etilo, N-butil-N-(etoxicarbonil)valinato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-hexilvalinato de etilo, N-decil-N-(etoxicarbonil)valinato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(etil)amino)hexanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(propil)amino)hexanoato de etilo, 2-(butil(etoxicarbonil)amino)hexanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(isobutil)amino)hexanoato de etilo, 2-(decil(etoxicarbonil)amino)hexanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(hexil)amino)hexanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(isopropil)amino)hexanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(propil)amino)-3-metilpentanoato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-isopropilvalinato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(etil)amino)-3-metilpentanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(isobutil)amino)-3-metilpentanoato de etilo, 2-(butil(etoxicarbonil)amino)-3-metilpentanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(hexil)amino)-3-metilpentanoato de etilo, 2-(decil(etoxicarbonil)amino)-3-metilpentanoato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-isopropilalaninato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-propilalaninato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-etilalaninato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-isobutilalaninato de etilo, 2-(butil(etoxicarbonil)amino)butanoato de etilo, N-(etoxicarbonil)-N-hexilalaninato de etilo, N-decil-N-(etoxicarbonil)alaninato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(propil)amino)-3-(p-tolil)propanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(isobutil)amino)-3-(o-tolil)propanoato de etilo, 2-(decil(etoxicarbonil)amino)-3-mesitilpropanoato de etilo, 2-(butil(etoxicarbonil)amino)-3-(naftalén-2-il)propanoato de etilo, 3-(4-clorofenil)-2-((etoxicarbonil)(etil)amino)propanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(hexil)amino)propanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(isobutil)amino)-3-fenilbutanoato de metilo, 2-(butil(etoxicarbonil)amino)-4-fenilbutanoato de isobutilo, 2-(isobutil(metoxicarbonil)amino)-3-metilpentanoato de etilo, 2-(etil(metoxicarbonil)amino)-3-metilpentanoato de metilo, N-hexil-N-(propoxicarbonil)valinato de etilo, N-hexil-N-(propoxicarbonil)valinato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(hexil)amino)hexanoato de butilo, 2-(butoxicarbonil)(decil)amino)-5-metilhexanoato de isobutilo, 1-(butil(etoxicarbonil)amino)ciclohexán-1-carboxilato de etilo, 1-((etoxicarbonil)(isobutil)amino)ciclopentán-1-carboxilato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(isobutil)amino)-2-etilbutanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(etil)amino)-2-isobutil-4-metilpentanoato de etilo, 2-((etoxicarbonil)(hexil)amino)-2-metilpropanoato de etilo

Los compuestos comprendidos en la fórmula (I) pueden prepararse mediante la utilización de la ruta sintética siguiente.



5 En el componente catalítico sólido de la exposición, la cantidad de átomos de Ti es preferentemente superior a 2 % en peso, más preferentemente superior a 2,50 % con respecto al peso total de dicho componente catalítico.

10 Tal como se ha explicado anteriormente, los componentes catalíticos de la exposición comprenden, además de los donantes de electrones anteriormente indicados, Ti, Mg y halógeno. En particular, los componentes catalíticos comprenden un compuesto de titanio, que presenta por lo menos un enlace Ti-halógeno y los compuestos donantes de electrones anteriormente mencionados, soportados sobre un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferentemente MgCH en forma activa, que se describe como un soporte para los catalizadores de Ziegler-Natta. Las patentes n.º US 4.298.718 y n.º US 4.495.338 fueron las primeras en describir la utilización de dichos compuestos en la catálisis de Ziegler-Natta. Es conocido a partir de dichas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o cosoporte en componentes de catálisis para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectros de rayos X en los que la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo se reduce en intensidad y se sustituye por un halo cuya intensidad máxima está desplazada hacia ángulos menores respecto al de la línea más intensa.

20 Los compuestos de titanio preferentes utilizados en el componente catalítico de la presente exposición son $TiCl_4$ y $TiCl_3$; además, también pueden utilizarse haloalcoholatos de Ti de fórmula $Ti(OR^6)_{m-y}X_y$, en la que m es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y m-1, X es halógeno y R^6 es un radical hidrocarburo que presenta entre 1 y 10 átomos de carbono.

25 La preparación del componente catalítico 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 la patente n.º USP 4,220,554) y un exceso de $TiCl_4$ en la presencia de los compuestos donadores de electrones a una temperatura de entre 80 °C y 120 °C.

30 Según un método preferente, el componente catalítico sólido puede prepararse mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR^7)_{m-y}X_y$, en la que m es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y m, preferentemente $TiCl_4$, en donde un cloruro de magnesio deriva de un aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot pR^8OH$, en la que p es un número entre 0,1 y 6, preferentemente entre 2 y 3,5, y R^8 es un radical hidrocarburo que presenta entre 1 y 18 átomos de carbono. Los aductos pueden prepararse convenientemente en forma esférica mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en la presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, operando bajo condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100 °C a 130 °C). A continuación, la emulsión se desactiva rápidamente, causando de esta manera la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Se describen ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con dicho procedimiento en las patentes n.º USP 4.399.054 y n.º USP 4.469.648. El aducto obtenido de esta manera puede hacerse reaccionar directamente con el compuesto de Ti o puede someterse previamente a desalcoholación controlada térmicamente (80 °C a 130 °C) con el fin de obtener un aducto en el que el número de moles de alcohol es inferior a 3, preferentemente de entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo mediante suspensión del aducto (desalcoholado o sin modificación) en $TiCl_4$ frío (aproximadamente a 0 °C); la mezcla se calienta hasta una temperatura de entre 80 °C y 130 °C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5 a 2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ puede llevarse a cabo una o más veces. El compuesto donante de electrones preferentemente se añade durante el tratamiento con $TiCl_4$. La preparación de componentes catalíticos en forma esférica se describe en, por ejemplo, las solicitudes de patente europea n.º EP-A-395083, n.º EP-A-553805, n.º EP-A-553806, n.º EPA601525 y n.º WO98/44009.

35 Los componentes catalíticos sólidos obtenidos de acuerdo con el método anteriormente indicado muestran una superficie (según el método B.E.T.) que puede estar comprendida entre 20 y 500 m^2/g y preferentemente entre 50 y 400 m^2/g , y la porosidad total (según el método B.E.T.) es superior a 0,2 cm^3/g , preferentemente de entre 0,2 y 0,6 cm^3/g . La porosidad (método de Hg) debido a poros con radios de hasta 10.000 Å puede estar comprendida entre 0,1 y 1,5 cm^3/g , preferentemente de entre 0,45 y 1 cm^3/g .

40 El componente catalítico sólido presenta un tamaño de partícula medio de entre 5 y 120 μm y más preferentemente de entre 1 y 100 μm .

45 En cualquiera de estos métodos de preparación, pueden añadirse los compuestos donantes de electrones deseados sin modificación o, en un modo alternativo, pueden obtenerse *in situ* mediante la utilización de un precursor apropiado capaz de ser transformado en el compuesto donante de electrones deseado mediante, por ejemplo, reacciones química disponibles.

Con independencia del método de preparación utilizado, la cantidad final del compuesto donante de electrones de fórmula (I) es tal que su proporción molar con respecto a los átomos de Ti está comprendida entre 0,01:1 y 2:1, preferentemente entre 0,05:1 y 1,5:1. Los componentes catalíticos sólidos según la presente exposición se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas mediante la reacción de los mismos con compuestos de organoaluminio de acuerdo con métodos disponibles.

En particular, es un objetivo de la presente exposición un catalizador para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido mediante la puesta en contacto de:

- (i) el componente catalítico sólido tal como se ha dado a conocer anteriormente y
- (ii) un compuesto de alquilaluminio y opcionalmente,
- (iii) un compuesto donador de electrones externo.

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

Entre los compuestos donantes de electrones externos pueden incluirse compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas y compuestos heterocíclicos.

Otra clase de compuestos donantes externos preferentes es la de los compuestos de silicio de fórmula $(\text{R}^9)_a(\text{R}^{10})_b\text{Si}(\text{OR}^{11})_c$, en la que 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^9 , R^{10} y R^{11} son radicales con 1 a 18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Son particularmente preferentes los compuestos de silicio en los que a es 1, b es 1, c es 2, por lo menos uno de R^7 y R^8 se selecciona de entre grupos de alquilo ramificado, cicloalquilo o arilo con 3 a 10 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos y R^9 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, en particular metilo. Son ejemplos de dichos compuestos de silicio preferentes, metilciclohexildimetoxisilano (donante C), difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano (donante D), diisopropildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)hexildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano, N,N-dietilaminotrietoxisilano. Además, también resultan preferentes los compuestos de silicio en los que a es 0, c es 3, R^8 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos y R^9 es metilo. Son ejemplos de dichos compuestos de silicio preferentes, ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y t-hexiltrimetoxisilano.

El compuesto donante de electrones (iii) se utiliza en cantidad suficiente para proporcionar una proporción molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones (iii) de entre 0,1 y 500, preferentemente de entre 1 y 300, y más preferentemente de entre 3 y 100.

Tal como se ha explicado, los componentes catalíticos de la presente exposición, particularmente al utilizarlos en la polimerización de propileno asociado con un compuesto alquilo de aluminio y un alquilalcoxisilano, son capaces de producir polipropileno, bajo las condiciones de polimerización explicadas en la sección experimental, con una actividad de polimerización superior a 35 Kgpol/gcat, preferentemente superior a 40 Kgpol/gcat y una insolubilidad en xileno a 25 °C superior a 96 % en peso, preferentemente superior a 97 % en peso.

Por lo tanto, constituye un objetivo adicional de la presente exposición un procedimiento para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, realizado en la presencia de un catalizador que comprende el producto de la reacción entre:

- (i) el componente catalítico sólido de la exposición,
- (ii) un compuesto de alquilaluminio y
- (iii) opcionalmente un compuesto donador de electrones (donador externo).

El procedimiento de polimerización puede llevarse a cabo de acuerdo con técnicas disponibles, por ejemplo, la polimerización en suspensión utilizando como diluyente un solvente hidrocarburo inerte, o la polimerización en masa, utilizando el monómero líquido (por ejemplo, propileno) como medio de reacción. Además, resulta posible llevar a cabo el procedimiento de polimerización en fase gaseosa, operando en uno o más reactores en lecho agitado mecánicamente o fluidizado.

La polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 20 °C y 120 °C, preferentemente de entre 40 °C y 80 °C. En el caso de que la polimerización se lleve a cabo en fase gaseosa, la presión operativa puede estar comprendida entre 0,5 y 5 MPa, preferentemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización en masa, la presión operativa está comprendida entre 1 y 8 MPa, preferentemente entre 1,5 y 5 MPa.

Los ejemplos siguientes se proporcionan con el fin de ilustrar adicionalmente la exposición sin pretender ser limitativos de la misma.

5 *Caracterizaciones*

Determinación de la I.X.

Se introdujeron 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo dotado de un enfriador y un condensador de reflujo y se mantuvo bajo nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó a 135 °C y se mantuvo bajo agitación durante aproximadamente 60 minutos. Se dejó que la solución final se enfriase a 25 °C bajo agitación continua y a continuación se filtró el polímero insoluble. A continuación, se evaporó el filtrado en un flujo de nitrógeno a 140 °C hasta alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como porcentaje de los 2,5 gramos originales y después, mediante la resta, el % de I.X.

15 *Determinación de donantes.*

El contenido de donante de electrones se estimó mediante cromatografía de gases. El componente sólido se disolvió en agua ácida. La solución se extrajo con acetato de etilo, se añadió un patrón interno y se analizó una muestra de la fase orgánica en un cromatógrafo de gases, a fin de determinar la cantidad de donante presente en el compuesto catalítico de partida.

Índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés)

Se determinó el índice de fluidez (MFR) del polímero de acuerdo con la norma ISO 1133 (230 °C, 2,16 kg).

25 **Ejemplos**

Procedimiento para la preparación del aducto esférico

Se preparó una cantidad inicial de $MgCl_2 \cdot 2,8C_2H_5OH$ microesferoidal de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento n.º WO98/44009, aunque operando a mayor escala.

Procedimiento general para la polimerización del propileno

Un autoclave de acero de 4 litros dotado de un agitador, manómetro, termómetro, sistema de alimentación de catalizador, líneas de alimentación de monómero y camisa termostática, se purgó con un flujo de nitrógeno a 70 °C durante una hora. A continuación, a 30 °C bajo flujo de propileno, se cargaron secuencialmente con 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de $AlEt_3$, dicitlopentil-dimetoxisilano como donante de electrones externo con el fin de alcanzar una proporción molar de Al/donante de 20 y 0,0067+0,010 g de componente catalítico sólido. Se cerró el autoclave; posteriormente, se añadió 2,0 NL de hidrógeno. A continuación, bajo agitación, se alimentaron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó a 70 °C en cinco minutos y se llevó a cabo la polimerización a esta temperatura durante dos horas. Al final de la polimerización, se eliminó el propileno no reaccionado; se recuperó el polímero y se secó a 70 °C bajo vacío durante tres horas. A continuación, se pesó el polímero y se fraccionó con o-xileno para determinar la magnitud de la fracción insoluble en xileno (I.X.).

45 *Procedimiento general para la preparación del componente catalítico sólido*

En un matraz de fondo redondo de 500 cm³, dotado de agitador mecánico, enfriador y termómetro, se introdujeron 250 cm³ de $TiCl_4$ a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno. Tras enfriar a 0 °C bajo agitación, el donante interno indicado en la Tabla 1 y 10,0 g del aducto esférico se añadieron secuencialmente al matraz. La cantidad de donante interno cargado fue suficiente para cargar una proporción molar de Mg/donante de 6. Se elevó la temperatura a 100 °C y se mantuvo durante 2 horas. Después, se detuvo la agitación; se dejó que el producto sólido sedimentase y se decantó el sobrenadante líquido a 100 °C. Tras eliminar el sobrenadante, se añadió $TiCl_4$ nuevo adicional hasta alcanzar nuevamente el volumen de líquido inicial. A continuación, la mezcla se calentó a 120 °C y después se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se detuvo nuevamente la agitación y se dejó que el sólido sedimentase y se decantó el sobrenadante líquido. Se lavó el sólido con hexano anhidro seis veces (6x100 cm³) en un gradiente de temperaturas bajando hasta 60 °C y en una ocasión (100 cm³) a temperatura ambiente. A continuación, el sólido obtenido se secó bajo vacío. Los componentes catalíticos sólidos obtenidos de esta manera se sometieron a ensayo respecto a la polimerización de propileno, utilizando el procedimiento descrito anteriormente. Se proporcionan los resultados en la Tabla 1.

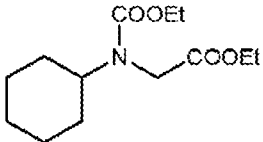
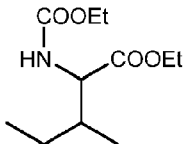
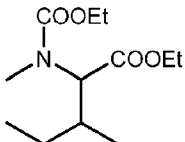
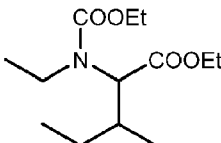
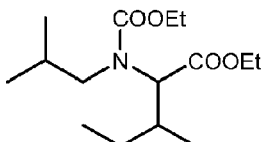
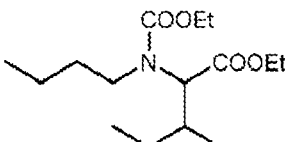
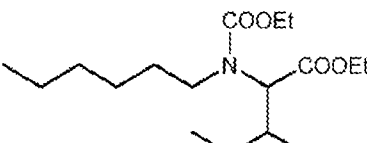
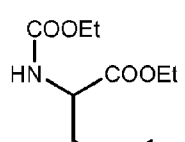
Ejemplo 1-11 y Ejemplos comparativos 1 a 9

65 *Preparación de componente catalítico sólido y polimerización*

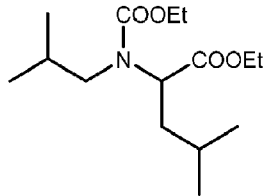
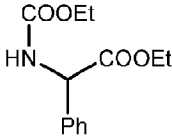
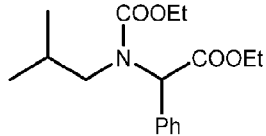
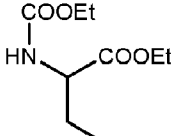
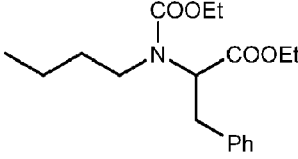
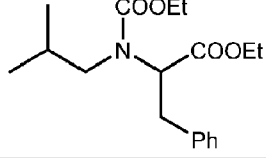
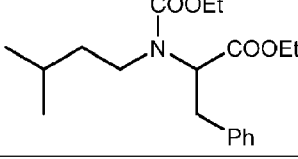
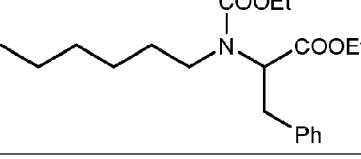
El procedimiento general para la preparación del componente catalítico sólido 1 se llevó a cabo utilizando el donante

informado en la Tabla 1 a modo de donante interno. Los componentes catalíticos sólidos obtenidos de esta manera se sometieron a ensayo respecto a la polimerización de propileno, utilizando el procedimiento descrito anteriormente. Se proporcionan los resultados en la Tabla 1.

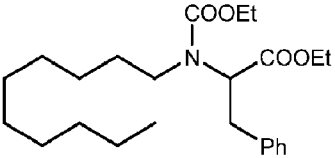
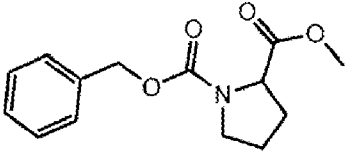
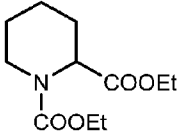
Tabla 1

Ej.	Composición de catalizador		Polimerización			
	Donante interno		Ti	Actividad	I.X.	MIL
	Estructura/Nombre	% en peso	% en peso	kg/g	% en peso	g/10'
C1		5,4	2,9	21	93,9	6,7
C2		11,1	2,9	24	95,1	10,4
C3		9,5	3,0	24	95,2	6,0
1		13,2	3,7	53	96,8	7,7
2		9,8	3,7	56	96,3	7,0
3		9,9	3,6	46	96,8	6,5
4		13,8	3,5	63	97,0	7,7
C4		5,9	3,7	17	94,3	9,2

(continuación)

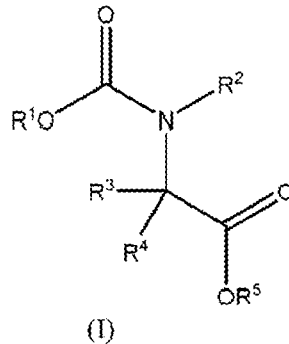
Ej.	Composición de catalizador		Polimerización			
	Donante interno		Ti	Actividad	I.X.	MIL
	Estructura/Nombre	% en peso	% en peso	kg/g	% en peso	g/10'
5		10,9	3,8	58	96,1	7,1
C5		7,6	2,7	15	94,4	9,7
C6		2,0	3,7	40	90,6	6,5
C7		5,9	2,8	19	92,1	8,8
6		11,5	3,8	63	96,9	2,6
7		13,3	3,8	71	97,3	2,8
8		12,9	4	66	96,3	3,1
9		14,0	3,7	86	97,0	3,6

(continuación)

Ej.	Composición de catalizador		Polimerización			
	Donante interno		Ti	Actividad	I.X.	MIL
	Estructura/Nombre	% en peso	% en peso	kg/g	% en peso	g/10'
10		14,3	4,0	72	96,9	3,9
11		13,4	3,9	74	96,8	3,9
C8	 <p>éster metílico de N-L-Z-prolina</p>	n.d.	5,4	13	93,1	6,9
C9		7,1	3	18	93,5	12,4
n.d.: no determinado						

REIVINDICACIONES

1. Componente catalítico para la polimerización de olefinas que comprenden Mg, Ti y un donante de electrones de fórmula (I):



en la que los grupos R¹ y R⁵, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos de hidrocarburo C₁-C₁₅, que opcionalmente incluyen un heteroátomo seleccionado de entre halógeno, P, S, N, O y Si, el grupo R² se selecciona de grupos de hidrocarburo C₂-C₁₀ que opcionalmente incluyen un heteroátomo seleccionado de entre halógeno, P, S, N, O y Si; los grupos R³ y R⁴, independientemente, se seleccionan de hidrógeno o grupos de hidrocarburo C₁-C₂₀ que opcionalmente incluyen un heteroátomo seleccionado de entre halógeno, P, S, N, O y Si, opcionalmente fusionados entre sí para formar uno o más ciclos, con la condición de que por lo menos uno de los grupos R³ a R⁴ sea un grupo alquilo o arilalquilo C₁-C₂₀.

2. Componente catalítico según la reivindicación 1, en el que R¹ es un grupo alquilo o arilalquilo C₁-C₁₀.
3. Componente catalítico según la reivindicación 1, en el que R² se selecciona de grupos alquilos C₂-C₁₀ o arilalquilos C₇-C₁₀.
4. Componente catalítico según la reivindicación 3, en el que R² se selecciona de grupos alquilos C₃-C₁₀ o arilalquilos C₇-C₁₀.
5. Componente catalítico según la reivindicación 4, en el que R² se selecciona de grupos alquilos primarios C₃-C₁₀ o arilalquilos primarios C₇-C₁₀.
6. Componente catalítico según la reivindicación 1, en el que R³ se selecciona de grupos alquilos o aralquilos C₃-C₁₅ ramificados.
7. Componente catalítico según la reivindicación 6, en el que R³ se selecciona de grupos alquilos o aralquilos primarios C₄-C₁₀ ramificados.
8. Componente catalítico según las reivindicaciones 6 a 7, en el que R⁴ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₅.
9. Componente catalítico según la reivindicación 8, en el que R⁴ es hidrógeno.
10. Componente catalítico según la reivindicación 1, en el que R⁵ es un grupo alquilo C₁-C₁₀.
11. Componente catalítico según la reivindicación 10, en el que R⁵ es un grupo alquilo primario.
12. Componente catalítico según la reivindicación 1, en el que R¹ y R⁵ son independientemente un grupo alquilo C₁-C₁₀, R² se selecciona de grupos alquilos C₂-C₁₀ o arilalquilos C₇-C₁₀, R³ se selecciona de grupos alquilos o arilalquilos C₃-C₁₅ y R⁴ es hidrógeno.
13. Catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto de la reacción entre:
- (i) el componente catalítico sólido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y
 - (ii) un compuesto de alquilaluminio.
14. Catalizador según la reivindicación 13, que comprende, además, un compuesto donante de electrones externo.

15. Procedimiento para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en el que R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, llevado a cabo en la presencia de un sistema catalítico que comprende el producto de la reacción entre:

5

- i. el componente catalítico sólido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y
- ii. un compuesto de alquilaluminio.