

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 175**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2012** **PCT/EP2012/070071**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013** **WO13057026**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2012** **E 12769687 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017** **EP 2768873**

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

30 Prioridad:

19.10.2011 EP 11185711

19.10.2011 US 201161549123 P

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

19.02.2018

73 Titular/es:

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

Via Soperga 14/A

20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

MIGNOGNA, ALESSANDRO;

GUIDOTTI, SIMONA;

MORINI, GIAMPIERO y

PATER, JOACHIM T. M.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 655 175 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 de catalizadores para la polimerización de olefinas.

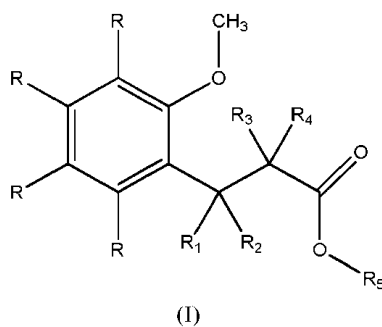
La presente invención se refiere a componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas, en particular propileno, que comprenden un soporte en base a dihaluro de Mg en el cual están soportados átomos de Ti y al menos un donante de electrones seleccionado de una clase específica. La presente invención se refiere, además, a los catalizadores obtenidos a partir de dichos componentes y a sus usos en procesos para la polimerización de olefinas, en particular propileno.

Los componentes de los catalizadores del tipo Ziegler-Natta para la polimerización estereoespecífica de olefinas son ampliamente conocidos en la técnica. Los catalizadores más recientemente desarrollados para la polimerización de propileno comprenden un componente de catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el cual están soportados un compuesto de titanio y un compuesto donante de electrones interno, usado en combinación con un compuesto de Al-alquilo y a menudo con un donante externo que se necesita con el fin de obtener una isotacticidad más alta. Una de las clases preferidas de donantes internos está constituida por los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como benzoatos y ftalatos, siendo estos últimos los más usados en vista de sus excelentes rendimientos. Los ftalatos se usan como donantes internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donante externo. Este sistema catalizador es capaz de proporcionar buenos rendimientos en términos de actividad y polímeros de propileno con alta isotacticidad e insolubilidad en xileno dotados con una distribución de peso molecular intermedia.

Dado que recientemente se ha considerado que el uso de algunos ftalatos acarrea posibles problemas de toxicidad, el interés en la exploración de clases alternativas de donantes ha aumentado. El documento US5.041.403 divulga alcoxiésteres de fórmula $(R^1O)_i(R^2O)_j(R^3O)_k-Z-COOR^4$ (I) en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son un grupo de compuestos alifáticos, alicíclicos, aromáticos, policíclicos o heterocíclicos, Z es un grupo hidrocarburo alifático o alicíclico en el que el hidrógeno puede sustituirse por un grupo aromático o policíclico e i, j y k son números enteros de 0 a 3 con la condición de que la suma de i, j y k sea al menos 1. En esta amplia clase, los derivados de propionato de 3-alcoxi sustituidos en la posición 2 por arillos voluminosos, preferiblemente aromáticos, son los más preferidos. Sin embargo, sus rendimientos en términos de equilibrio actividad/estereoespecificidad no parecen ser del todo satisfactorios.

Por lo tanto, ha sido muy sorprendente descubrir que una clase diferente de derivados de alcoxipropionato es capaz de proporcionar un equilibrio mejorado de alta estereoespecificidad y alta actividad que los convierte en candidatos como reemplazo de los donantes de ftalato.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es un componente de catalizador para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti y un compuesto donante de electrones de la siguiente fórmula (I)



En la que

los grupos R a R^4 , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, que pueden estar enlazados para formar un mono o policiclo saturado o insaturado y los grupos R_5 se seleccionan de grupos hidrocarburo C_1-C_{15} que opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si.

Preferiblemente, los grupos R se seleccionan de hidrógeno y grupos alquilo C_1-C_5 , tales como metilo, etilo, isopropilo, isobutilo y terc-butilo. Preferiblemente, los grupos R son hidrógeno.

Preferiblemente, los grupos R_1 a R_4 son, independientemente, hidrógeno o grupos alquilo C_1-C_{10} . Más preferiblemente, R_1 a R_3 son hidrógeno o grupos alquilo C_1-C_{10} y R_4 es un grupo alquilo C_1-C_{10} . Los compuestos en los que R_4 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_8 lineales son especialmente preferidos. Preferiblemente, los grupos R_5 se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{10} y más preferiblemente de grupos alquilo C_1-C_6 . Entre ellos se prefieren metilo, etilo e isobutilo.

En una realización especialmente preferida, los grupos R-R₃ son hidrógeno, R₄ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₆ lineales, mientras que R₅ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₄. Ejemplos de estructuras (I) son los siguientes:

3-(2-metoxifenil)propanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-3,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-3-metilbutanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)butanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)hexanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)octanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)pentanoato de etilo, 2-bencil-3-(2-metoxifenil)propanoato de etilo, 2-ciclohexil-3-(2-metoxifenil)propanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2-fenilpropanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-2,3,3-trimetilbutanoato de etilo, 1,2-(2-metoxibencil)-2,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-2-metilbutanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-2-metilhexanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-2-metiloctanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-2-metilpentanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-2-fenilbutanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-2-fenilhexanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-2-feniloctanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-2-fenilpentanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-2-propilhexanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-3,3-dimetil-2-fenilbutanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-3-metil-2-fenilbutanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-4-metil-2-fenilpentanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-4-metil-2-propilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-(2-metoxibencil)-3,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-(2-metoxibencil)hexanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-(2-metoxibencil)octanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-(2-metoxibencil)pentanoato de etilo, 2-bencil-2-(2-metoxibencil)-3,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-bencil-2-(2-metoxibencil)-3-metilbutanoato de etilo, 2-bencil-2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-bencil-2-(2-metoxibencil)butanoato de etilo, 2-bencil-2-(2-metoxibencil)hexanoato de etilo, 2-bencil-3-(2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de etilo, 2-bencil-3-(2-metoxifenil)-2-fenilpropanoato de etilo, 2-butil-2-(2-metoxibencil)hexanoato de etilo, 2-butil-2-(2-metoxibencil)octanoato de etilo, 2-ciclohexil-2-(2-metoxibencil)-3,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-ciclohexil-2-(2-metoxibencil)-3-metilbutanoato de etilo, 2-ciclohexil-2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-ciclohexil-2-(2-metoxibencil)butanoato de etilo, 2-ciclohexil-2-(2-metoxibencil)hexanoato de etilo, 2-ciclohexil-3-(2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de etilo, 2-ciclohexil-3-(2-metoxifenil)-2-fenilpropanoato de etilo, 2-etil-2-(2-metoxibencil)-3,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-etil-2-(2-metoxibencil)-3-metilbutanoato de etilo, 2-etil-2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-etil-2-(2-metoxibencil)butanoato de etilo, 2-etil-2-(2-metoxibencil)hexanoato de etilo, 2-etil-2-(2-metoxibencil)octanoato de etilo, 2-etil-2-(2-metoxibencil)pentanoato de etilo, 2-isobutil-2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-isobutil-2-(2-metoxibencil)hexanoato de etilo, 2-isobutil-2-(2-metoxibencil)octanoato de etilo, 2-isopropil-2-(2-metoxibencil)-3,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-isopropil-2-(2-metoxibencil)-3-metilbutanoato de etilo, 2-isopropil-2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-isopropil-2-(2-metoxibencil)hexanoato de etilo, 2-isopropil-2-(2-metoxibencil)octanoato de etilo, 2-isopropil-2-(2-metoxibencil)pentanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,2-dimetilpropanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2-metil-2-fenilpropanoato de etilo, 2-(1-(2-metoxifenil)-2,2-dimetilpropil)hexanoato de etilo, 2-(1-(2-metoxifenil)-2-metilpropil)hexanoato de etilo, 2-(1-(2-metoxifenil)-2-feniletíl)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(1-(2-metoxifenil)-2-feniletíl)hexanoato de etilo, 2-(1-(2-metoxifenil)etil)-3,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-(1-(2-metoxifenil)etil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(1-(2-metoxifenil)etil)hexanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)-4,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)-4-fenilbutanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)-5-metilhexanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)hexanoato de etilo, 2-butil-3-(2-metoxifenil)-5-metilhexanoato de etilo, 2-butil-3-(2-metoxifenil)hexanoato de etilo, 2-etil-3-(2-metoxifenil)-4,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-etil-3-(2-metoxifenil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-etil-3-(2-metoxifenil)-4-fenilbutanoato de etilo, 2-etil-3-(2-metoxifenil)-5-metilhexanoato de etilo, 2-etil-3-(2-metoxifenil)butanoato de etilo, 2-etil-3-(2-metoxifenil)hexanoato de etilo, 2-isobutil-3-(2-metoxifenil)-4,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-isobutil-3-(2-metoxifenil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-isobutil-3-(2-metoxifenil)-5-metilhexanoato de etilo, 2-isobutil-3-(2-metoxifenil)hexanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-4,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-4-fenilbutanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-5-metilhexanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)butanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)hexanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,4,4-trimetilpentanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,4-difenilbutanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,5-dimetilhexanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2-metil-4-fenilbutanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2-metilbutanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2-fenilbutanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2-fenilhexanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-4,4-dimetil-2-fenilpentanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-4-metil-2-fenilpentanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-5-metil-2-fenilhexanoato de etilo, 2-(1-(2-metoxifenil)-2-feniletíl)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-(1-(2-metoxifenil)etil)-2,3,3-trimetilbutanoato de etilo, 2-(1-(2-metoxifenil)etil)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-(1-(2-metoxifenil)-2-feniletíl)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-(1-(2-metoxifenil)etil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-etil-3-(2-metoxifenil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-etil-3-(2-metoxifenil)-4-fenilbutanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-etil-3-(2-metoxifenil)hexanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-isobutil-3-(2-metoxifenil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-isobutil-3-(2-metoxifenil)hexanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)-2-metil-4-fenilbutanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)-2-metilhexanoato de etilo, 2-etil-2-(1-(2-metoxifenil)etil)-3,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-etil-2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-etil-2-isopropil-3-(2-metoxifenil)hexanoato de etilo, 2-etil-3-(2-metoxifenil)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-etil-3-(2-metoxifenil)-2-metil-4-fenilbutanoato de etilo, 2-etil-3-(2-metoxifenil)-2-metilbutanoato de etilo, 2-etil-3-(2-metoxifenil)-2-metilhexanoato de etilo, 2-isobutil-2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-isobutil-2-isopropil-3-(2-metoxifenil)hexanoato de etilo, 2-isobutil-3-(2-metoxifenil)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-isobutil-3-(2-metoxifenil)-

2-metilhexanoato de etilo, 2-isopropil-2-(1-(2-metoxifenil)-2-feniletil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-isopropil-2-(1-(2-metoxifenil)etil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-2-metil-4-fenilbutanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-2-metilbutanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-2-metilhexanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,2,4-trimetilpentanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,2-dimetil-4-fenilbutanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,2-dimetilbutanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,2-dimetilhexanoato de etilo, 2-(2-(2-metoxifenil)-1-fenilpropan-2-il)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-(2-(2-metoxifenil)propan-2-il)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-(2-(2-metoxifenil)-1-fenilpropan-2-il)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-(2-(2-metoxifenil)propan-2-il)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-isobutil-3-(2-metoxifenil)-3,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-2-isobutil-3-(2-metoxifenil)-3-metilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)-2,3,4-trimetilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)-2,3-dimetil-4-fenilbutanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)-2,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)-2,3-dimetilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-etil-2-isobutil-3-(2-metoxifenil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(terc-butil)-3-etil-3-(2-metoxifenil)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-isobutil-2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-3,4-dimetilpentanoato de etilo, 2-isobutil-2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-3-metilpentanoato de etilo, 2-isobutil-3-(2-metoxifenil)-2,3-dimetilpentanoato de etilo, 2-isopropil-2-(2-(2-metoxifenil)propan-2-il)-4-metilpentanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-2,3,4-trimetilpentanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-2,3-dimetil-4-fenilbutanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-2,3-dimetilbutanoato de etilo, 2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-2,3-dimetilpentanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,2,3,4-tetrametilpentanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,2,3-trimetil-4-fenilbutanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,2,3-trimetilbutanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2,2,3-trimetilpentanoato de etilo, 3-bencil-2-(terc-butil)-2-isobutil-3-(2-metoxifenil)pentanoato de etilo, 3-bencil-2-(terc-butil)-3-(2-metoxifenil)-2-metilpentanoato de etilo, 3-bencil-2-isobutil-2-isopropil-3-(2-metoxifenil)pentanoato de etilo, 3-bencil-2-isobutil-3-(2-metoxifenil)-2-metilpentanoato de etilo, 3-bencil-2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-2-metilpentanoato de etilo, 3-bencil-3-(2-metoxifenil)-2,2-dimetilpentanoato de etilo, 3-etil-2-isobutil-2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-4-metilpentanoato de etilo, 3-etil-2-isobutil-3-(2-metoxifenil)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 3-etil-2-isopropil-3-(2-metoxifenil)-2,4-dimetilpentanoato de etilo, 3-etil-3-(2-metoxifenil)-2,2,4-trimetilpentanoato de etilo, 2-(2-metoxi-3,5-dimetilbencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(2-metoxi-3-metilbencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(2-metoxi-5-metilbencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(3,5-di-terc-butil-2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(3,5-diisopropil-2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(3-(terc-butil)-2-metoxi-5-metilbencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(3-(terc-butil)-5-isopropil-2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(3-isopropil-2-metoxi-5-metilbencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-metoxi-3-metilbencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(5-(terc-butil)-3-isopropil-2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(5-isopropil-2-metoxi-3-metilbencil)-4-metilpentanoato de etilo, 2-(5-isopropil-2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo, 3-(2-metoxi-3,5-dimetilfenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(2-metoxi-3-metilfenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(2-metoxi-5-metilfenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(2-metoxi-3,5-dimetilfenil)propanoato de etilo, 3-(2-metoxi-5-metilfenil)propanoato de etilo, 3-(3-(terc-butil)-2-metoxi-5-metilfenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(3-(terc-butil)-2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(3-(terc-butil)-5-isopropil-2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(3-isopropil-2-metoxi-5-metilfenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(3-isopropil-2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(5-(terc-butil)-2-metoxi-3-metilfenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(5-(terc-butil)-2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(5-(terc-butil)-3-isopropil-2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(5-isopropil-2-metoxi-3-metilfenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(5-isopropil-2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de etilo, 3-(2-metoxi-3,5-dimetilfenil)propanoato de etilo, 3-(2-metoxi-5-metilfenil)propanoato de etilo, 3-(3,5-di-terc-butil-2-metoxifenil)propanoato de etilo, 3-(3-(terc-butil)-2-metoxi-5-metilfenil)propanoato de etilo, 3-(3-(terc-butil)-2-metoxifenil)propanoato de etilo, 3-(5-(terc-butil)-2-metoxi-3-metilfenil)propanoato de etilo, 3-(5-(terc-butil)-2-metoxifenil)propanoato de etilo, 3-(3,5-diisopropil-2-metoxifenil)propanoato de etilo, 2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de butilo, 3-(2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de butilo, 2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de isobutilo, 3-(2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de isobutilo, 2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de metilo, 3-(2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de metilo, 4-etil-2-(2-metoxibencil)hexanoato de etilo, 4-etil-2-(2-metoxibencil)octanoato de etilo.

Tal como se explicó anteriormente, los componentes de catalizadores de la invención comprenden, además de los donantes de electrones anteriores, Ti, Mg y halógeno. En particular, los componentes de catalizadores comprenden un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-halógeno y los compuestos donantes de electrones mencionados anteriormente soportados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es preferiblemente $MgCl_2$ en forma activa, que es ampliamente conocido en la literatura de patentes como soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en la catálisis de Ziegler-Natta. Se sabe, gracias a estas patentes, que los dihaluros de magnesio en forma activa, usados como soporte o cosoporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas, se caracterizan por espectros de rayos X en los cuales la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo ve su intensidad disminuida y es sustituida por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia los ángulos inferiores, en comparación con los de la línea más intensa. Los compuestos de titanio preferidos usados en el componente de catalizador de la presente invención son $TiCl_4$ y $TiCl_3$; además, también pueden ser

usados Ti-haloalcoholatos de fórmula $Ti(OR)_{q-y}X_y$, donde q es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y q-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

La preparación del componente de catalizador sólido puede ser llevada a cabo según varios métodos.

De acuerdo con uno de estos métodos, el dicloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donantes de electrones se muelen juntos en condiciones en las cuales ocurre la activación del dicloruro de magnesio. Los productos obtenidos de ese modo pueden ser tratados una o más veces con un exceso de $TiCl_4$ a una temperatura entre 80 y 135°C. Este tratamiento es seguido por lavados con disolventes de hidrocarburo hasta que los iones de cloruro desaparecen. De acuerdo con un método adicional, el producto obtenido por molienda en conjunto del cloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donantes de electrones se tratan con hidrocarburos halogenados tales como 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorometano, etc. El tratamiento se lleva a cabo durante un período de 1 a 4 horas y a una temperatura a partir de 40°C hasta el punto de ebullición del hidrocarburo halogenado. Otro método comprende la reacción entre alcoholatos o cloroalcoholatos de magnesio (en particular cloroalcoholatos preparados de acuerdo con el documento USP 4.220.554) y un exceso de $TiCl_4$ en presencia de los compuestos donantes de electrones a una temperatura en el rango de 80 a 120°C. De acuerdo con un método preferido, el componente de catalizador sólido puede ser preparado mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_{q-y}X_y$, donde q es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y q, preferiblemente $TiCl_4$, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente de 2 a 3,5, y R es un radical hidrocarburo que tiene de 1-18 átomos de carbono. El aducto puede ser preparado adecuadamente en forma esférica mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Luego, la emulsión se inactiva 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 térmicamente (80-130°C) con el fin de obtener un aducto en el que la cantidad de moles de alcohol sea en general inferior a 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede ser llevada a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholizado o como tal) en $TiCl_4$ frío (en general a 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ puede ser llevado a cabo una o más veces. Los compuestos donantes de electrones pueden ser agregados en las relaciones deseadas durante el tratamiento con $TiCl_4$. La preparación de componentes de catalizadores en forma esférica se describe, por ejemplo, en las Solicitudes de Patente Europea EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 y WO98/44009. En general, los componentes de catalizadores sólidos obtenidos de acuerdo con el método anterior muestran 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 oscila entre 0,3 y 1,5 cm³/g, preferiblemente entre 0,45 y 1 cm³/g.

El componente de catalizador sólido tiene un tamaño de partícula promedio en el rango de 5 a 120 µm y más preferiblemente de 10 a 100 µm.

Como se mencionó, en cualquiera de estos métodos de preparación los compuestos donantes 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 donante de electrones deseado por medio, por ejemplo, de reacciones químicas conocidas tales como eterificación, alquilación, esterificación y transesterificación. Independientemente del método de preparación usado, la cantidad final del compuesto donante de electrones de la fórmula (I) es tal que su relación molar con respecto a los átomos de Ti es de 0,01 a 3, preferiblemente de 0,1 a 2, más preferiblemente de 0,2 a 1,5.

Los componentes de 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.

En particular, un objeto de la presente invención es un catalizador para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR'$, en donde R' es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido por poner en contacto:

(i) el componente de catalizador sólido tal como se divulgó anteriormente y

(ii) un compuesto de alquilaluminio y

(iii) opcionalmente un compuesto donante de electrones externo.

El compuesto de alquilo-Al (ii) se elige preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio, tales como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es

posible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, tales como AlEt_2Cl y $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, posiblemente mezclados con los trialquilaluminios citados anteriormente.

Compuestos donantes de electrones externos (iii) adecuados incluyen compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y cetonas. Otra clase de compuestos donantes externos preferidos es la de los compuestos de silicio de la fórmula $(\text{R}_6)_a(\text{R}_7)_b\text{Si}(\text{OR}_8)_c$, donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma $(a+b+c)$ es 4; R_6 , R_7 y R_8 son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Particularmente preferidos son los compuestos de silicio en los cuales a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R_6 y R_7 se selecciona de grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados con 3-10 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos y R_8 es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, en particular metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano (donante de D), (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxisilano, (2-etilpiperidinil)texildimetoxisilano, (3,3,3-trifluoro-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxisilano, metil(3,3,3-trifluoro-n-propil)dimetoxisilano. Más aun, también son preferidos los compuestos de silicio en los cuales a es 0, c es 3, R_7 es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que opcionalmente contiene heteroátomos, y R_8 es metilo. Ejemplos de dichos compuestos de silicio preferidos son ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano. El compuesto donante de electrones (iii) se usa en una cantidad tal que proporcione una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donante 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 $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ en las cuales 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 de catalizador sólido de la invención;

(ii) un compuesto de alquilaluminio y

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

La polimerización en general se lleva a cabo a una temperatura de entre 20 y 120°C, preferiblemente de entre 40 y 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión de trabajo es en general de entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente de entre 1 y 4 MPa. En la polimerización a granel, 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 más detalladamente la invención.

Caracterizaciones

Determinación de Ti

La determinación del contenido de Ti en el componente de catalizador sólido se ha llevado a cabo a través de espectroscopía de plasma acoplado por inducción en un espectrómetro I.C.P de ARL Accuris.

La muestra se preparó pesando analíticamente, en un crisol de platino Fluxy, 0,1÷0,3 gramos de catalizador y 3 gramos de mezcla 1/1 de metaborato/tetraborato de litio. El crisol se colocó en una llama de mechero Bunsen débil para el paso de quemado y después de la adición de algunas gotas de solución de KI insertadas en un aparato especial Claisse Fluxy para la combustión completa. El residuo se recoge con un 5% v/v de solución de HNO_3 y después se analizó el titanio a través de ICP a una longitud de onda de 368,52 nm.

Determinación del contenido de donante interno

La determinación del contenido de donante interno en el compuesto catalítico sólido se realizó a través de cromatografía gaseosa. El componente sólido se disolvió en agua ácida. La solución se extrajo con acetato de etilo, se agregó un estándar interno y se analizó una fase orgánica en un cromatógrafo de gases para determinar la cantidad de donante presente en el compuesto catalizador de partida.

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 una corriente 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. %.

5 Velocidad de flujo en estado fundido (MFR)

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

Ejemplos

Procedimiento para la preparación del aducto esférico

- 10 Una cantidad inicial de $\text{MgCl}_2 \cdot 2,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microesferoidal se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009 pero operando a una escala mayor. El aducto de soporte tenía un P50 de aproximadamente 25 micrones y un contenido de etanol de aproximadamente 56% p.

Procedimiento general para la preparación del componente de catalizador sólido

- 15 Se introdujeron 250 ml de TiCl_4 a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después del enfriamiento a 0°C, mientras se agitaba, se agregó secuencialmente en el matraz donante interno y 10,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente). La cantidad de donante interno cargado era tal de modo de cargar una relación molar de Mg/donante de 6. La temperatura se aumentó hasta 100°C y se mantuvo durante 2 horas. Después se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a 100°C. Luego de eliminar el sobrenadante, se agregó TiCl_4 nuevo adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó entonces a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se detuvo nuevamente la agitación, 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 descendente hasta 60°C y una vez (100 ml) a temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó. La composición medida del sólido se representó en la Tabla 1.

25 Procedimiento general para la polimerización de propileno

- 30 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 los 30°C, en una corriente de propileno, se cargaron secuencialmente 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt_3 , 0,076 g de dicitlopentildimetoxisilano (donante de D) y 0,006+0,010 g de componente de catalizador sólido. El autoclave se cerró; posteriormente se agregaron 2,0 NL de hidrógeno. Luego, en agitación, se introdujeron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó a 70°C en cinco minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante dos horas. Al finalizar la polimerización, se eliminó el propileno sin reaccionar; el polímero se recuperó y se secó a 70°C al vacío durante tres horas. A continuación, el polímero se pesó y se fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de la fracción de xileno insoluble (X.I.).

Ejemplos 1-15 y Ejemplos comparativos 1-2

Se usaron varios donantes en la preparación del componente de catalizador sólido, siguiendo la descripción dada anteriormente. Los donantes usados se enumeran en la Tabla 1.

- 40 Se analizó la composición de los componentes de catalizadores sólidos así obtenidos, y en polimerización, usando los métodos descritos anteriormente. El contenido de titanio y donante de electrones de los componentes de catalizadores y su rendimiento en la polimerización también se muestran en la Tabla 1.

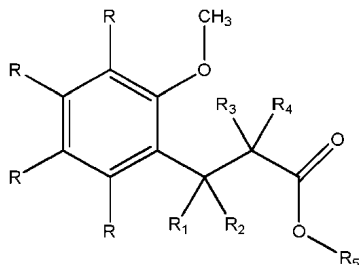
Tabla 1. Composición y rendimiento de catalizadores ejemplificados

Ej.	Donante interno		Ti	Rendimiento	XI	MIL
	Nombre	%p	%p	kg/g	%p	g/10'
1	2-(2-metoxibencil)-3-metilbutanoato de etilo	9,9	4,6	57	95,5	3,9
2	2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de etilo	9,8	5,3	65	96,3	3,1

Ej.	Donante interno		Ti	Rendimiento	XI	MIL
	Nombre	%p	%p	kg/g	%p	g/10'
3	3-(2-metoxifenil)-2-metilpropanoato de etilo	8,3	3,9	43	96,9	3,8
4	3-(2-metoxifenil)-2,2-dimetilpropanoato de etilo	7,1	ND	52	96,0	3,2
5	2-bencil-3-(2-metoxifenil)propanoato de etilo	10,3	4,8	71	96,3	0,7
6	2-(2-metoxibencil)-4-metilpentanoato de isobutilo	9,6	5,4	64	95,8	2,7
7	2-(2-metoxi-5-metilbencil)-4-metilpentanoato de etilo	10,2	4,8	50	95,7	4,1
8	3-(2-metoxifenil)propanoato de etilo	5,2	3,7	35	96,0	3,3
9	3-(2-metoxifenil)butanoato de etilo	21,8	4,4	59	97,5	2,9
10	3-(2-metoxifenil)-2-metilbutanoato de etilo	ND	4,8	58	97,2	2,9
11	3-(2-metoxifenil)-5-metilhexanoato de etilo	16,6	4,0	60	97,4	4,7
12	3-(2-metoxifenil)-4-metilhexanoato de etilo	18,1	4,6	52	97,6	8,2
13	3-(2-metoxifenil)heptanoato de etilo	11,7	4,2	45	97,3	5,9
14	3-(5-chloro-2-metoxifenil)butanoato de etilo	18,7	4,4	67	96,8	3,5
15	3-(2-metoxi-4-metilfenil)butanoato de etilo	11,2	4,1	64	97,4	3,5
C1	2-bencil-4-metilpentanoato de etilo	5,8	2,1	59	93,3	6,4
C2	2-(2-metoxifenil)-3-fenilpropanoato de etilo	N.D.	4,7	44	94,5	4,6
N.D. no hay datos						

REIVINDICACIONES

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



(I)

en donde

los grupos R a R⁴, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C₁-C₁₅, que opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, que pueden estar enlazados para formar un mono o policiclo saturado o insaturado y los grupos R₅ se seleccionan de grupos hidrocarburo C₁-C₁₅ que opcionalmente contienen un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si.

2. El componente de catalizador de la reivindicación 1, en el que los grupos R se seleccionan de hidrógeno o grupos alquilo C₁-C₅.

3. El componente de catalizador de la reivindicación 2, en el que los grupos R son hidrógeno.

4. El componente de catalizador de la reivindicación 1, en el que los grupos R₁ a R₄ son, independientemente, hidrógeno o grupos alquilo C₁-C₁₀.

5. El componente de catalizador de la reivindicación 4, en el que R₁ a R₃ son hidrógeno o grupos alquilo C₁-C₁₀ y R₄ es un grupo alquilo C₁-C₁₀.

6. El componente de catalizador de la reivindicación 5, en el que los grupos R₁ a R₃ son hidrógeno.

7. El componente de catalizador de la reivindicación 5, en el que R₄ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₈ lineales.

8. El componente de catalizador de la reivindicación 1, en el que los grupos R₅ se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₁₀.

9. El componente de catalizador de la reivindicación 1, en el que los grupos R₅ se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₆.

10. Un catalizador para la (co)polimerización de olefinas CH₂=CHR', en las cuales R' es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono que comprende el producto obtenido al poner en contacto:

- componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes;
- un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente,
- un compuesto donante de electrones (donante externo).

11. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 10.