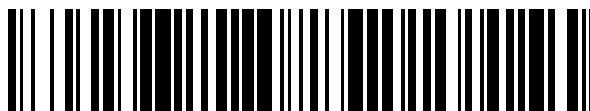


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 069**

51 Int. Cl.:
C08F 4/651 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
B01J 27/135 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10172765 .9**
- 96 Fecha de presentación: **13.08.2010**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2287208**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2011**

54 Título: **Un componente de catalizador para la polimerización de olefinas y un catalizador que comprende el mismo**

30 Prioridad:
13.08.2009 CN 200910162346
10.02.2010 CN 201010108066
10.02.2010 CN 201010108068

73 Titular/es:
**China Petroleum & Chemical Corporation
22 Chaoyangmen North Street Chaoyang District
Beijing 100728, CN y
Beijing Research Institute of Chemical Industry,
China Petroleum & Chemical Corporation**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.09.2012

72 Inventor/es:
**Xie, Lunjia;
Ling, Yongtai;
Tian, Yu;
Feng, Zaixing;
Zhao, Siyuan;
Hu, Qing;
Sun, Zhufang y
Kang, Yu**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.09.2012

74 Agente/Representante:
Fúster Olaguibel, Gustavo Nicolás

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).

ES 2 387 069 T3

DESCRIPCIÓN

Un componente de catalizador para la polimerización de olefinas y un catalizador que comprende el mismo

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente china nº 200910162346.0 presentada el 13 de agosto de 2009, nº 201010108066.4 presentada el 10 de febrero de 2010 y nº 201010108068.3 presentada el 10 de febrero de 2010.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un componente de catalizador para la polimerización de olefinas, a un catalizador que comprende el componente de catalizador y al uso del catalizador en la polimerización de olefinas, y más específicamente a un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas que comprende un compuesto de α -cianosuccinato como donante de electrones interno, un catalizador que comprende el componente de catalizador, y al uso del catalizador en la polimerización de olefinas.

Técnica anterior

Es muy conocido en la técnica que un catalizador de Ziegler-Natta consista en al menos dos componentes: componente activo que contiene metal de transición, también conocido como catalizador principal, que comprende generalmente un compuesto de titanio o un compuesto de vanadio soportado sobre un soporte de dicloruro de magnesio, y un compuesto organometálico que contiene un elemento del grupo IA a IIIA de la tabla periódica, también conocido como co-catalizador, que es generalmente un alquilaluminio o un haluro de alquilaluminio. En algunos casos, especialmente en la polimerización de propileno, un tercer componente se incluye generalmente para controlar la isotacticidad del producto, potenciar la actividad de polimerización. El tercer componente es generalmente una base de Lewis, también conocida como compuesto donante de electrones. El donante de electrones introducido durante la preparación del componente de catalizador principal sólido se conoce como donante de electrones interno y el donante de electrones añadido junto con el componente de catalizador principal sólido y el co-catalizador al sistema de polimerización de olefinas se conoce como donante de electrones externo.

Hay muchos compuestos útiles como donante de electrones interno, tales como compuestos de diésteres aromáticos que incluyen ftalato de diisobutilo, usado en los documentos CN85100997 y USP4784983, compuestos de diéter usados en el documento EP 361494, ésteres de dioles usados en el documento CN 1453298, compuestos de 2,3-dihidrocarbilsuccinato usados en el documento CN1313869, compuestos de ω -cianomonocarboxilato C_2-C_5 usados en el documento CN1242780A. Sin embargo, estos compuestos donantes de electrones internos tienen cada uno defectos hasta cierto punto. Por ejemplo, los catalizadores que contienen un compuesto de diéter aromático presentan menores actividades catalíticas que los que contienen un compuesto de diéter; los catalizadores que contienen un compuesto de diéter dan polímeros que tienen distribución de peso molecular relativamente estrecha, aunque tales catalizadores tienen mayores actividades catalíticas y buena respuesta a hidrógeno; los catalizadores que contienen un compuesto de 2,3-dihidrocarbilsuccinato dan polímeros que tienen una distribución de peso molecular más ancha, pero estos compuestos donantes de electrones internos son difíciles de sintetizar a escala industrial; los catalizadores que contienen un compuesto de ω -cianomonocarboxilato C_2-C_5 como donante de electrones interno presentan menores actividades catalíticas y dan un polímero que tiene menores isotacticidades en comparación con los catalizadores que contienen un compuesto de diéster aromático.

La técnica anterior también desvela el uso de combinaciones de diferentes compuestos donantes de electrones internos en catalizadores para la polimerización de olefinas. Véanse, por ejemplo, los documentos WO03002617, CN101165074A, CN1958621A, CN1274724C y CN1221573C.

Como el donante de electrones interno desempeña una función importante en los catalizadores para la polimerización de olefinas y los donantes de electrones internos conocidos sufren algunos defectos en la aplicación práctica, el hallazgo de un nuevo compuesto donante de electrones interno es todavía uno de los puntos conflictivos de la investigación en la materia.

Resumen de la invención

Después de estudiar diligentemente, los inventores han encontrado que los componentes de catalizadores sólidos preparados usando un compuesto de α -cianosuccinato de fórmula (I) definido más adelante como donante de electrones interno, cuando se usa junto con un co-catalizador y un donante de electrones externo en la polimerización de olefinas, presentan el efecto catalítico deseado. En particular, cuando se usan en la polimerización de propileno, los componentes de catalizadores presentan efecto catalítico satisfecho. Además, los compuestos de α -cianosuccinato de fórmula (I) pueden prepararse más fácilmente y, por tanto, a menor coste que los compuestos de 2,3-dialquilsuccinato conocidos.

Por tanto, un objeto de la invención es proporcionar un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas que comprenda magnesio, titanio, un halógeno y un donante de electrones interno, en el que el donante de electrones interno es al menos un compuesto de α -cianosuccinato I como se define más adelante

o, alternativamente, una combinación del al menos un compuesto de α -cianosuccinato I y un compuesto monofuncional o difuncional E elegido de ésteres distintos de los compuestos de α -cianosuccinato, éteres, cetonas, cetales, aminas y silanos.

5 Otro objeto de la invención es proporcionar un catalizador para la polimerización de una olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ en la que R es hidrógeno o un alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono que comprende un producto de reacción de los siguientes componentes: (1) el componente de catalizador sólido de la invención; (2) un compuesto de alquilaluminio; y (3) opcionalmente un compuesto donante de electrones externo.

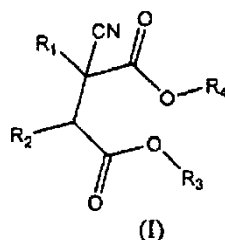
10 Otro objeto más de la invención es proporcionar un procedimiento para polimerizar una olefina que comprende poner en contacto una olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ en la que R es hidrógeno o un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente otro tipo de dicha olefina como comonómero, y opcionalmente un dieno como un segundo comonómero, con el catalizador de la invención bajo condiciones de polimerización; y recuperar el polímero resultante.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

15 El término "polimerización" como se usa en este documento pretende incluir homopolimerización y copolimerización. El término "polímero" como se usa en este documento pretende incluir homopolímero, copolímero y terpolímero.

Como se usa en este documento, el término "componente de catalizador" pretende significar componente de catalizador principal o procatalizador que, junto con un co-catalizador convencional tal como un alquilaluminio y un donante de electrones externo opcional, constituye el catalizador para la polimerización de olefinas.

20 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas que comprende magnesio, titanio, un halógeno y un donante de electrones interno, en el que el donante de electrones interno es al menos un compuesto de α -cianosuccinato I que tiene la fórmula (I):



25 en la que R_1 y R_2 son independientemente hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ lineal o ramificado, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, alcarilo $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{10}$; y R_3 y R_4 son independientemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alcarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$,

alternativamente, el donante de electrones interno es una combinación del al menos un compuesto de α -cianosuccinato I y un compuesto monofuncional o difuncional E elegido de ésteres distintos del compuesto de α -cianosuccinato I, éteres, cetonas, cetales, aminas y silanos.

30 En una realización, los espectros de IR de los componentes de catalizadores sólidos según la invención tienen un pico de absorción característico T en un intervalo de 2240 cm^{-1} a 2345 cm^{-1} .

En otra realización, los espectros de IR de los componentes de catalizadores sólidos según la invención tienen un pico de absorción característico T en un intervalo de 2240 cm^{-1} a 2295 cm^{-1} .

35 En una realización, el donante de electrones interno es una combinación del compuesto de α -cianosuccinato I y un compuesto monofuncional o difuncional E elegido de ésteres distintos del compuesto de α -cianosuccinato I, éteres, cetonas, cetales y silanos. En una realización preferida, el donante de electrones interno es una combinación del compuesto de α -cianosuccinato I y un compuesto monofuncional o difuncional E elegido de ésteres distintos del compuesto de α -cianosuccinato I, éteres y silanos. En estos casos, el compuesto de α -cianosuccinato I representa del 5% en moles al 95% en moles de la combinación, y preferentemente el 50% en moles-95% en moles de la combinación.

40 En un subaspecto del primer aspecto de la invención, el componente de catalizador sólido según la invención se obtiene mediante un procedimiento que comprende las etapas de

45 (1) disolver un haluro de magnesio o un haluro de magnesio hidratado en un sistema de disolventes que comprende un compuesto epoxídico orgánico, un compuesto de organofósforo y un diluyente inerte opcional, para formar una disolución homogénea A;

(2) combinar la disolución homogénea A anterior con un compuesto de titanio y un precipitante auxiliar, para formar una mezcla B;

(3) precipitar los sólidos C de la mezcla B;

(4) separar los sólidos D del producto de la etapa (3); y

5 (5) tratar los sólidos D con un compuesto de titanio en un disolvente orgánico inerte una o más veces, para obtener el componente de catalizador sólido,

en el que el donante de electrones interno se introduce en cualquier etapa antes de la separación de la etapa (4),

en el que la relación molar del haluro de magnesio con respecto al compuesto de titanio con respecto al donante de electrones interno, usado en el procedimiento, es 1-200:20-4000:1, y preferentemente 5-100:50-2000:1.

10 En la preparación del componente de catalizador sólido, la disolución homogénea A se prepara disolviendo un haluro de magnesio en un sistema de disolventes que contiene un compuesto epoxídico orgánico, un compuesto de organofósforo y un diluyente inerte opcional. La preparación de la disolución homogénea A puede seguir el procedimiento desvelado por los documentos CN85100997 y USP 4784983.

15 En una realización, el haluro de magnesio se elige de dihaluros de magnesio, dihaluros de magnesio hidratados, complejos de alcohol de dihaluros de magnesio, derivados de dihaluros de magnesio en los que un átomo de halógeno en los dihaluros de magnesio se reemplaza por un alcoxi o un alcoxi halogenado, y mezclas de los mismos, y preferentemente de dihaluros de magnesio, dihaluros de magnesio hidratados y complejos de alcohol de dihaluros de magnesio. Los ejemplos específicos incluyen dicloruro de magnesio, dibromuro de magnesio, diioduro de magnesio e hidratos y complejos de alcohol de los mismos.

20 En una realización, el sistema de disolventes usado en la etapa (1) consiste en un compuesto epoxídico orgánico, un compuesto de organofósforo y un diluyente inerte opcional.

25 Los compuestos epoxídicos orgánicos útiles en la invención incluyen compuestos epoxídicos y compuestos diepoxídicos alifáticos, compuestos epoxídicos y compuestos diepoxídicos alifáticos halogenados, compuestos arilepoxídicos, éter glicidílico y éteres internos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen epoxietano, epoxipropano, epoxibutano, vinilepoxietano, dióxido de butadieno, epoxicloropropano, éter glicidilmetílico, éter diglicidílico y tetrahidrofurano, prefiriéndose epoxicloropropano. Estos compuestos epoxídicos orgánicos pueden usarse solos o en combinación.

30 Los compuestos de organofósforo útiles en la invención incluyen ésteres de hidrocarbilo de ácido ortofosfórico, ésteres de hidrocarbilo halogenados de ácido ortofosfórico, ésteres de hidrocarbilo de ácido fosforoso y ésteres de hidrocarbilo halogenados de ácido fosforoso. Los ejemplos incluyen ortofosfato de trimetilo, ortofosfato de trietilo, ortofosfato de tributilo, ortofosfato de trifenilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tributilo y fosfito de tribencilo, prefiriéndose ortofosfato de tributilo. Estos compuestos de organofósforo pueden usarse solos o en combinación.

35 Con respecto a un mol de haluro de magnesio, la cantidad del compuesto epoxídico orgánico usado oscila de 0,2 a 10 moles, preferentemente de 0,2 a 5 moles, y más preferentemente de 0,5 a 2 moles, y la cantidad del compuesto de organofósforo usado oscila de 0,1 a 3 moles, preferentemente de 0,3 a 2 moles, y más preferentemente de 0,7 a 1,2 moles.

40 El diluyente inerte opcional puede elegirse de hexano, heptano, octano, decano, benceno, tolueno, xileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y otros disolventes de hidrocarburo e hidrocarburo halogenado, siempre y cuando puedan facilitar la disolución del haluro de magnesio. Estos diluyentes inertes pueden usarse solos o en combinación. La cantidad de diluyente inerte, si se usa, no es particularmente crucial; sin embargo, oscila preferentemente de 0,1 a 10 litros por mol del haluro de magnesio, preferentemente de 0,2 a 5 litros por mol del haluro de magnesio, más preferentemente de 1,2 a 2,4 litros por mol del haluro de magnesio, y lo más preferentemente de 1,4 a 2,0 litros por mol del haluro de magnesio.

45 En la etapa (1), la temperatura de disolución puede ser fácilmente determinada por un experto en la materia dependiendo del disolvente seleccionado y la cantidad de disolvente usada. En general, la temperatura de disolución puede estar entre 10°C y 150°C, y preferentemente entre 50°C y 120°C, y el límite superior de la temperatura no es generalmente superior al punto de ebullición del disolvente.

50 En la etapa (2), la disolución homogénea A se combina con un compuesto de titanio y un precipitante auxiliar para formar la mezcla B. Por ejemplo, la disolución homogénea A puede combinarse primero con un precipitante auxiliar, y luego con un compuesto de titanio. Alternativamente, la disolución homogénea A puede combinarse primero con un compuesto de titanio, y luego con un precipitante auxiliar. La operación de combinación puede llevarse a cabo a una temperatura que oscila de -50 a 0°C.

En la etapa (3), la mezcla B se calienta lentamente (por ejemplo, durante aproximadamente 0,5 a 3 horas) a una temperatura de 60 a 110°C, tal como 80°C, y, tras alcanzarse la temperatura objetivo, la mezcla puede agitarse adicionalmente durante 0,5 a 8 horas. Durante el calentamiento y/o la agitación después de alcanzarse la temperatura objetivo, los sólidos C se precipitan. Entonces, los sólidos D se separan en la etapa (4).

5 El precipitante auxiliar puede ser al menos un compuesto elegido de anhídridos orgánicos, ácidos orgánicos, éteres, aldehídos, cetonas, ésteres como se desvela en los documentos CN85100997 y USP 4784983, y preferentemente de ftalatos. El compuesto de α -cianosuccinato de fórmula (I) también puede servir de precipitante auxiliar. La relación molar del precipitante auxiliar con respecto al haluro de magnesio oscila de 0,03:1 a 1:1.

10 En la etapa (5), los sólidos D se tratan con un compuesto de titanio y un disolvente orgánico inerte opcional para formar el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas. Ejemplos del disolvente orgánico inerte incluyen hexano, heptano, octano, decano, benceno, tolueno, xileno y mezclas de los mismos. El tratamiento puede realizarse según el procedimiento desvelado en los documentos CN85100997 y USP 4784983.

15 El compuesto de titanio usado en la etapa (2) y el compuesto de titanio usado en la etapa (5) pueden ser iguales o diferentes, y tienen la fórmula general: $TiX_n(OR^5)_{4-n}$ en la que R^5 es independientemente un hidrocarbilo C_1-C_{20} , y preferentemente un hidrocarbilo C_1-C_{14} alifático, X es independientemente F, Cl o Br y n es un número entero que oscila de 1 a 4. Los ejemplos incluyen tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrabutoxititanio, tetraetoxititanio, cloruro de trietoxititanio, dicloruro de dietoxititanio, tricloruro de etoxititanio y mezclas de los mismos, prefiriéndose tetracloruro de titanio. Convenientemente, el mismo compuesto de titanio se usa en la etapa (2) y en la etapa (5). Con respecto a un mol del haluro de magnesio, la cantidad del compuesto de titanio usado en la etapa (2) oscila de 1,5 a 50 moles, y preferentemente de 4 a 30 moles, y la cantidad del compuesto de titanio total usado en la etapa (2) y etapa (5) oscila de 2 a 150 moles, y preferentemente de 5 a 60 moles.

20 En el procedimiento, el donante de electrones interno puede añadirse en cualquier momento antes de la obtención de los sólidos D. Por ejemplo, es posible poner en contacto la disolución homogénea A o la mezcla B o la mezcla B que contiene los sólidos C con el donante de electrones interno. Además, el donante de electrones interno puede añadirse en una o más porciones. La temperatura para introducir el donante de electrones interno puede oscilar de 0°C a 80°C, y preferentemente de 0°C a 60°C. Preferentemente, el donante de electrones interno se añade cuando la mezcla B se calienta a una temperatura que oscila de 0°C a 60°C.

25 En otro subaspecto del primer aspecto de la invención, el componente de catalizador sólido según la invención comprende un producto de reacción de un aducto de haluro de magnesio-alcohol, un compuesto de titanio y el donante de electrones interno, en el que el aducto de haluro de magnesio-alcohol se representa por la fórmula (II):



en la que X es cloro o bromo, y preferentemente cloro; R es un alquilo C_1-C_{12} , un cicloalquilo C_3-C_{10} o un arilo C_6-C_{10} , y preferentemente un alquilo C_1-C_4 ; y m oscila de 1 a 5, y preferentemente de 1,5 a 3,5.

35 El compuesto de titanio es como se ha descrito anteriormente.

En una realización, la relación molar del aducto de haluro de magnesio-alcohol con respecto al compuesto de titanio con respecto al donante de electrones interno, usado en la reacción para formar el componente de catalizador sólido, en términos de Mg : Ti : el donante de electrones interno es 1-200 : 20-4000 : 1, y preferentemente 5-100:50-2000:1.

40 En el caso en el que el donante de electrones interno sea una combinación del al menos un compuesto de α -cianosuccinato I y el compuesto monofuncional o difuncional E, el compuesto de α -cianosuccinato I representa del 5% en moles al 95% en moles de la combinación, preferentemente del 50% en moles al 95% en moles de la combinación.

45 Los ejemplos del haluro de magnesio MgX_2 en el aducto de haluro de magnesio-alcohol incluyen dicloruro de magnesio, dibromuro de magnesio y mezclas de los mismos, prefiriéndose dicloruro de magnesio. Ejemplos del alcohol ROH en el aducto de haluro de magnesio-alcohol incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, pentanol, isopentanol, n-hexanol, n-octanol, 2-etilhexanol, etilenglicol y propilenglicol.

50 El aducto de haluro de magnesio-alcohol de la fórmula (II) puede prepararse mediante procedimientos conocidos en la técnica para preparar aductos de haluro de magnesio-alcohol tales como el procedimiento de secado por pulverización, procedimiento de enfriamiento por pulverización, procedimiento de extrusión a alta presión o procedimiento de agitación a alta velocidad.

En una realización, el aducto de haluro de magnesio-alcohol de fórmula (II) puede prepararse mediante un procedimiento que comprende las etapas de: añadir el haluro de magnesio MgX_2 , el alcohol ROH y un medio líquido inerte opcional a un recipiente cerrado; permitir que el contenido se ponga en contacto y reaccione entre sí con

condición de calentamiento, siendo la temperatura de reacción final suficientemente alta para fundir el aducto de haluro de magnesio-alcohol para formar un fundido, alcanzándose preferentemente 100 a 140°C, formándose así una mezcla que contiene el aducto de haluro de magnesio-alcohol fundido; aplicar acción de alto cizallamiento sobre la mezcla que contiene el aducto de haluro de magnesio-alcohol fundido; y luego descargar la mezcla sometida a cizallamiento en un medio de enfriamiento para solidificar el fundido por extinción para formar partículas esféricas de aducto de haluro de magnesio-alcohol. La aplicación de la acción de alto cizallamiento puede llevarse a cabo mediante un procedimiento convencional tal como por un procedimiento de agitación a alta velocidad (véase, por ejemplo, el documento CN 1330086) o un procedimiento de pulverización (véase, por ejemplo, el documento US 6.020.279), o a través de un lecho giratorio a super-gravedad (véase, por ejemplo, el documento CN 1580136A) o un aparato de emulsión (véase, por ejemplo, el documento CN 1463990A). El medio líquido inerte es generalmente un disolvente de hidrocarburo alifático líquido inerte tal como queroseno, aceite de parafina, aceite de vaselina, aceite blanco y, si es necesario, contiene opcionalmente alguna cantidad de un compuesto de silicio orgánico o un tensioactivo, tal como aceite de dimetilsilicona. El medio de enfriamiento puede ser un disolvente de hidrocarburo inerte que tiene un punto de ebullición relativamente bajo tal como pentano, hexano, heptano, gasolina, éter de petróleo y puede controlarse a una temperatura de -40°C a 0°C, preferentemente de -40°C a -20°C, antes de su puesta en contacto con el fundido de aducto de haluro de magnesio-alcohol.

El componente de catalizador sólido según este subaspecto puede prepararse haciendo reaccionar el aducto de haluro de magnesio-alcohol particulado con el compuesto de titanio y el donante de electrones interno.

En una realización, el componente de catalizador sólido según este subaspecto puede prepararse mediante un procedimiento que comprenden las etapas de

(i) suspender el aducto de haluro de magnesio-alcohol en el compuesto de titanio o una mezcla del compuesto de titanio y un disolvente inerte, que se congela generalmente a una temperatura que oscila de -30°C a 0°C, y preferentemente de -20°C a -10°C;

(ii) calentar la suspensión anterior a una temperatura que oscila de 40°C a 130°C, y preferentemente de 60°C a 120°C, y mantener la temperatura durante 0,5 a 2,0 horas;

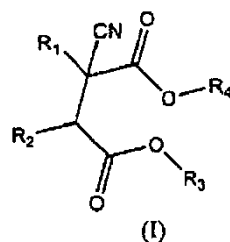
(iii) recuperar un componente sólido a través de filtración; y

(iv) opcionalmente, tratar el componente sólido recuperado con el compuesto de titanio y el disolvente inerte una o más veces, y preferentemente 1 a 3 veces,

en el que el donante de electrones interno se añade en una o más porciones en cualquier momento de las etapas (i) y (ii), y preferentemente cuando la suspensión se calienta a una temperatura que oscila de 0°C a 60°C.

El disolvente inerte es preferentemente un hidrocarburo alifático o un hidrocarburo aromático. Ejemplos incluyen hexano, heptano, octano, decano y tolueno.

El donante de electrones interno comprendido en el componente de catalizador según la invención es al menos un compuesto de α -cianosuccinato I que tiene la fórmula (I):



en la que R_1 y R_2 son independientemente hidrógeno, un alquilo C_1 - C_{14} lineal o ramificado, un cicloalquilo C_3 - C_{10} , un arilo C_6 - C_{10} , un alcarilo C_7 - C_{10} o un aralquilo C_7 - C_{10} ; y R_3 y R_4 son independientemente un alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, un cicloalquilo C_3 - C_{10} , un arilo C_6 - C_{20} , un alcarilo C_7 - C_{20} o un aralquilo C_7 - C_{20} ,

alternativamente, el donante de electrones interno es una combinación del al menos un compuesto de α -cianosuccinato I y un compuesto monofuncional o difuncional E elegido de ésteres distintos de los compuestos de α -cianosuccinato I, éteres, cetonas, cetales, aminas y silanos.

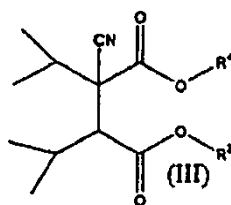
En una realización preferida, en la fórmula (I), R_1 a R_4 son independientemente un alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado o un cicloalquilo C_3 - C_6 .

En una realización preferida, en la fórmula (I), R_1 y R_2 son independientemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo; y R_3 y R_4 son independientemente metilo, etilo, n-butilo o 2-metilpropilo.

En una realización preferida, en la fórmula (I), R_1 y R_2 son independientemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, p-metilfenilmetilo o feniletilo; y R_3 y R_4 son independientemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, fenilo, p-metilfenilo, o-metilfenilo, m-metilfenilo o bencilo.

5 Los ejemplos de los compuestos de α -cianosuccinato de fórmula (I) incluyen 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo, 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de di-n-butilo, 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de diisobutilo, 2,3-diciclopentil-2-cianosuccinato de dietilo, 2,3-diciclopentil-2-cianosuccinato de di-n-butilo, 2,3-diciclopentil-2-cianosuccinato de diisobutilo, 2,3-diciclohexil-2-cianosuccinato de dietilo, 2,3-diciclohexil-2-cianosuccinato de di-n-butilo, 2,3-diciclohexil-2-cianosuccinato de diisobutilo, 2-ciclopentil-3-isopropil-2-cianosuccinato de dietilo, éster 4-etílico del éster 1-isobutílico de ácido 2,3-diisopropil-2-cianosuccínico, éster 4-etílico del éster 1-n-butílico de ácido 2,3-diisopropil-2-cianosuccínico, 2-isopropil-3-metil-2-cianosuccinato de dietilo, 3-etil-2-isopropil-2-cianosuccinato de dietilo, 2-isopropil-3-propil-2-cianosuccinato de dietilo, 3-butil-2-isopropil-2-cianosuccinato de dietilo, 2-isopropil-3-fenil-2-cianosuccinato de dietilo, 2-ciclohexil-3-isopropil-2-cianosuccinato de dietilo y éster 4-isobutílico del éster 1-etílico de ácido 2-isopropil-3-fenil-2-cianosuccínico.

15 Especialmente preferentemente, el compuesto de α -cianosuccinato se representa por la fórmula (III):



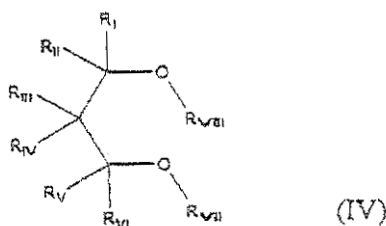
en la que R_3 y R_4 son los mismos, y son metilo, etilo, butilo o isobutilo.

20 Los compuestos de α -cianosuccinato de fórmula (I) pueden prepararse mediante procedimientos por sí conocidos. Por ejemplo, las bibliografías J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 1056-1059 y Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, (9-10, Pt. 2), 2189-2194, desvelan un procedimiento que comprenden alquilar un compuesto de 3-alquil-2-cianosuccinato con 3 equivalentes de un bromoalcano o un yodoalcano para preparar un compuesto de 2,3-dialquil-2-cianosuccinato. La solicitud de patente china nº 20091077779.6 (CN101811983) desvela un procedimiento para la preparación de compuestos de 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de fórmula (III) que comprende hacer reaccionar un 2-isopropil-2-cianoacetato con un alcóxido metálico en un disolvente de alcohol; eliminar el disolvente de alcohol dando un concentrado; y hacer reaccionar el concentrado con 2-bromo-2-isopropilacetato en un disolvente aprótico. Estos procedimientos demuestran que los compuestos de α -cianosuccinato de fórmula (I) pueden prepararse más fácilmente a escala industrial que los compuestos de 2,3-dihidrocarbilsuccinato. En particular, los compuestos de 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato preferidos de fórmula (III) pueden prepararse más fácilmente a escala industrial que los compuestos de 2,3-diisopropilsuccinato conocidos.

30 Como se ha mencionado anteriormente, el donante de electrones interno puede ser una combinación del al menos un compuesto de α -cianosuccinato I y un compuesto monofuncional o difuncional E elegido de ésteres distintos del compuesto de α -cianosuccinato I, éteres, cetonas, cetales, aminas y silanos. El compuesto monofuncional o difuncional E se elige preferentemente de ésteres de ácidos mono- y poli-carboxílicos, compuestos de diéter y compuestos difuncionales que contienen tanto un grupo éter como un grupo éster.

35 Los ésteres de ácidos mono- y poli-carboxílicos preferidos incluyen benzoatos, ftalatos, malonatos (por ejemplo, malonatos de 2,2-dihidrocarbilo), succinatos (por ejemplo, succinatos de 2,3-dihidrocarbilo), glutaratos, ftalatos, pivalatos, adipatos, sebacatos, maleatos, naftalenodicarboxilatos, trimelitatos, benceno-1,2,3-tricarboxilatos, piromelitatos y carbonatos. Los ejemplos incluyen benzoato de etilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-iso-butilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de di-iso-octilo, ftalato de di-n-octilo, malonato de dietilo, malonato de dibutilo, malonato de diisobutilo, 2,3-di-isopropilsuccinato de dietilo, 2,3-di-isopropilsuccinato de di-isobutilo, 2,2-diisobutilmalonato de dietilo, 2,2-di-isobutilmalonato de di-n-butilo, 2,2-diisobutilmalonato de di-isobutilo, 2,3-diisopropilsuccinato de di-n-butilo, 2,3-di-isopropilsuccinato de dimetilo, 2,2-dimetilsuccinato de di-iso-butilo, 2-etil-2-metilsuccinato de di-iso-butilo, 2-etil-2-metilsuccinato de dietilo, adipato de dietilo, adipato de dibutilo, sebacato de dietilo, sebacato de dibutilo, maleato de dietilo, maleato de di-n-butilo, naftalenodicarboxilato de dietilo, naftalenodicarboxilato de dibutilo, trimelitato de trietilo, trimelitato de tributilo, benceno-1,2,3-tricarboxilato de trietilo, benceno-1,2,3-tricarboxilato de tributilo, piromelitato de tetraetilo, piromelitato de tetrabutilo. Entre estos se prefieren ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, y son particularmente preferidos ftalato de diisobutilo y ftalato de di-n-butilo.

Compuestos de diéter preferidos son compuestos de 1,3-diéter de fórmula (IV):



5 en la que R_I , R_{II} , R_{III} , R_{IV} , R_V y R_{VI} se eligen independientemente de hidrógeno, halógeno, grupos alquilo C_1 - C_{20} lineales y ramificados, grupos cicloalquilo C_3 - C_{20} , grupos arilo C_6 - C_{20} , grupos alcarilo C_7 - C_{20} y grupos aralquilo C_7 - C_{20} , R_{III} y R_{IV} están opcionalmente ligados entre sí para formar un anillo; R_{VII} y R_{VIII} se eligen independientemente de grupos alquilo C_1 - C_{20} lineales y ramificados y grupos cicloalquilo C_3 - C_{20} . Ejemplos del compuesto de 1,3-diéter incluyen 9,9-bis(metoximetil)fluoreno y 2-isopentil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano.

10 Los ejemplos del compuesto difuncional que contiene tanto un grupo éter como un grupo éster incluyen *o*-alcoxibenzoatos, *m*-alcoxibenzoatos y *p*-alcoxibenzoatos. Los preferidos son *o*-metoxibenzoatos, tales como *o*-metoxibenzoato de etilo, *o*-metoxibenzoato de propilo, *o*-metoxibenzoato de isopropilo, *o*-metoxibenzoato de *n*-butilo y *o*-metoxibenzoato de isobutilo.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un catalizador para la polimerización de una olefina de fórmula $CH_2=CHR^6$ en la que R^6 es hidrógeno o un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y que comprende un producto de reacción de los siguientes componentes:

- (1) el componente de catalizador sólido según la invención;
- 15 (2) un compuesto de alquilaluminio como un co-catalizador; y
- (3) opcionalmente, un compuesto donante de electrones externo.

20 Los compuestos de alquilaluminio útiles como co-catalizador son muy conocidos para un experto en la materia. Los compuestos de alquilaluminio son preferentemente aquellos representados por fórmula general $AlR^7_3 \cdot aX^1_a$ en la que R^7 es independientemente hidrógeno o un hidrocarbilo C_1 - C_{20} , y especialmente un alquilo C_1 - C_8 ; X es independientemente un halógeno, y especialmente cloruro; y a tiene un valor que oscila de 0 a 2. Los ejemplos del compuesto de alquilaluminio incluyen trialquilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, tri-*n*-hexilaluminio, trioctilaluminio; hidruros de alquilaluminio tales como hidruro de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio; y cloruros de alquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, prefiriéndose trietilaluminio y triisobutilaluminio. El compuesto de alquilaluminio se usa generalmente en una cantidad tal que una relación molar de aluminio con respecto a titanio en el componente de catalizador sólido (1) oscile de 5 a 5000, y preferentemente de 50 a 1000.

30 El compuesto donante de electrones externo opcional puede ser al menos uno de aquellos muy conocidos por un experto en la materia. Los compuestos donantes de electrones externos preferidos útiles en la invención incluyen anhídridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, lactonas, compuestos de organofósforo y compuestos organosilícicos, prefiriéndose los compuestos organosilícicos. Si se usa, el compuesto donante de electrones externo se usa en una cantidad que oscila de 0,005 a 0,5 moles, preferentemente de 0,01 a 0,25 moles, y más preferentemente de 0,02 a 0,1 moles, con respecto a un mol del compuesto de alquilaluminio.

35 Los compuestos donantes de electrones externos preferidos incluyen compuestos de silicio de fórmula $R^8_a R^9_b Si(OR^{10})_c$ en el que a y b son independientemente un número entero que oscila de 0 a 2, c es un número entero que oscila de 1 a 3 y la suma de $(a+b+c)$ es 4; R^8 , R^9 y R^{10} son independientemente un hidrocarbilo C_1 - C_{18} , y preferentemente un alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado o un cicloalquilo C_5 - C_6 , que opcionalmente contiene heteroátomo(s). Entre estos compuestos de silicio se prefieren particularmente aquellos en los que a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R^8 y R^9 es un alquilo, alqueno, alqueno, cicloalquilo o arilo ramificado que tiene 3 a 10 átomos de carbono y que opcionalmente contiene heteroátomo(s), y R^{10} es un alquilo C_1 - C_{10} , especialmente metilo. Los ejemplos de tales compuestos de silicio incluyen ciclohexilmetildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, di-*n*-butildimetoxisilano, di-*iso*-butildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-*terc*-butildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, 2-etilpiperidino-*terc*-butildimetoxisilano, 1,1,1-trifluoro-2-propil-2-etilpiperidindimetoxisilano y 1,1,1-trifluoro-2-propilmetildimetoxisilano. Adicionalmente, también se prefieren aquellos compuestos de silicio en los que a es 0, c es 3, R^9 es un alquilo o cicloalquilo ramificado que opcionalmente contiene heteroátomo(s), y R^{10} es metilo. Los ejemplos de tales compuestos de silicio incluyen ciclohexiltrimetoxisilano, *terc*-butiltrimetoxisilano y *terc*-hexiltrimetoxisilano.

Los compuestos donantes de electrones externos preferidos incluyen también los compuestos de 1,3-diéter anteriormente mencionados de la fórmula (IV), entre los cuales se prefieren particularmente 2-isopentil-2-isopropil-

1,3-dimetoxipropano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

El compuesto de alquilaluminio (2) y el compuesto donante de electrones externo opcional (3) pueden ponerse en contacto y reaccionar con el componente activo (1) por separado o como una mezcla.

5 El catalizador anterior es útil en la polimerización de la olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}^6$ (en la que R^6 es H o un alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono) o una alimentación que contiene dicha olefina y una pequeña cantidad de dieno, si fuera necesario.

10 Por tanto, en un tercer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para polimerizar olefina(s) que comprende poner en contacto una olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}^6$ en la que R^6 es hidrógeno o un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente otro tipo de dicha olefina como un comonómero, y opcionalmente un dieno como un segundo comonómero, con el catalizador de la invención bajo condiciones de polimerización; y recuperar el polímero resultante.

15 La polimerización de olefina(s) puede llevarse a cabo en fase líquida de monómero líquido o una disolución de monómero en un disolvente inerte, o en fase gaseosa, o en una combinación de fase gaseosa y fase líquida, según los procedimientos conocidos. La polimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 0°C a 150°C , y preferentemente de 60°C a 100°C , y a presión normal o superior. En la polimerización, puede añadirse hidrógeno como un regulador del peso molecular del polímero al reactor de polimerización para ajustar el peso molecular y el índice de fusión de un polímero.

20 Si se usa en la polimerización de olefinas, en particular en la polimerización de propileno, los componentes de catalizadores sólidos según la invención, que comprenden el α -cianosuccinato de fórmula (I) como donante de electrones interno, presentan buenas actividades catalíticas y buena respuesta a hidrógeno, y los polímeros resultantes tienen índices isotácticos mayores y distribución de peso molecular más ancha. Debido a su fácil síntesis, el α -cianosuccinato de fórmula (I) puede obtenerse a menor coste y, por tanto, impone un beneficio adicional a los catalizadores de la invención.

Ejemplos

25 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Procedimientos de prueba:

1. Índice de fusión de polímeros: medido según ASTM D1238-99 a 230°C y 2,16 kg de carga.
- 30 2. Isotacticidad de polímeros: medida por el procedimiento de extracción en heptano llevado a cabo del siguiente modo: se extrajeron 2 g de muestra de polímero seco con heptano hirviendo en un extractor durante 6 horas, la sustancia residual se secó luego a peso constante y la relación del peso del polímero residual (g) con respecto a 2 (g) se consideró como isotacticidad.
- 35 3. Peso molecular y distribución de peso molecular ($\text{MWD}=\text{Mw}/\text{Mn}$) de polímeros: medida por el procedimiento de GPC llevada a cabo en PL-GPC220, disolvente: triclorobenceno, temperatura: 150°C , muestra patrón: poliestireno, velocidad de flujo: 1,0 ml/min, columna: 3 x Plgel 10 μm MIXED-B 300 x 7,5 mm.
- 40 4. Análisis del espectro de IR de componentes de catalizadores sólidos: se molió una muestra bajo atmósfera de nitrógeno en parafina líquida para dar una pasta, y la pasta se dispuso luego entre hojas de bromuro de potasio y se analizó. Los espectros de IR se adquirieron en un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier Nicolet Nexus 470 de Thermo Fisher Scientific Inc., EE.UU., siendo los tiempos de barrido 16 y siendo la potencia de resolución 4.
5. Análisis del espectro de fluorescencia por rayos X dispersivo de longitud de onda (WDXRF) de componentes de catalizadores sólidos: realizado en un PW4400/40 de Sequential Spectrometer System AXIOS de PANalytical B. V., los Países Bajos.

En los ejemplos se usaron los siguientes procedimientos de polimerización de propileno:

Procedimiento de polimerización de propileno I:

- 45 A temperatura ambiente, a un autoclave de 5 l, en el que el aire se había sustituido completamente con propileno gaseoso, se añadieron 5 ml de una disolución 0,5 M de trietilaluminio en hexano, 1,25 ml de una disolución 0,1 M de ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMMS) en hexano y 10 mg de un componente de catalizador sólido suspendido en 10 ml de hexano. Entonces, en el autoclave se introdujeron 1 l (volumen estándar) de gas hidrógeno y 2,3 l de propileno líquido, y el contenido se calentó a 70°C en el plazo de 10 min con agitación. Se dejó que la polimerización continuara durante 1 hora a 70°C . El autoclave se enfrió y luego se ventiló la presión. El autoclave se abrió y se recuperó resina de PP.
- 50

Procedimiento de polimerización de propileno II:

La polimerización de propileno se llevó a cabo del mismo modo que se ha descrito en el procedimiento de polimerización de propileno I, excepto que la cantidad de gas hidrógeno se cambió a 6 l (volumen estándar).

Ejemplo 1

5 A un reactor en el que el aire se había sustituido repetidamente con N₂ de alta pureza se cargaron sucesivamente 4,8 g de dicloruro de magnesio anhidro, 95 ml de tolueno, 4 ml de epoxicloropropano y 12,5 ml de fosfato de tributilo (TBP). La mezcla de reacción se calentó con agitación a 50°C y se mantuvo a esa temperatura durante 2,5 horas para disolver los sólidos. Al reactor se añadieron 1,4 g de anhídrido ftálico, y la mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 1 hora y luego se enfrió a -25°C. Al mismo se añadieron gota a gota 56 mililitros de TiCl₄ en el plazo de 1 hora, la mezcla de reacción se calentó luego lentamente a 80°C durante 2 horas y gradualmente precipitaron sólidos particulados durante el calentamiento. Se añadieron 5 mmoles de 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo al reactor, la mezcla de reacción se mantuvo a 80°C durante 1 hora y luego se separó el líquido madre por filtración. Los sólidos residuales se lavaron con tolueno (70 ml x 2). Al mismo se añadieron 40 mililitros de tetracloruro de titanio y 60 mililitros de tolueno, la mezcla de reacción se agitó a 100°C durante 2 horas, y luego el líquido madre se separó por filtración. El tratamiento con tetracloruro de titanio se repitió una vez. Los sólidos se lavaron con tolueno hirviendo (60 ml x 3), hexano hirviendo (60 ml x 2) y hexano a temperatura ambiente (60 ml x 2) y luego se secaron a vacío dando un componente de catalizador que contenía titanio sólido.

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm⁻¹): 2291, 1862, 1698, 1460, 1377, 1298, 1013.

20 Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 23,7% en peso, Cl: 74,5% en peso, Ti: 1,6% en peso, y otros elementos: el resto.

La polimerización de propileno se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización de propileno I. Los resultados se muestran en la Tabla 1 más adelante.

Ejemplo comparativo 1

25 Un componente de catalizador sólido se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles) se sustituyó con ftalato de diisobutilo (5 mmoles).

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm⁻¹): 1860, 1686, 1460, 1378, 1084.

Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 25,2% en peso, Cl: 72,9% en peso, Ti: 1,8% en peso, y otros elementos: el resto.

30 La polimerización de propileno se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización de propileno I. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

35 Un componente de catalizador sólido se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles) se sustituyó con éster 4-etílico del éster 1-isobutílico de ácido 2,3-diisopropil-2-cianosuccínico (5 mmoles).

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

40 Un componente de catalizador sólido se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles) se sustituyó con 2-isopropil-3-metil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles).

La polimerización de propileno se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización de propileno I. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

45 Un componente de catalizador sólido se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles) se sustituyó con 3-etil-2-isopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles).

La polimerización de propileno se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización de propileno I. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

Un componente de catalizador sólido se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles) se sustituyó con 3-isopropil-2-ciclopentil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles).

- 5 La polimerización de propileno se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización de propileno I. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Un componente de catalizador sólido se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles) se sustituyó con 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo (2,5 mmoles) y ftalato de diisobutilo (2,5 mmoles).

- 10 Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 26,8% en peso, Cl: 71,6% en peso, Ti: 1,3% en peso, y otros elementos: el resto.

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2286, 1860, 1694, 1460, 1377, 1314, 1154, 1082.

- 15 Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

Un componente de catalizador sólido se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles) se sustituyó con 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo (2,5 mmoles) y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno (2,5 mmoles).

- 20 Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2340, 1858, 1684, 1460, 1377, 1316, 1296, 1083.

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

25 Ejemplo 8

Un componente de catalizador sólido se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles) se sustituyó con 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de di-n-butilo (5 mmoles).

- 30 Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2290, 1862, 1698, 1460, 1377, 1295, 1268, 1053.

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Un componente de catalizador sólido se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles) se sustituyó con 2-isopropil-2-cianoacetato de etilo (5 mmoles).

- 35 Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2294, 1863, 1701, 1460, 1377, 1316, 1269, 1037.

- 40 Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Rendimiento de los catalizadores

Ejemplo nº	Procedimiento de polimerización	Actividad de la polimerización (kg de PP/g de cat.)	Isotacticidad del polímero (%)	Índice de fusión del polímero (g/10 min)	MWD
Ejemplo 1	I	17,6	97,8	3,7	10,6

Ejemplo nº	Procedimiento de polimerización	Actividad de la polimerización (kg de PP/g de cat.)	Isotacticidad del polímero (%)	Índice de fusión del polímero (g/10 min)	MWD
Ejemplo comparativo 1	I	19,3	98,3	27,6	5,6
Ejemplo 2	I	23,0	97,5	1,8	8,8
	II	19,0	97,5	4,0	9,9
Ejemplo 3	I	1,4	90,7	89,3	7,7
Ejemplo 4	I	3,6	93,0	52,4	9,4
Ejemplo 5	I	9,6	96,1	4,4	11,9
Ejemplo 6	I	16,4	97,4	4,1	9,5
	II	11,4	97,6	25,2	8,6
Ejemplo 7	I	16,0	97,4	15,4	6,1
	II	10,5	96,7	42,4	5,7
Ejemplo 8	I	48,2	96,4	3,3	9,6
	II	14,6	95,4	10,7	10,0
Ejemplo comparativo 2	I	3,8	87,8	38,4	9,0
	II	3,0	87,5	45,9	9,3

Puede observarse de los datos mostrados en la Tabla 1 que los catalizadores de los ejemplos inventivos presentan buen rendimiento, que incluye actividades para la polimerización de propileno comparables a las de los catalizadores conocidos que comprenden ftalato de diisobutilo como donante de electrones interno, buena respuesta a hidrógeno, mayores isotacticidades del polímero y distribución de peso molecular del polímero más ancha.

5 Ejemplo 9

Un aducto de dicloruro de magnesio-alcohol esférico de fórmula $MgX_2 \cdot (ROH)_m$ en la que $X=Cl$, $R=C_2H_5$ y $m=2,4$ se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 de la solicitud de patente china CN1091748A.

10 Un reactor de vidrio de doble pared de 300 ml se cargó con 100 ml de tetracloruro de titanio, y el contenido se enfrió a $-20^\circ C$. Al mismo se añadieron 8 g del aducto de dicloruro de magnesio-alcohol esférico anterior y el contenido se calentó a $100^\circ C$, añadiéndose 5 mmoles de 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo al mismo durante el calentamiento. La mezcla de reacción se mantuvo a $100^\circ C$ durante 1 hora, y luego el líquido se separó por filtración. Los sólidos residuales se lavaron dos veces con tetracloruro de titanio y cuatro veces con hexano, y luego se secaron a vacío, dando un componente de catalizador sólido esférico.

15 Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2291, 1704, 1460, 1378, 1298, 1266, 1007.

Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 22,9% en peso, Cl: 73,8% en peso, Ti: 3,1% en peso, otros elementos: el resto.

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2 más adelante.

20 Ejemplo comparativo 3

Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 9, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo se sustituyó con ftalato de diisobutilo (5 mmoles).

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 1860, 1687, 1460, 1377, 1083.

25 Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 23,4% en peso, Cl: 74,5% en peso, Ti: 2,0% en peso, y otros elementos: el resto.

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 10

5 Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 9, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo se sustituyó con 2-isopropil-3-metil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles).

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2287, 1697, 1459, 1377, 1311, 1243, 1008.

10 Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 22,7% en peso, Cl: 74,7% en peso, Ti: 2,2% en peso, y otros elementos: el resto.

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 11

15 Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 9, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo se sustituyó con 3-etil-2-isopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles).

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2289, 1699, 1463, 1378, 1321, 1235, 1004.

20 Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 19,0% en peso, Cl: 77,6% en peso, Ti: 3,2% en peso, y otros elementos: el resto.

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 12

25 Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 9, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo se sustituyó con éster 4-isobutílico del éster 1-etílico de ácido 2-isopropil-3-fenil-2-cianosuccínico (5 mmoles).

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2287, 1684, 1637, 1459, 1377, 1313, 1155, 1007.

30 Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 20,4% en peso, Cl: 76,0% en peso, Ti: 3,4% en peso, y otros elementos: el resto.

La polimerización de propileno se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización de propileno I. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 4

35 Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 9, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo se sustituyó con 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo (5 mmoles).

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 1690, 1463, 1377, 1317, 1262, 1010.

Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 23,4% en peso, Cl: 74,1% en peso, Ti: 2,3% en peso, y otros elementos: el resto.

40 Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

45 Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 9, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo se sustituyó con 2-isopropil-2-cianoacetato de etilo (5 mmoles).

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2295, 1705, 1460, 1378, 1319, 1245, 1016.

Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 24,8% en peso, Cl: 73,0% en peso, Ti: 2,1% en peso, y otros elementos: el resto.

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

5 Ejemplo comparativo 6

Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 9, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo se sustituyó con 2,3-diisopropil-2,3-dicianosuccinato de dietilo (5 mmoles).

10 La polimerización de propileno se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización de propileno I. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 13

Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 9, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo se sustituyó con 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de diisobutilo (5 mmoles).

15 Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2286, 1692, 1460, 1377, 1326, 1290, 1169, 1095, 722.

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 14

20 Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 9, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo se sustituyó con 2-ciclopentil-3-isopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles).

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2290, 1694, 1460, 1377, 1322, 1262, 1057, 723.

25 Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 15

30 Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 9, excepto que el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo se sustituyó con 2-ciclohexil-3-isopropil-2-cianosuccinato de dietilo (5 mmoles).

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Rendimiento de los catalizadores

Ejemplo nº	Procedimiento de polimerización	Actividad de la polimerización (kg de PP/g de cat.)	Isotacticidad del polímero (%)	Índice de fusión del polímero (g/10 min)	MWD
Ejemplo 9	I	34,0	97,6	10,9	10,1
	II	16,7	96,9	30,6	10,5
Ejemplo comparativo 3	I	35,8	97,9	10,6	5,5
	II	39,0	97,1	28,0	5,7
Ejemplo 10	I	13,4	95,2	24,7	6,7
	II	12,1	95,4	45,3	6,3
Ejemplo 11	I	12,0	96,2	26,4	7,1
	II	12,5	95,6	48,4	7,2

Ejemplo nº	Procedimiento de polimerización	Actividad de la polimerización (kg de PP/g de cat.)	Isotacticidad del polímero (%)	Índice de fusión del polímero (g/10 min)	MWD
Ejemplo 12	I	13,4	90,2	40,7	7,5
Ejemplo comparativo 4	I	34,0	96,7	10,5	8,4
	II	30,4	95,8	17,3	8,4
Ejemplo comparativo 5	I	10,0	89,5	33,8	8,1
	II	8,2	87,5	63,2	8,5
Ejemplo comparativo 6	I	16,6	85,3	72,2	/
Ejemplo 13	I	27,0	95,8	7,1	9,2
	II	33,6	95,0	12,8	10,0
Ejemplo 14	I	29,0	97,0	2,1	11,1
	II	33,6	96,4	14,6	13,6
Ejemplo 15	I	44,9	97,0	1,9	11,7
	II	42,1	95,1	19,8	12,7

Puede observarse de los datos mostrados en la Tabla 2 que los catalizadores de los ejemplos inventivos presentan buen rendimiento, que incluye altas actividades para la polimerización de propileno, altas isotacticidades de los polímeros resultantes y ancha distribución de peso molecular de los polímeros. En particular, los polímeros obtenidos usando el catalizador del Ejemplo 9, que comprende el 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo preferido como donante de electrones interno, tienen distribución de peso molecular más ancha que la de los polímeros obtenidos usando el catalizador del Ejemplo comparativo 4, que comprende 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo como donante de electrones interno. Además, el catalizador de Ejemplo comparativo 5, que comprende 2-isopropil-2-cianoacetato de etilo como donante de electrones interno, presenta menores actividades catalíticas, y los polímeros resultantes tienen índices isotácticos menores.

5

10 Ejemplo 16

Un aducto esférico de dicloruro de magnesio-alcohol de fórmula $MgX_2 \cdot (ROH)_m$, en la que $X=Cl$, $R=C_2H_5$ y $m=2,4$, se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 de la solicitud de patente china CN1091748A.

15

Un reactor de vidrio de doble pared de 300 ml se cargó con 100 ml de tetracloruro de titanio, y el contenido se enfrió a $-20^\circ C$. Al mismo se añadieron 8 g del aducto de dicloruro de magnesio-alcohol esférico anterior y el contenido se calentó a $100^\circ C$, añadiéndose 2,5 mmoles de 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo y 2,5 mmoles de ftalato de diisobutilo al mismo durante el calentamiento. La mezcla de reacción se mantuvo a $100^\circ C$ durante 1 hora, y luego el líquido se separó por filtración. Los sólidos residuales se lavaron dos veces con tetracloruro de titanio y cuatro veces con hexano, y luego se secaron a vacío, dando un componente de catalizador sólido esférico.

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2291, 1701, 1459, 1378, 1298, 1008.

20

Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 22,0% en peso, Cl: 75,2% en peso, Ti: 2,7% en peso, y otros elementos: el resto.

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 3 más adelante.

Ejemplo 17

25

Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 16, excepto que el ftalato de diisobutilo (2,5 mmoles) se sustituyó con 9,9-bis(metoximetil)fluoreno (2,5 mmoles).

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm^{-1}): 2286, 1697, 1637, 1460, 1377, 1294, 1009.

30

Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 21,8% en peso, Cl: 74,8% en peso, Ti: 3,0% en peso, y otros elementos: el resto.

Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 18

5 Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 16, excepto que el ftalato de diisobutilo (2,5 mmoles) se sustituyó con 2-metoxibenzoato de etilo (2,5 mmoles).

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm⁻¹): 2290, 1693, 1638, 1458, 1377, 1297, 1008.

Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 22,9% en peso, Cl: 74,2% en peso, Ti: 2,6% en peso, y otros elementos: el resto.

10 Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 19

15 Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en el Ejemplo 16, excepto que el ftalato de diisobutilo (2,5 mmoles) se sustituyó con 2-isopentil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano (2,5 mmoles).

Datos del espectro de IR del componente de catalizador sólido (cm⁻¹): 2290, 1693, 1638, 1458, 1377, 1297, 1008.

Resultados del análisis de WDXRF del componente de catalizador sólido: Mg: 22,9% en peso, Cl: 74,2% en peso, Ti: 2,6% en peso, y otros elementos: el resto.

20 Se llevaron a cabo dos polimerizaciones de propileno según el procedimiento de polimerización de propileno I y II, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 3 más adelante.

Ejemplo comparativo 7

Se preparó un componente de catalizador sólido esférico según el procedimiento descrito en Ejemplo comparativo 3, excepto que el ftalato de diisobutilo se sustituyó con 2-metoxibenzoato de etilo (5 mmoles).

25 La polimerización de propileno se llevó a cabo según el procedimiento de polimerización de propileno I. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Rendimiento de los catalizadores

Ejemplo n°	Procedimiento de polimerización	Actividad de la polimerización (kg de PP/g de cat.)	Isotacticidad del polímero (%)	Índice de fusión del polímero (g/10 min)	Peso molecular el polímero Mw (x10 ⁵)	MWD
Ejemplo 16	I	42,1	96,0	11,3	3,19	10,1
	II	45,7	95,9	18,6	3,00	9,0
Ejemplo 17	I	56,0	95,6	9,5	3,35	8,1
	II	64,0	95,0	37,3	2,39	9,6
Ejemplo 18	I	29,3	97,8	0,3	7,12	13,1
	II	32,4	95,0	12,4	3,30	12,8
Ejemplo 19	I	46,6	97,2	6,3	4,19	11,9
	II	62,2	96,6	37,3	2,71	8,0
Ejemplo comparativo 3	I	35,8	97,9	10,6	2,35	5,5
	II	39,0	97,1	28,0	2,19	5,7
Ejemplo comparativo	I	41,7	82,5	12,1	\	7,9

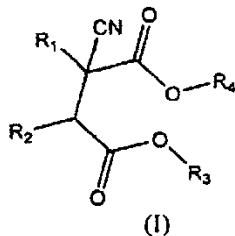
Ejemplo n°	Procedimiento de polimerización	Actividad de la polimerización (kg de PP/g de cat.)	Isotacticidad del polímero (%)	Índice de fusión del polímero (g/10 min)	Peso molecular el polímero Mw ($\times 10^5$)	MWD
7						

Puede observarse de los datos mostrados en la Tabla 3 que los catalizadores de los ejemplos inventivos, que comprenden una combinación de dos compuestos donantes de electrones internos, presentan mayores actividades y buena respuesta a hidrógeno, y los polímeros resultantes tienen mayores isotacticidades y distribución de peso molecular más ancha. El rendimiento mejorado de los catalizadores de los ejemplos inventivos facilitará la preparación de polímeros de propileno y el desarrollo de calidades de polímeros.

5

REIVINDICACIONES

1. Un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas que comprende magnesio, titanio, un halógeno y un donante de electrones interno, en el que el donante de electrones interno es al menos un compuesto de α -cianosuccinato I que tiene la fórmula (I):



5 en la que R_1 y R_2 son independientemente hidrógeno, un alquilo C_1 - C_{14} lineal o ramificado, un cicloalquilo C_3 - C_{10} , un arilo C_6 - C_{10} , un alcarilo C_7 - C_{10} o un aralquilo C_7 - C_{10} ; y R_3 y R_4 son independientemente un alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, un cicloalquilo C_3 - C_{10} , un arilo C_6 - C_{20} , un alcarilo C_7 - C_{20} o un aralquilo C_7 - C_{20} ,

10 alternativamente, el donante de electrones interno es una combinación del al menos un compuesto de α -cianosuccinato I y un compuesto monofuncional o difuncional E elegido de ésteres distintos del compuesto de α -cianosuccinato I, éteres, cetonas, cetales, aminas y silanos.

2. El componente de catalizador sólido de la reivindicación 1 que se obtiene mediante un procedimiento que comprenden las etapas de

15 (1) disolver un haluro de magnesio o un haluro de magnesio hidratado en un sistema de disolventes que comprende un compuesto epoxídico orgánico, un compuesto de organofósforo y un diluyente inerte opcional, para formar una disolución homogénea A;

(2) combinar la disolución homogénea A anterior con un compuesto de titanio y un precipitante auxiliar, para formar una mezcla B;

(3) precipitar los sólidos C de la mezcla B;

20 (4) separar los sólidos D del producto de la etapa (3); y

(5) tratar los sólidos D con un compuesto de titanio en un disolvente orgánico inerte una o más veces, para obtener el componente de catalizador sólido,

en el que el donante de electrones interno se introduce en cualquier etapa antes de la separación de la etapa (4),

25 en el que la relación molar del haluro de magnesio con respecto al compuesto de titanio con respecto al donante de electrones interno, usado en el procedimiento, es 1-200:20-4000:1;

y en el que en el caso en el que el donante de electrones interno sea una combinación del al menos un compuesto de α -cianosuccinato I y el compuesto monofuncional o difuncional E, el compuesto de α -cianosuccinato I representa del 5% en moles al 95% en moles de la combinación.

30 3. El componente de catalizador sólido de la reivindicación 2, en el que la relación molar del haluro de magnesio con respecto al compuesto de titanio con respecto al donante de electrones interno, usado en el procedimiento, es 5-100:50-2000:1, y en el que en el caso en el que el donante de electrones interno sea una combinación del al menos un compuesto de α -cianosuccinato I y el compuesto monofuncional o difuncional E, el compuesto de α -cianosuccinato I representa del 50% en moles al 95% en moles de la combinación.

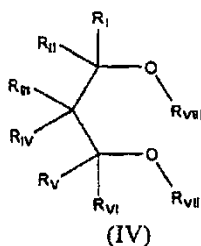
35 4. El componente de catalizador sólido de la reivindicación 1 que comprende un producto de reacción de un aducto de haluro de magnesio-alcohol, un compuesto de titanio y el donante de electrones interno, en el que el aducto de haluro de magnesio-alcohol se representa por la fórmula (II):



en la que X es cloro o bromo, R es independientemente un alquilo C_1 - C_{12} , un cicloalquilo C_3 - C_{10} o un arilo C_6 - C_{10} , y m es de 1 a 5.

40 5. El componente de catalizador sólido de la reivindicación 4, en el que en la fórmula (II) R es independientemente un alquilo C_1 - C_4 , X es cloro y m es 1,5 a 3,5.

6. El componente de catalizador sólido de la reivindicación 4, en el que la relación molar del aducto de haluro de magnesio-alcohol con respecto al compuesto de titanio con respecto al donante de electrones interno, usado en la reacción para formar el componente de catalizador sólido, en términos de Mg : Ti : donante de electrones interno, es 1-200 : 20-4000 : 1; y en el que en el caso de que el donante de electrones interno sea una combinación del al menos un compuesto de α -cianosuccinato I y el compuesto monofuncional o difuncional E, el compuesto de α -cianosuccinato I representa del 5% en moles al 95% en moles de la combinación.
7. El componente de catalizador sólido de la reivindicación 6, en el que la relación molar del aducto de haluro de magnesio-alcohol con respecto al compuesto de titanio con respecto al donante de electrones interno, usado en la reacción para formar el componente de catalizador sólido, en términos de Mg : Ti : donante de electrones interno es 5-100 : 50-2000 : 1; y en el que en el caso en el que el donante de electrones interno sea una combinación del al menos un compuesto de α -cianosuccinato I y el compuesto monofuncional o difuncional E, el compuesto de α -cianosuccinato I representa del 50% en moles al 95% en moles de la combinación.
8. El componente de catalizador sólido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto de titanio tiene una fórmula $Ti(OR^5)_{4-n}X_n$ en la que R^5 es independientemente un hidrocarbilo C_1-C_{20} , preferentemente un hidrocarbilo C_1-C_{14} alifático, X es independientemente F, Cl o Br y n es un número entero que oscila de 1 a 4.
9. El componente de catalizador sólido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la fórmula (I) R_1 a R_4 son independientemente un alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado o un cicloalquilo C_3-C_6 .
10. El componente de catalizador sólido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la fórmula (I) R_1 y R_2 son independientemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, p-metilfenilmetilo o feniletilo; y R_3 y R_4 son independientemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, fenilo, p-metilfenilo, o-metilfenilo, m-metilfenilo o bencilo.
11. El componente de catalizador sólido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto de α -cianosuccinato I se elige de 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de dietilo, 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de di-n-butilo, 2,3-diisopropil-2-cianosuccinato de diisobutilo, 2,3-diciclopentil-2-cianosuccinato de dietilo, 2,3-diciclopentil-2-cianosuccinato de di-n-butilo, 2,3-diciclopentil-2-cianosuccinato de diisobutilo, 2,3-diciclohexil-2-cianosuccinato de dietilo, 2,3-diciclohexil-2-cianosuccinato de diisobutilo, 2-ciclopentil-3-isopropil-2-cianosuccinato de dietilo, éster 4-etílico del éster 1-isobutílico de ácido 2,3-diisopropil-2-cianosuccínico, éster 4-etílico del éster 1-n-butílico de ácido 2,3-diisopropil-2-cianosuccínico, 2-isopropil-3-metil-2-cianosuccinato de dietilo, 3-etil-2-isopropil-2-cianosuccinato de dietilo, 2-isopropil-3-propil-2-cianosuccinato de dietilo, 3-butil-2-isopropil-2-cianosuccinato de dietilo, 2-isopropil-3-fenil-2-cianosuccinato de dietilo, 2-ciclohexil-3-isopropil-2-cianosuccinato de dietilo y éster 4-isobutílico del éster 1-etílico de ácido 2-isopropil-3-fenil-2-cianosuccínico.
12. El componente de catalizador sólido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto E se elige de ésteres de ácidos mono- y poli-carboxílicos, compuestos de diéter y compuestos difuncionales que contienen tanto un grupo éter como un grupo éster.
13. El componente de catalizador sólido de la reivindicación 12, en el que el compuesto E se elige de malonatos de 2,2-dihidrocarbilo, succinatos de 2,3-dihidrocarbilo, glutaratos, ftalatos y compuestos de 1,3-diéteres representados por la fórmula (IV):



- en la que R_I , R_{II} , R_{III} , R_{IV} , R_V y R_{VI} se eligen independientemente de hidrógeno, halógeno, grupos alquilo C_1-C_{20} lineales y ramificados, grupos cicloalquilo C_3-C_{20} , grupos arilo C_6-C_{20} , grupos alcarilo C_7-C_{20} y grupos aralquilo C_7-C_{20} , R_{III} y R_{IV} están opcionalmente ligados entre sí para formar un anillo; y R_{VII} y R_{VIII} se eligen independientemente de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales y ramificados y grupos cicloalquilo C_3-C_{20} .
14. El componente de catalizador sólido de la reivindicación 13, en el que el compuesto de 1,3-diéter es 9,9-bis(metoximetil)fluoreno o 2-isopentil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano.
15. El componente de catalizador sólido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto E es o-metoxibenzoato de etilo.

16. El componente de catalizador sólido de la reivindicación 1 del que el espectro de IR tiene un pico de absorción característico T en un intervalo de 2240 cm^{-1} a 2345 cm^{-1} .
17. El componente de catalizador sólido de la reivindicación 1 del que el espectro de IR tiene un pico de absorción característico T en un intervalo de 2240 cm^{-1} a 2295 cm^{-1} .
- 5 18. Un catalizador para la polimerización de una olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ en la que R es hidrógeno o un alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, que comprende un producto de reacción de los siguientes componentes:
- (1) el componente de catalizador sólido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17;
- (2) un compuesto de alquilaluminio; y
- (3) opcionalmente, un compuesto donante de electrones externo.
- 10 19. El catalizador de la reivindicación 18 que tiene al menos una de las siguientes características:
- el compuesto de alquilaluminio es uno representado por la fórmula general $\text{AlR}^7_{3-a}\text{X}^1_a$ en la que R^7 es independientemente hidrógeno o un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, y especialmente un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$; X es independientemente un halógeno, y especialmente cloruro; y a tiene un valor que oscila de 0 a 2;
 - el compuesto de alquilaluminio se usa en una cantidad tal que una relación molar de aluminio con respecto a titanio en el componente de catalizador sólido (1) oscila de 5 a 5000, y preferentemente de 50 a 1000;
- 15 - el compuesto donante de electrones externo se elige de anhídridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, lactonas, compuestos de organofósforo y compuestos organosilícicos de fórmula $\text{R}^8_a\text{R}^9_b\text{Si}(\text{OR}^{10})_c$ en la que a y b son independientemente un número entero que oscila de 0 a 2, c es un número entero que oscila de 1 a 3 y la suma de (a+b+c) es 4; R^8 , R^9 y R^{10} son independientemente un hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, y preferentemente un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal o ramificado o un cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_6$, que opcionalmente contiene heteroátomo(s);
- 20 - el compuesto donante de electrones externo se usa en una cantidad que oscila de 0,005 a 0,5 moles, preferentemente de 0,01 a 0,25 moles, y más preferentemente de 0,02 a 0,1 moles, con respecto a un mol del compuesto de alquilaluminio; y
- 25 - el compuesto de alquilaluminio (2) y el compuesto donante de electrones externo opcional (3) se ponen en contacto y reaccionan con el componente activo (1) por separado o como una mezcla.
20. Un procedimiento para polimerizar olefina(s) que comprende poner en contacto una olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$ en la que R es hidrógeno o un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente otro tipo de dicha olefina como un comonómero, y opcionalmente un dieno como un segundo comonómero, con el catalizador de la reivindicación 18 bajo condiciones de polimerización; y recuperar el polímero resultante.