

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 976**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08020971 .1**

96 Fecha de presentación: **03.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2194070**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2010**

54 Título: **Composición donadora de electrones para un catalizador sólido, composición para catalizadores sólidos utilizada en la polimerización de alfa-olefinas, y proceso para la producción de un polímero consistente en unidades de alfa-olefinas que utilizan la composición para catalizadores sólidos.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

03.01.2013

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

03.01.2013

73 Titular/es:

**SÜD-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (100.0%)
LENBACHPLATZ 6
80333 MÜNCHEN, DE**

72 Inventor/es:

**ZHU, BOCHAO;
JIA, JUNJI;
ZHAO, XUTAO;
KERSTING, MEINOLF;
GÜCKEL, CHRISTIAN;
WEI, CHEN y
FANG, ERIC**

74 Agente/Representante:

CANELA GIMÉNEZ, María Teresa

ES 2 393 976 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

5 La presente invención se refiere a una composición donadora de electrones que comprende un derivado del dihidroantraceno y un éster de ftalato. Además, la presente invención se refiere a una composición para catalizadores sólidos que comprende la composición
10 donadora de electrones para su utilización en la polimerización de α -olefina. La presente invención además se refiere al proceso para la producción de un polímero consistente en unidades de monómero de α -olefina que utilizan dicha composición para catalizadores sólidos.

15

Es sobradamente conocido que las composiciones para catalizadores para la polimerización de α -olefinas pueden comprender magnesio, titanio, halógeno y un así llamado donador interno de electrones. Es generalmente aceptado
20 que la estereoespecificidad y la resultante alta isotacticidad del polímero están unidas a la presencia y a la naturaleza del donador interno de electrones en la composición para catalizadores. A fin de iniciar y controlar la polimerización de α -olefinas, es necesario
25 añadir a la composición para catalizadores un co-catalizador para la activación del compuesto de titanio, tal como un trialquil-aluminio, y, si resulta necesario, un así llamado donador de electrones externo adicional seleccionado del grupo de compuestos de sílice oxigenado.

30

El documento US 4,336,360 divulga un proceso para la producción de polímeros isotácticos. El proceso comprende

un donador interno de electrones seleccionado de entre varios ésteres de ácidos oxigenados orgánicos e inorgánicos. Dicho donador interno es añadido a un compuesto de trialquil-aluminio y a una composición para catalizadores que contiene magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones externo seleccionado de entre aminas, ésteres, cetonas, éteres y carbonatos. Los donadores internos de electrones preferidos para su adición al trialquil-aluminio son el benzoato de etilo, etil-p-metoxibenzoato y etil-a-naftoato.

El documento EP 0045977 B2 divulga una nueva composición para catalizadores que presenta una mayor actividad y estereoespecificidad en comparación con composiciones para catalizadores anteriormente divulgadas. La composición para catalizadores comprende un donador interno de electrones seleccionado del grupo consistente en mono- y poliésteres de ácidos policarboxílicos saturados, mono- y poliésteres de ácidos policarboxílicos no saturados, mono- y diésteres de ácidos bicarboxílicos aromáticos, mono- y poliésteres de compuestos hidroxílicos aromáticos, ésteres de ácidos hidroxílicos aromáticos, ésteres de ácidos carboxílicos saturados y no saturados y ésteres de ácido carbónico. Los donadores internos preferidos son los ésteres de ácidos maleicos, piválicos, metacrílicos, carbónicos y ftálicos.

Un nuevo grupo de donadores de electrones es divulgado en el documento US 4,971,937. Los nuevos donadores internos son seleccionados del grupo de éteres provistos de uno o más grupos de éteres. Los éteres de mayor preferencia son los 1,3-diéteres, tales como el 2,2 diisobutil-1,3-

dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-
 dimetoxipropano o 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-
 dimetoxipropano.

- 5 El documento WO 00/63261 divulga nuevos componentes y catalizadores para la polimerización de olefinas. Los nuevos componentes para catalizadores son compuestos donadores internos de electrones seleccionados del grupo consistente en ésteres de succinatos sustituidos. Los
- 10 inventores indican que el uso de derivados del succinato como donadores internos de electrones genera composiciones para catalizadores con una gran actividad y estereoespecificidad. Además, se descubrió que las composiciones para catalizadores descritas compuestas de
- 15 el/los nuevo(s) donador(es) de electrones son capaces de preparar polímeros con una alta estereoespecificidad incluso cuando la polimerización es realizada sin la adición de un donador externo, tales como los compuestos de sílice, ésteres, aminas, cetonas y 1,3-diéteres.
- 20 Ejemplos de compuestos de los derivados del succinato son el 1-(etoxicarbonil)-1-1-(etoxiacetil)-2,6-dimetilciclohexano, 1-(etoxicarbonil)-1-(etoxiacetil)-2,5(dimetilciclopentano), 1-(etoxicarbonil)-1(etoxiacetilmetil)-2-(metilciclohexano, 1-(etoxicarbonil)-1-
- 25 (etoxi(cicloexil)acetil)ciclohexano. Se describe que los derivados del succinato pueden ser usados, bien solos como donadores internos, o como una mezcla con otros donadores de electrones, tales como los 1,3-diéteres.
- 30 El documento WO 2004/024785 describe nuevos componentes para catalizadores que comprenden derivados del succinato

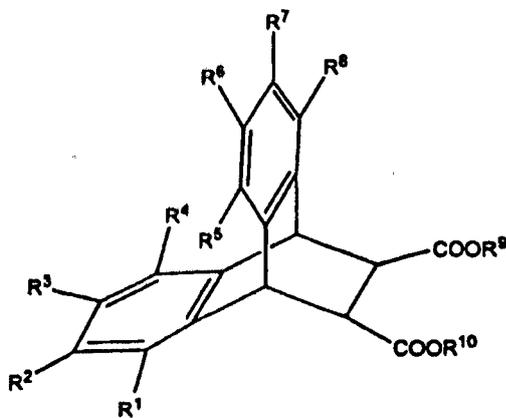
como donadores de electrones para la polimerización de olefinas. A causa de un método específico para la preparación de los catalizadores, podría haberse obtenido una mayor actividad de los catalizadores en comparación con los catalizadores ya conocidos basados en los derivados del succinato. También se indica el uso de compuestos de succinato para catalizadores usados en la polimerización de olefina en los documentos CN 1681853, CN 1398270 y CN 1313869.

10

El documento CN 101195668 divulga un nuevo tipo de compuesto donador de electrones para catalizadores para la polimerización de olefina provisto de la siguiente estructura:

15

20



formula (I)

25

En la anterior fórmula, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ pueden tener el mismo o diferentes significados seleccionados del hidrógeno, halógeno, un grupo alquílico lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo aromático con 6 a 20 átomos de carbono o un grupo arilalquílico con 7 a 20 átomos de carbono. R⁹ y R¹⁰ en la anterior estructura pueden tener los mismos o diferentes

30

significados seleccionados de un grupo alquílico lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo aromático con 6 a 20 átomos de carbono o un grupo arilalquílico con 7 a 20 átomos de carbono. Se descubrió
5 que el uso de catalizadores compuestos del nuevo donador de electrones da como resultado polímeros provistos de una distribución del peso molecular más amplia (MWD) que en aquellos divulgados previamente. Los polímeros con una
10 MWD más amplia son ventajosos en tanto en cuanto abren la ventana del procesamiento para la industria de la transformación.

Por lo tanto, resultaba generalmente deseable ampliar la MWD de los polímeros consistentes en unidades de monómero
15 de α -olefina. Una desventaja derivada de los catalizadores compuestos de la estructura donadora de electrones descrita en el documento CN 101195668 es que la actividad de dicha composición para catalizadores es muy baja y, por lo tanto, no resulta competitiva respecto
20 a las composiciones para catalizadores ya conocidas compuestas de otros tipos de donadores de electrones.

Otros tipos de donadores internos de electrones conocidos diferentes de los divulgados en el documento CN 101195668
25 son el succinato y sus derivados, ésteres de cualquier tipo de ácido carboxílico, anhídridos, cetonas, monoéteres, poliéteres, alcoholes y amidas, tal como son descritos en los documentos US 4,336,360, EP 0045977 B2, US 4,971,937, WO 00/63261 y WO 2004/024785. Aunque los
30 catalizadores provistos de dichos compuestos como donadores internos de electrones muestran en su mayor parte actividades aceptables, no es posible obtener

mediante su utilización polímeros con una MWD tan amplia como la deseable para la industria de la transformación.

Fue, por lo tanto, un objeto de la invención el
5 proporcionar una composición donadora de electrones para una composición para catalizadores utilizada en la producción de polímeros consistente en unidades de monómero de α -olefina en la que los polímeros poseyeran una MWD más amplia que la de los polímeros producidos
10 mediante las composiciones para catalizadores ya conocidas y también actividades aceptables, con lo que además no se deterioraría esencialmente la isotacticidad deseada de dichos polímeros.

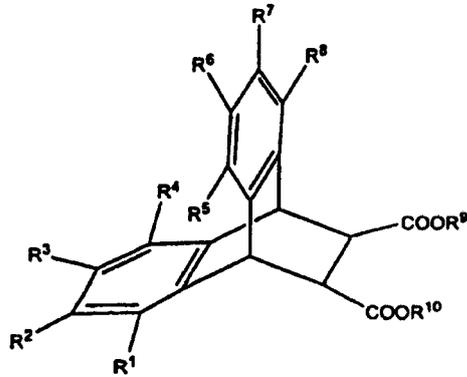
15 Fue descubierto sorprendentemente por parte de los inventores que este objeto puede ser obtenido mediante la combinación de dos donadores internos diferentes, tal como se describe posteriormente. Así pues, el objeto anteriormente expuesto se obtiene mediante las
20 realizaciones prácticas de la presente invención que aparecen a continuación:

La primera realización práctica de la presente invención se refiere a una composición donadora de electrones que
25 comprende:

(A) al menos un compuesto representado por la siguiente fórmula (I):

30

5



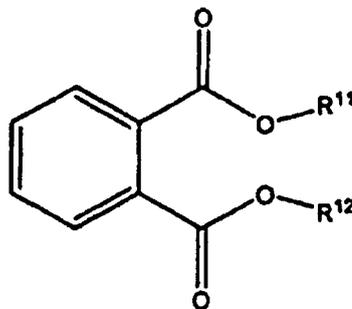
formula (I)

10

y

(B) al menos un compuesto representado por la fórmula (II):

15



20

formula (II)

25 en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ tienen los mismos o diferentes significados seleccionados del hidrógeno, halógeno, C₁₋₂₀alquilo lineal o ramificado, C₆₋₂₀-arilo, C₇₋₂₀aralquilo, ciclilo de 4 a 7 miembros; R⁹ y R¹⁰ pueden tener los mismos o diferentes significados seleccionados

30 del C₁₋₂₀alquilo lineal o ramificado, C₆₋₂₀-arilo, C₇₋₂₀aralquilo, o ciclilo de 4 a 7 miembros; y R¹¹ y R¹² pueden tener los mismos o diferentes significados

seleccionados del C₁₋₁₀alquilo, ciclilo de 4 a 7 miembros, C₆₋₂₀-arilo y C₇₋₂₀-aralquilo.

- Según otra realización práctica de la presente invención es preferible que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ de la fórmula (I) tengan los mismos o diferentes significados seleccionados del hidrógeno, halógeno y C₁₋₆-alquilo lineal o ramificado.
- 10 Todavía en otra realización práctica de la presente invención, es preferible que R⁹ y R¹⁰ de la fórmula (I) tengan los mismos o diferentes significados seleccionados del C₁₋₆-alquilo, C₆₋₁₀-arilo y ciclilo de 4 a 7 miembros.
- 15 Según aún otra realización práctica de la presente invención, es preferible que R¹¹ y R¹² de la fórmula (II) tengan los mismos o diferentes significados seleccionados del C₁₋₆-alquilo y ciclilo de 4 a 7 miembros.
- 20 Los términos "C₁₋₆-alquilo", "C₁₋₁₀-alquilo" y "C₁₋₂₀-alquilo" se refieren en el presente documento a los grupos de alquilos lineales o ramificados provistos de 1 a 6, 1 a 10 y 1 a 20 átomos de carbono, respectivamente. Son ejemplos de dichos grupos de alquilos el metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo (1-metilpropilo), ter-butilo, isopentilo, n-pentilo, ter-pentilo (1,1-dimetilpropilo), 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo (neopentilo), 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, n-hexilo, iso-hexilo, 1,2-dimetilbutilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropil, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 1-metilbutilo, 1,1-

dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, y n-dodecilo.

5

Los términos "C₆₋₁₀-arilo" y "C₆₋₁₈-arilo" se refieren en el presente documento a grupo aromáticos provistos de 6 a 10 y 6 a 18 átomos de carbono, respectivamente. Ejemplos de preferencia de tales grupos aromáticos son el fenilo sustituido y no sustituido, el naftilo y el antracilo. Son grupos de mayor preferencia el fenilo y el naftilo.

10

La expresión "C₇₋₂₀-aralquilo" se refiere a un grupo en el que un átomo de hidrógeno aleatorio en el anteriormente descrito "C₁₋₁₀-alquilo" es sustituido por el anteriormente descrito "C₆₋₁₀-arilo", y ejemplos específicos incluyen un grupo bencilo, un grupo fenetilo, y un grupo 3-fenil-1-propilo.

15

La expresión "ciclilo de 4 a 7 miembros" se refiere a un grupo de hidrocarburos cíclicos provistos de 4 a 7 átomos en el que uno o más de los grupos de metileno puede ser sustituido por NH, O ó S. Ejemplos típicos de tales grupos son el ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano y cicloheptano.

20

25

Otra realización práctica de la presente invención es la composición donadora de electrones según las realizaciones prácticas anteriormente mencionadas, en las que la relación de peso% basada en el peso total de las composiciones para catalizadores del compuesto (A) representado por la fórmula (I) con el compuesto (B)

30

representado por la fórmula (II) se encuentra en el intervalo de 1:10 a 2:1, más preferentemente de 1:8 a 1.5:1, todavía más preferentemente de 1:6 a 1.2:1 y con la mayor preferencia de 1:4 a 1:1. Por debajo de un
 5 intervalo de 1:10, la MWD de los polímeros es inferior, mientras que un intervalo por encima de 2:1 reduce la actividad del catalizador.

Cualquiera de los siguientes compuestos puede
 10 preferiblemente ser escogido como el compuesto (A) representado por la anterior fórmula (I) de acuerdo con la invención:

9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -metil butanodioato,
 15 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -dietil butanodioato,
 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -ácido butanodioico
 éster de dipropilo,
 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -diisopropilo
 succinato,
 20 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -ácido butanodioico
 éster de dibutilo,
 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -ácido butanodioico
 éster de diisobutilo,
 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -ácido butanodioico
 25 éster de dicitlopentilo,
 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -ácido butanodioico
 éster de dicitlohexilo y
 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -ácido butanodioico
 éster de dibencilo.

30

La presente invención no está, sin embargo, limitada a dichos compuestos y debe sobreentenderse que cualquier

compuesto similar a dichos compuestos que se encuentren comprendidos en la fórmula (I) son también capaces de resolver el objeto anteriormente mencionado de la invención.

5

Del mismo modo, los compuestos (B) representados por la fórmula (II) no se encuentran limitados, ya que los compuestos mencionados a continuación son más bien ejemplos de preferencia:

10

ftalato de dimetilo,
ftalato de dietilo,
ftalato de dipropilo,
ftalato de diisopropilo

15

ftalato de dibutilo,
ftalato de diisobutilo,
ftalato de dicitlopentilo y
ftalato de dicitclohexilo,
diisooctilftalato

20

diocetilftalato.

Otra realización práctica de la presente invención es una composición para catalizadores sólidos compuesta de la composición donadora de electrones de las realizaciones
25 anteriormente mencionadas.

Es preferible que la composición para catalizadores sólidos además comprenda un compuesto con contenido de Mg y un compuesto con contenido de Ti.

30

En otra realización práctica preferida el compuesto con contenido de Mg comprende $MgHal_2$, en donde Hal es Cl, Br

o I. Es todavía más preferible que el compuesto con contenido de Mg comprenda $MgCl_2$.

El compuesto con contenido de Ti puede ser un compuesto representado por la fórmula general (III) $Ti(OR^{13})_{m-x}Y_x$, en donde R^{13} es un C_{1-10} -alquilo lineal o ramificado con el mismo significado que el definido anteriormente, Y es Cl, Br o J, m es 3 ó 4 y x es 1, 2, 3 ó 4. Ejemplos de compuestos con contenido de Ti de mayor preferencia son $TiCl_3$ y $TiCl_4$.

Según una realización práctica de preferencia de la composición para catalizadores sólidos de la presente invención, la relación de peso% basada en el peso total de la composición para catalizadores del compuesto con contenido de Mg para la composición donadora de electrones consistente en los compuestos (A) y (B) se encuentra en el intervalo de 0,1 a 50, más preferiblemente de 1 a 40 y aún más preferiblemente de 2 a 30. Dicha intervalo de relación molar resulta ventajoso respecto a una alta isotacticidad del polímero obtenido.

El compuesto con contenido de Mg habitualmente representa un soporte para la composición para catalizadores sólidos de la presente invención. Dicho soporte es denominado de ahora en adelante en el presente documento soporte con contenido de Mg. Los catalizadores provistos de dicho soporte con contenido de Mg son ampliamente conocidos y han sido descritos en numerosas solicitudes, tales como US 4,298,718, US 4,495,338, EP 0 262 935 B1 y EP 0 303 704 B1. Todos los soportes con contenido de Mg

mencionados en estos documentos pueden ser utilizados en la presente invención como soportes.

El anteriormente mencionado compuesto con contenido de Mg es preferiblemente un aducto de $MgHal_2$, en el que Hal es Cl, Br o I, preferiblemente Cl, con un alcohol. El aducto está representado por la fórmula (IV) $MgHal_2 \times qR^{14}OH$, en donde q es un número entre 0.3 y 5 (incluyendo los valores 0.3 y 5), preferiblemente entre 0.5 y 4 (incluyendo los valores 0.5 y 4) y más preferiblemente entre 1 y 3.5 (incluyendo los valores 1 y 3.5), y R^{14} es un grupo de hidrocarburos provisto de 1 a 8 átomos de carbono. El término "grupo de hidrocarburos provisto de 1 a 8 átomos de carbono" se refiere en este documento a un radical de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada provisto de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, o a un radical de hidrocarburo cíclico provisto de 3 a 8 átomos de carbón. El radical de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada es un "alquilo".

Ejemplos ilustrativos del "alquilo" son el metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, s-butilo, t-butilo, 2-metilbutilo, n-pentilo, s-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, trifluormetilo, pentafluoretilo o 2,2,2-trifluoretilo.

Son de mayor preferencia como grupo de hidrocarburos provisto de 1 a 8 átomos de carbono el metilo y el etilo, y el etilo es particularmente preferido. El radical de hidrocarburo cíclico es un "cicloalquilo", un "cicloalqueno" o un "arilo". Un ejemplo ilustrativo del

"cicloalquilo" es una cadena saturada monocíclica tal como el ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo. El "cicloalquenilo" es una cadena de hidrocarburo provista de uno o más enlaces
5 dobles. Ejemplos ilustrativos de cicloalquenilos son el ciclopentenilo, ciclohexenilo, cicloheptenilo y ciclooctenilo. El "arilo" se refiere a un radical de hidrocarburo aromático que incluye el fenilo, naftilo o antracilo.

10

La forma del soporte no está limitada a un tipo en particular, pero es preferible una forma esférica o granular.

15 El proceso de preparación del soporte con contenido de Mg, preferiblemente en la forma esférica, comprende al menos dos pasos. En un primer paso, una fusión del aducto de $MgHal_2$, preferiblemente $MgCl_2$, es preparado mezclando el compuesto de $R^{14}OH$ y el $MgHal_2$ en presencia de un
20 hidrocarburo, por ejemplo un aceite mineral, tal como aceites parafínico, aceites nafténico y aceites aromático, el cual no es mezclable con el aducto de $MgHal_2$ x $qR^{14}OH$. Habitualmente, la mezcla se produce mediante un agitado vigoroso a elevadas temperaturas que
25 rondan la temperatura de fusión de los aductos de $MgHal_2$ x $qROH$ entre $100^{\circ}C$ y $170^{\circ}C$. Posteriormente, la emulsión es enfriada a una temperatura por debajo de $0^{\circ}C$ con lo que se provoca la precipitación de las partículas del aducto, preferiblemente en forma esférica. Métodos de
30 preparación similares están por ejemplo descritos en los documentos US 4,399,054, US 4,469,648, US 6,692,889, EP 1 251 141 A y EP 1 905 783 A.

En los métodos de preparación anteriormente mencionados de la composición para catalizadores sólidos de la presente invención el soporte esférico puede -con anterioridad al tratamiento con el compuesto con contenido de Ti- ser secado y/o desalcoholado tras la solidificación a fin de obtener el contenido molar preferido del anteriormente mencionado alcohol $R^{14}OH$. El contenido molar preferido se encuentra entre 0.3 y 5 moles, más preferiblemente entre 0.5 y 4 moles, y aún más preferiblemente entre 1 y 3.5 moles de alcohol sobre la base de 1 mol del compuesto con contenido de Mg. Los procesos de secado y dealcoholado pueden tener lugar a elevadas temperaturas situadas entre 50 y 130°C y/o presión reducida. El soporte virgen o parcialmente secado y/o dealcoholado puede a continuación ser suspendido en una solución fría del compuesto con contenido de Ti y la suspensión es calentada a una temperatura situada entre 70 y 150°C y mantenida a dicha temperatura durante 0.5 a 3 horas. Este procedimiento puede realizarse una o varias veces. Los compuestos donadores de electrones (A) y (B) son, o bien añadidos a la solución con contenido de Ti conjuntamente en un paso del tratamiento, o añadidos por separado en dos o más pasos del tratamiento. Si los compuestos donadores de electrones (A) y (B) son añadidos por separado, el compuesto donador de electrones (A) es añadido en primer lugar e uno o más pasos del tratamiento y el compuesto donador de electrones (B) es añadido a continuación en uno o más pasos del tratamiento. Posteriormente, el producto obtenido es lavado con un solvente de hidrocarburos para eliminar los subproductos no deseados y el excedente de compuesto con contenido de Ti. Tales métodos de preparación son por ejemplo

divulgados en los documentos EP 395083 A, EP 553805 A, WO 98/44009 y US 6,962,889.

Otros varios métodos de preparación pueden también ser
5 utilizados para producir el catalizador sólido de la presente invención.

En un primer método de preparación del catalizador sólido de la presente invención, el soporte con contenido de Mg
10 es tratado con un compuesto con contenido de Ti una o varias veces y los dos compuestos (A) y (B) de la composición donadora de electrones son, o bien añadidos contemporáneamente o, si el tratamiento con el compuesto con contenido de Ti es realizado en varios pasos,
15 consecutivamente, mientras que el compuesto donador de electrones (A) es añadido antes que el compuesto donador de electrones (B), o viceversa.

En otro método de preparación del catalizador sólido de la presente invención, el soporte con contenido de Mg es
20 molturado junto con los donadores de electrones de los compuestos (A) y (B), es posteriormente tratado con una solución del compuesto con contenido de Ti.

25 En general, los productos obtenidos mediante los dos últimos métodos de preparación son lavados con un solvente de hidrocarburos para eliminar subproductos no deseados.

30 Los hidrocarburos son el pentano, isopentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, etc. y además

el tolueno aromático similar al HC, los exilenos, el etilbenceno y otros bencenos alifáticos sustituidos.

Otro método de preparación del catalizador sólido según
5 la invención comprende el tratamiento del soporte con
contenido de Mg con una solución del compuesto con
contenido de Ti y los compuestos donadores de electrones
(A) y (B) en exceso a temperaturas situadas en el
intervalo de 50 a 150°C. Tras este tratamiento, el
10 producto obtenido es lavado con un solvente de
hidrocarburos hasta que todos los subproductos no
deseados son eliminados.

En otra realización práctica del catalizador sólido de la
15 presente invención, el proceso de preparación comprende
el tratamiento del compuesto con contenido de Mg con un
exceso de una solución del compuesto con contenido de Ti
a elevadas temperaturas, un segundo paso del tratamiento
del soporte con contenido de Mg con una cantidad excesiva
20 de la solución del compuesto con contenido de Ti y del
compuesto donador de electrones (A), y un tercer paso del
tratamiento del soporte con contenido de Mg con una
cantidad excesiva de la solución del compuesto con
contenido de Ti y del compuesto donador de electrones
25 (B). Todos los tratamientos se llevan a cabo a elevadas
temperaturas en el intervalo situado entre 50 y 150°C.
Tras los anteriores pasos del tratamiento el producto es
lavado con un solvente de hidrocarburos hasta que todos
los subproductos no deseados son eliminados.

30

En todavía otra realización práctica de la invención, el
proceso de preparación comprende la molturación

simultánea del compuesto con contenido de Mg con los compuestos de la composición donadora de electrones de la presente invención y un tratamiento posterior de la mezcla con una solución del compuesto con contenido de

5 Ti. La molturación debe durar hasta que el compuesto con contenido de Mg es transformado en la forma activa descrita en el documento EP 0 395 083. La composición activada es tratada con un exceso del compuesto con contenido de Ti una o varias veces a elevadas

10 temperaturas, como por ejemplo de 50 a 150°C. Finalmente, la composición para catalizadores obtenida es lavada con un solvente de hidrocarburos inerte para eliminar subproductos no deseados.

15 En otra realización práctica, el catalizador sólido obtenido mediante cualquiera los métodos de preparación descritos anteriormente puede ser además activado con un hidrocarburo con contenido de Cl, tal como el clorobenceno, clorometano, diclorometano y 1,2-

20 dicloroetano durante un periodo de 1 a 10 horas, y es posteriormente lavado con un solvente de hidrocarburos inerte.

En el recientemente publicado documento WO 08/037630 se

25 divulga otro procedimiento de preparación para un catalizador como el anteriormente descrito que utiliza compuestos con contenido de Mg como material precursor para la preparación del soporte. El soporte obtenido con contenido de Mg es posteriormente reaccionado con el

30 compuesto con contenido de Ti y el donador interno para generar los componentes para catalizadores para la polimerización de α -olefinas. También se describen

procedimientos de preparación similares en los documentos
US 5,034,361 A, US 5,082,907 A, US 5,106,806 A, US
5,247,032 A y EP 0 926 165 A. Estos métodos de
preparación pueden también ser utilizados para la
5 preparación del catalizador de la presente invención.

En todavía otro método de preparación, los componentes
para catalizadores sólidos según esta invención pueden
ser preparados con referencia al método de preparación de
10 los componentes para catalizadores sólidos con base de
titanio publicado en el documento CN 85100997. Según este
método, los compuestos con contenido de Mg son disueltos
en el sistema de solventes formado por un compuesto epoxi
orgánico, un compuesto organofosforoso y un diluyente
15 inerte, formando de este modo una solución uniforme que
es a continuación mezclada con el compuesto con contenido
de Ti. A continuación, la sustancia sólida deseada es
precipitada en presencia del agente precipitante
adicional (por ejemplo, anhídrido orgánico, ácido
20 orgánico, éter y cetona). Los componentes para
catalizadores sólidos obtenidos son a continuación
procesados mediante $TiCl_4$ y un diluyente inerte.

Todavía otra realización práctica de la presente
25 invención es el uso de la composición para catalizadores
sólidos de la presente invención para la polimerización
de monómeros de α -olefinas. Los monómeros de α -olefinas
polimerizados en presencia de la composición para
catalizadores sólidos de la presente invención son
30 preferiblemente compuestos representados por la fórmula
 $(V)H_2C=CHR^{15}$, en donde R^{15} es hidrógeno o un grupo de
hidrocarburos provisto provistode 1 a 6 átomos de

carbono. Ejemplos preferidos del radical R¹⁵ incluyen el metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, n-pentilo y n-hexilo. En otras palabras, los compuestos preferidos de α -olefinas utilizados en la presente invención para la polimerización incluyen el etileno, propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización práctica preferida de la presente invención, la composición para catalizadores sólidos es utilizada para la polimerización del propileno y la copolimerización del propileno y el etileno. En otras palabras, uno o más monómeros de α -olefinas pueden ser utilizados para la polimerización. La composición para catalizadores de la presente invención no es únicamente, aunque sí particularmente, adecuada para la producción de una poliolefina, tal como el polipropileno, con una distribución del peso molecular más amplia, mayor isotacticidad y mayor actividad en comparación con composiciones catalíticas ya conocidas en el estado de la técnica.

De especial interés son los polímeros con una MWD superior a 4, una fracción soluble de xileno por debajo del 5% y una actividad superior o igual a 20 kg_{PP}/g_{cat}.

Otra realización práctica de la presente invención se refiere al proceso para la producción de un polímero que comprende los siguientes pasos:

- a) proporcionar una composición para catalizadores sólidos de acuerdo con la invención,
- b) reaccionar dicha composición para catalizadores con al menos un compuesto de organoaluminio con la

fórmula (VI) $\text{AlR}^{16}_n\text{X}_{3-n}$, en la que R es H o un grupo C_{1-20} -alquilo, X es halógeno y $1 < n \leq 3$,

c) añadir uno o más compuestos de monómeros de α -olefinas, y

5 d) polimerizar el monómero de α -olefina con lo que se obtiene una poliolefina.

Desde el punto de vista del aumento de la estereoespecificidad de la composición para catalizadores, la presente invención todavía proporciona otra realización práctica, en la que el paso b) del mencionado proceso para la producción de un polímero deber llevarse a cabo en presencia de un compuesto donador externo.

15

Los compuestos de monómeros de α -olefinas utilizados en los procesos anteriormente mencionados para la producción de un polímero son los mismos que los indicados previamente. En el proceso para la producción de un polímero según la invención la composición para catalizadores de la presente invención es reaccionada con un compuesto de organoaluminio con la fórmula (VI) $\text{AlR}^{16}_n\text{X}_{3-n}$ con objeto de activar la composición para catalizadores sólidos de la presente invención para la polimerización de olefinas. X es un halógeno, tal como el Cl, Br y I, preferiblemente Cl y Br, preferiblemente Cl y Br, más preferiblemente Cl. R^{16} es un alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. Son ejemplos de un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono el metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, s-butilo, t-butilo, 2-metilbutilo, n-pentilo, s-pentilo y n-hexilo, siendo el etilo e isobutilo preferidos.

30

Son ejemplos del compuesto de organoaluminio de fórmula $\text{AlR}^{16}_n\text{X}_{3-n}$ los compuestos de trialquil aluminio, tales como el trietil de aluminio, tributilaluminio y triisobutil de aluminio, haluro de alquil aluminio, tal como el cloruro de dietil aluminio o hidruro del alquil aluminio, en donde se prefiere el trietil de aluminio. En otra realización práctica de la presente invención el compuesto de organoaluminio es seleccionado del grupo de alquilalumoxanos, tales como los metil- o etilalumoxanos.

10

Si un compuesto de monómeros de α -olefinas asimétrico es polimerizado mediante una composición para catalizadores sólidos según la invención, es deseable producir un polímero con una alta isotacticidad o índice isotáctico.

15

Con objeto de obtener un polímero con alta isotacticidad, es preferible añadir un donador de electrones externo a la composición para catalizadores antes de la polimerización. El uso de dicho donador de electrones externo normalmente aumenta la isotacticidad del polímero en comparación con una polimerización realizada sin el donador de electrones externo.

20

Como compuesto donador de electrones externo, puede utilizarse un compuesto con contenido de sílice o un compuesto sin contenido de sílice.

25

Los compuestos con contenido de sílice adecuados para la presente invención son compuestos representados por la fórmula general (VII) $\text{R}^{17}_a\text{R}^{18}_b\text{Si}(\text{OR}^{19})_c$, en donde R^{17} y R^{18} son grupos de hidrocarburos con 1 a 18 átomos de carbono, tales como los grupos de alquilos con 1 a 18 átomos de carbono, en donde uno o más átomos de carbono pueden ser

30

intercambiados por heteroátomos, tales como N, O o S, grupos alquénulos con 1 a 18 átomos de carbono, grupos alquilidino con 1 a 18 átomos de carbono, o grupos aromáticos con 1 a 18 átomos de carbono. El término

5 "grupo de hidrocarburos con 1 a 18 átomos de carbono" se refiere en este documento a un radical de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada con 1 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, o a un radical de hidrocarburo cíclico con 3 a 8 átomos de

10 carbón. El radical de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada es un "alquilo".

Ejemplos ilustrativos de "alquilo" son el metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, s-butilo,

15 t-butilo, 2-metilbutilo, n-pentilo, s-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, trifluormetilo, pentafluoretilo o el 2,2,2-trifluoretilo. Son de mayor preferencia como grupo de hidrocarburos con 1 a 8 átomos de carbono el metilo y el etilo, y el metilo es

20 particularmente preferido. El radical de hidrocarburo cíclico es un "cicloalquilo", un "cicloalquénulo" o un "arilo". Un ejemplo ilustrativo del "cicloalquilo" es una cadena saturada monocíclica tal como el ciclopropilo, ciclopentilo, cicloexilo, cicloeptilo o ciclooctilo. El

25 "cicloalquénulo" es una cadena de hidrocarburos provista de uno o más enlaces dobles. Ejemplos ilustrativos de cicloalquénulos son el ciclopentenilo, ciclohexenilo, cicloheptenilo y el ciclooctenilo. El "arilo" se refiere a un radical de hidrocarburos aromático incluyendo el

30 fenilo, naftilo o antracilo.

R¹⁹ representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, en donde los átomos de carbono pueden ser intercambiados por heteroátomos, tales como N, O o S. El término alquilo posee el mismo significado que el
5 definido anteriormente; son grupos preferidos de R¹⁹ los grupos alquilos, tales como el metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo y el iso-butilo, siendo el metilo especialmente preferido. a and b son independientemente
10 números enteros entre 0 y 2 (incluyendo el 0 y el 2), el número preferido es el 1. c es un número entero entre 1 y 3 (incluyendo el 1 y el 3), en donde el número preferido es el 2.

Ejemplos preferidos de los anteriormente mencionados
15 compuestos con contenido de sílice son el ciclohexil metil dimetoxi silano, diisopropil dimetoxi silano, dibutil dimetoxi silano, diisobutil dimetoxi silano, difenil dimetoxi silano, metil ter-butil dimetoxi silano, diciclopentil dimetoxi silano, isobutil isopropil
20 dimetoxi silano, secbutil isopropil dimetoxi silano, 2-(etil)piridil-2-ter-butil dimetoxi silano, 1,1,1-fluoruro-2-propil-2-(etil)piridil-2-ter-butil dimetoxi silano y 1,1,1-fluoruro-2-propil-metil dimetoxi silano. Además, los compuestos preferiblemente escogidos con
25 contenido de sílice son compuestos en los que R¹⁷ es un grupo alquilo ramificado (a=1, b=0 c=3), que pueden contener heteroátomos, y R¹⁹ es metilo. Ejemplos de tales compuestos con contenido de sílice incluyen el ciclohexil trimetoxi silano, ter-butil trimetoxi silano y el ter-
30 hexil trimetoxi silano.

Tal como se ha indicado anteriormente, los compuestos sin contenido de sílice pueden también ser utilizados en la presente invención. Ejemplos de dichos compuestos sin contenido de sílice son los 1,3-diéteres, tales como el 5 9,9-bis(metoximetil)fluor, ésteres, tales como el 4-etoxibenzoato, cetonas, aminas y compuestos heterocíclicos, tales como el 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

10 Tal como se ha descrito anteriormente, el uso de donadores de electrones externos durante la (co)polimerización de α -olefinas, en concreto el propileno, produce polímeros con una alta isotacticidad y baja solubilidad del xileno (expresada en una cantidad 15 XS) respectivamente. La cantidad de donador de electrones externo añadido al sistema de polimerización es habitualmente expresada como la relación molar entre el compuesto de organoaluminio y el donador de electrones externo añadido. Para controlar el valor XS dentro de un 20 margen deseado, el donador externo es habitualmente añadido en un rango molar de 0.1 a 400, más preferiblemente de 1 a 350 con la mayor preferencia entre 5 y 300, sobre la base de un compuesto de organoaluminio de 1 mol.

25

En el proceso de producción de la presente invención, la polimerización puede tener lugar en una fase de suspensión, en donde bien un solvente de hidrocarburos inerte, normalmente heptano, o - en la fase en bloque - 30 un monómero líquido, como el propileno, es utilizado como medio de reacción. De modo alternativo, puede ser utilizado el así llamado proceso de la fase de gases, en

donde el monómero es polimerizado en reactores de lecho fluidizados o agitados o en una configuración de circulación en reactor.

- 5 Aunque cada uno de los procesos de producción de polímeros anteriormente mencionados es único, las condiciones de los procesos son muy similares. La temperatura durante la polimerización se encuentra habitualmente entre 40t 95 °C y la presión es mantenida
- 10 habitualmente entre $5 \cdot 10^5$ - $10 \cdot 10^6$ Pa (5 a 100 bares), y en la polimerización de la fase de gases preferiblemente entre $1 \cdot 10^5$ - $50 \cdot 10^5$ Pa (1 y 50 bares), y para la polimerización en bloque en suspensión entre $1 \cdot 10^5$ - $60 \cdot 10^5$ Pa (1 y 60 bares). Además del compuesto de
- 15 monómeros de α -olefinas, se puede alimentar el reactor con hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero.

Métodos de aplicación en detalle

20

Método de ensayo:

1. Medición mediante resonancia magnética nuclear:
- Aproximadamente 5 g de polímero que ha sido secado a
- 25 130 °C al vacío durante 2 horas fue introducido en un tubo de vidrio y el tubo fue a continuación introducido en un baño de agua a 40 °C durante 30 minutos. El tubo fue a continuación introducido en una cámara de muestras del instrumento NMR (OXFORD
- 30 MARAN Ultra). El valor XS pudo ser obtenido a través de un curva estándar.

2. Análisis de los componentes del catalizador:

Se ha aplicado espectrofotometría para determinar el contenido de Ti y se ha llevado a cabo una cromatografía de gases para determinar el contenido de ésteres.

5

3. Procedimientos de evaluación general para la polimerización en bloque de etileno (monómero en fase líquida):

Se ha limpiado un polimerizador de alta presión de acero inoxidable de 5 L limpiado y en él el aire ha sido sustituido por gas de propileno. El polimerizador de alta presión de acero inoxidable fue equipado con un agitador, un manómetro de presión, un termómetro, un sistema alimentador del catalizador, un sistema alimentador de monómero y una camisa termostática. Se añadió al polimerizador de 10 a 15 mg de componentes para catalizadores sólidos, 2.5 mmol de trietil de aluminio, 0.1 mmol de ciclohexilmetil dimetoxi silano, 0.04 mol de H₂ y 2.3 L de propileno en fase líquida. La mezcla fue calentada hasta 70°C en 10 minutos y fue reactada durante 2 horas a 70°C. Cuando la reacción fue completada los monómeros no reactados fueron extraídos y se obtuvieron polvos de polipropileno poliméricos.

10

15

20

25

4. La distribución del peso molecular de los polímeros fue determinada mediante cromatografía de permeación en gel.

30

5. Para la determinación del índice de fusión fueron mezclados 3.5 g de polvos de polipropileno con un antioxidante, un estabilizador del proceso tal como un compuesto de fosfato y un depurador de cloro tal como el estearato cálcico y la temperatura fue fijada en 230 °C. Con anterioridad a la medición, la mezcla fue mantenida a dicha temperatura durante más de 15 minutos. Los polvos de polipropileno fueron a continuación introducidos en el FLUJO DE FUSIÓN MODULAR. El tiempo de dilatación de la muestra de polipropileno fundido fue registrado y la muestra fue medida. A continuación, se calculó el índice de fusión (g/10 min.) a partir de los valores obtenidos.

15

Ejemplos

Los ejemplos 1 a 7 se refieren a la preparación de componentes para catalizadores sólidos.

Ejemplo 1

En un reactor, completamente cargado con N₂, se añadieron 250 ml TiCl₄ de gran pureza que a su vez fueron enfriados hasta -20 °C. A continuación, se añadieron gradualmente 10.0 g de soporte esférico de MgCl₂·2.6CH₃CH₂OH. La temperatura fue elevada manteniendo una cierta velocidad y se añadieron a 40°C 2.0 g de 9,10-dihidroantraceno-9,10- α -dietil butanodioato y 0.8 ml de ftalato de diisobutil. La mezcla fue calentada a 100°C con una velocidad constante de aumento de temperatura y mantenida a dicha temperatura durante 1.5 horas. A continuación, la

mezcla se dejó reposar durante 5 minutos y el filtrado fue retirado. A continuación, se añadieron 120 ml de TiCl_4 y la mezcla fue calentada hasta 125°C y mantenida a dicha temperatura durante media hora. Tras la sedimentación y filtración se añadieron 60 ml de hexano y el catalizador esférico así obtenido fue lavado en el punto de ebullición del hexano. Tras este procedimiento se pudieron obtener 7 g de componente para catalizador esférico.

10

Ejemplo 2

Se aplicó el mismo método de preparación del Ejemplo 1 con la excepción de que se añadió 2.5 g de 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -dietil butanodioato y 1.0 ml de ftalato de diisobutilo. Se obtuvieron 7.2 g de componentes para catalizador esféricos.

15

Ejemplo 3

Se aplicó el mismo método de preparación del Ejemplo 1 con la excepción de que se añadieron 2.2 g de 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -dietil butanodioato y 1.2 ml de ftalato de diisobutilo. Se obtuvieron 7 g de componente para catalizador esférico.

20

Ejemplo 4

Se aplicó el mismo método de preparación del Ejemplo 1 con la excepción de que se añadieron 2.7 g de 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -dietil butanodioato y 1.3 ml de ftalato de diisobutilo. Se obtuvieron 7.1 g de componente para catalizador esférico.

25
30

Ejemplo 5

Se aplicó el mismo método de preparación del Ejemplo 1 con la excepción de que se añadieron 3.2 g de 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -dietil butanodioato y 1.8 ml de ftalato de diisobutilo. Se obtuvieron 7.3 g de componente para catalizador esférico.

Ejemplo 6

Se aplicó el mismo método de preparación del Ejemplo 1 con la excepción de que se añadieron 3.7 g de 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -dietil butanodioato y 2.0 ml de ftalato de diisobutilo. Se obtuvieron 7.4 g de componente para catalizador esférico.

15 Ejemplos comparativos 1 a 5

Se aplicaron los mismos métodos de preparación de los anteriores Ejemplos 1 a 7 con la excepción de que el compuesto multi-éster añadido fue sustituido por un único carboxilato múltiple o succinato.

20

Ejemplo comparativo 1

Se aplicó el mismo método de preparación que en el Ejemplo 1 con la excepción de que en lugar de los dos compuestos donadores de electrones se añadieron únicamente 1.5 ml de ftalato de diisobutilo. Se obtuvieron 7 g de componente para catalizador esférico.

Ejemplo comparativo 2

Se aplicó el mismo método de preparación que en el Ejemplo 1 con la excepción de que en lugar de los dos compuestos donadores de electrones se añadieron únicamente 1.8 ml de ftalato de diisobutilo. Se

obtuvieron 7.2 g de componentes para catalizador esférico.

Ejemplo comparativo 3

- 5 Se aplicó el mismo método de preparación que en el Ejemplo 1 con la excepción de que en lugar de los dos compuestos donadores de electrones se añadieron únicamente 2,1 ml de ftalato de diisobutilo. Se obtuvieron 7.3 g de componentes para catalizador
- 10 esférico.

Ejemplo comparativo 4

- Se aplicó el mismo método de preparación que en el Ejemplo 1 con la excepción de que en lugar de los dos
- 15 compuestos donadores de electrones se añadieron únicamente 2.7g de 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -dietil butanodioato. Se obtuvieron 7.2 g de componentes para catalizador esférico.

20 Ejemplo comparativo 5

- Se aplicó el mismo método de preparación que en el Ejemplo 1 con la excepción de que en lugar de los dos compuestos donadores de electrones se añadieron únicamente 3.2g de 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -dietil
- 25 butanodioato. Se obtuvieron 7.3 g de componentes para catalizador esférico.

- La polimerización del propileno se llevó a cabo con los componentes de los Ejemplos 1 a 7 y con los ejemplos
- 30 Comparativos 1 a 5 de acuerdo con el proceso anteriormente descrito para el experimento de polimerización en bloque de propileno (el monómero

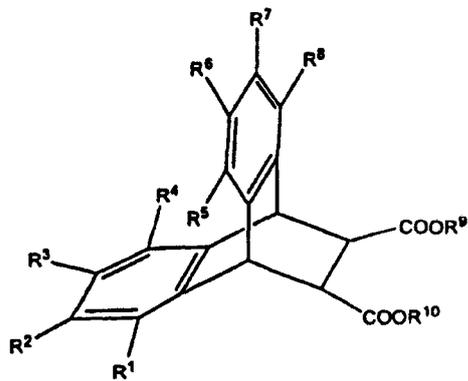
líquido). El contenido de titanio, el contenido de éster y los resultados de la polimerización de todos los componentes para catalizadores de los Ejemplos 1 a 7 y los ejemplos Comparativos 1 a 5 están enumerados en la Tabla 5 1.

	Ti	Éster A	Éster B	Rela- ción	Acti- vidad	MI	Parte Solu- ble del Xileno	Mw	Mn	Mw/Mn
	Peso%	Peso%	Peso%	A/B	KgPP/ gCat	g/ 10min	[%]	X10-4	X10-4	
Ejemplo 1	3,49	1,11	3,14	0,35	16,91	9,84	2,34	12,95	3,12	4,15
Ejemplo 2	2,74	1,48	3,37	0,44	27,73	9,59	2,06	11,74	2,81	4,18
Ejemplo 3	2,36	4,75	6,85	0,69	26,72	9,83	2,26	17,50	3,36	5,21
Ejemplo 4	2,53	4,44	7,53	0,59	27,30	9,36	2,25	9,02	1,95	4,63
Ejemplo 5	2,28	5,12	8,29	0,62	24,41	9,24	2,35	12,08	1,72	7,02
Ejemplo 6	2,51	5,96	10,40	0,57	20,08	8,76	2,11	6,49	1,34	4,84
Ejemplo Compara- tivo 1	2,87	-	11,51		35,48	9,72	2,28	7,87	2,23	3,53
Ejemplo Compara- tivo 2	3,28	-	12,07		36,57	9,36	2,46	6,64	2,10	3,16
Ejemplo Compara- tivo 3	2,97	-	12,39		35,48	9,84	1,81	7,09	2,17	3,27
Ejemplo Compara- tivo 4	2,71	5,06	-		14,56	10,90	4,73	8,65	1,93	4,48
Ejemplo Compara- tivo 5	2,82	7,89	-		18,35	10,60	4,60	8,90	2,12	4,20

Reivindicaciones

1. Composición donadora de electrones que comprende

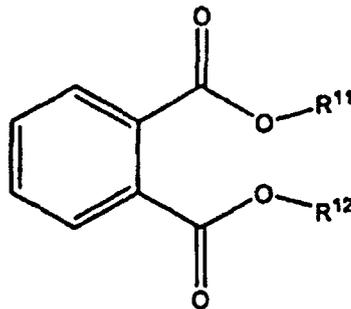
5 (A) al menos un compuesto representado por la siguiente fórmula (I):



formula (I)

y

(B) al menos un compuesto representado por la fórmula (II):



formula (II)

en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ tienen los mismos
 30 o diferentes significados seleccionados del hidrógeno, halógeno, C₁₋₂₀alquilo lineal o ramificado, C₆₋₂₀-arilo, C₇₋₂₀aralquilo, ciclilo de 4

a 7 miembros; R^9 y R^{10} pueden tener los mismos o diferentes significados seleccionados del C_{1-20} -alquilo lineal o ramificado, C_{6-20} -arilo, C_{7-20} -aralquilo, ciclilo de 4 a 7 miembros; y R^{11} y R^{12} pueden tener los mismos o diferentes significados seleccionados del C_{1-10} alquilo, ciclilo de 4 a 7 miembros, C_{6-20} -alquilo y el C_{7-20} -aralquilo.

2. Composición donadora de electrones según la reivindicación 1, en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 tienen los mismos o diferentes significados seleccionados del hidrógeno, halógeno y C_{1-6} -alquilo lineal o ramificado.

3. Composición donadora de electrones según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que R^9 y R^{10} pueden tener los mismos o diferentes significados seleccionados del C_{1-6} -alquilo lineal o ramificado, C_{6-10} -arilo y ciclilo de 4 a 7 miembros.

4. Composición donadora de electrones según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R^{11} y R^{12} pueden tener los mismos o diferentes significados seleccionados del C_{1-6} -alquilo y el ciclilo de 4 a 7 miembros.

5. Composición donadora de electrones según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la relación de peso% (A)/(B) se encuentra en el intervalo de 1:10 a 2:1.

6. Composición donadora de electrones según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el compuesto (A) es seleccionado de entre

- 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -metil butanodioato,
 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -dietil butanodioato,
 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -ácido butanodioico éster
 de dipropilo,
 5 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -diisopropilo succinato,
 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,α -ácido butanodioico éster
 de dibutilo,
 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -ácido butanodioico éster
 de diisobutilo
 10 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -ácido butanodioico éster
 de dicitlopentilo,
 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -ácido butanodioico éster
 de dicitlohexilo y
 9,10-dihidroantraceno-9,10- α,β -ácido butanodioico éster
 15 de dibencilo.

7. Composición donadora de electrones según cualquiera de
 las reivindicaciones 1 a 6, en la que el compuesto (B) es
 seleccionado del

- 20 ftalato de dimetilo,
 ftalato de dietilo,
 ftalato de dipropilo,
 ftalato de diisopropilo
 ftalato de dibutilo,
 25 ftalato de diisobutilo,
 ftalato de dicitlopentilo
 ftalato de diisooctilo,
 ftalato de dioctilo y
 ftalato de dicitlohexilo.

30

8. Composición para catalizadores sólidos que comprende la composición donadora de electrones de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 5 9. Composición para catalizadores sólidos según la reivindicación 8 que además comprende un compuesto con contenido de Mg y un compuesto con contenido de Ti.
- 10 10. Composición para catalizadores sólidos según la reivindicación 9, en la que el compuesto con contenido de Mg comprende $MgHal_2$, en donde Hal es F, Cl, Br o I.
- 15 11. Composición para catalizadores sólidos según la reivindicación 9 ó 10, en la que el compuesto con contenido de Ti está representado por la fórmula general (III) $Ti(OR^{13})_{m-x}Y_x$, en la que R^{13} es un C_{1-10} -alquilo lineal o ramificado, Y es Cl, Br o I, m es 3 ó 4 y x es 1, 2, 3 ó 4.
- 20 12. Composición para catalizadores sólidos según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que la relación de peso% de compuesto con contenido de Mg en la composición para catalizadores sólidos se encuentra en el intervalo de 0,1 a 50.
- 25 13. Utilización de la composición para catalizadores sólidos según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12 para la polimerización de una α -olefina.
- 30 14. Utilización según la reivindicación 13 en la que la α -olefina comprende al menos un compuesto representado por la fórmula (V) $H_2C=CHR^{15}$, en donde R^{15} es hidrógeno o

un grupo de hidrocarburos provisto de 1 a 6 átomos de carbono.

15. Proceso para la producción de un polímero compuesto
5 de los siguientes pasos:

- a) proporcionar una composición para catalizadores sólidos según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12,
- 10 b) reaccionar dicha composición para catalizadores con al menos un compuesto de organoaluminio que posea la fórmula general (IV) $\text{AlR}^{16}_n\text{X}_{3-n}$, en la que R es H o un grupo C_{1-20} -alquilo, X es halógeno y $1 < n \leq 3$,
- 15 c) añadir uno o más compuestos de monómeros de α -olefinas, y
- d) polimerizar el monómero de α -olefinas con lo que se obtiene una poliolefina.

20 16. Proceso según la reivindicación 15, en el que la α -olefina comprende al menos un compuesto representado por la fórmula $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^{15}$, en donde R^{15} es hidrógeno o un grupo de hidrocarburos provisto de 1 a 6 átomos de carbono.

25 17. Proceso según la reivindicación 15 ó 16, en el que el paso (b) es llevado a cabo en presencia de un compuesto donador externo.

30