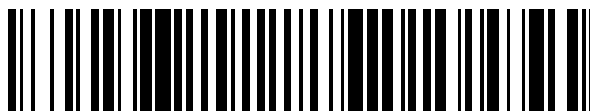


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 079**

51 Int. Cl.:

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2008 E 08748499 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2159232**

54 Título: **Catalizador de polimerización de olefinas y método de preparación uso del mismo**

30 Prioridad:

13.06.2007 CN 200710118854

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.04.2013

73 Titular/es:

**PETROCHINA COMPANY LIMITED (100.0%)
ZHOUJI MANSION NO. 16 ANDE ROAD
DONGCHENG DISTRICT
BEIJING 100011, CN**

72 Inventor/es:

**YI, JIANJUN;
CUI, CHUNMING;
LI, HUASHU;
YIN, BAOZUO;
ZHANG, JIANYING;
LANG, XIAOMEI y
WU, LINMEI**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 400 079 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

Catalizador de polimerización de olefinas y método de preparación y uso del mismo.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un catalizador de polimerización de olefinas, método de preparación y uso del mismo para catalizar la polimerización de olefinas.

Antecedentes de la invención

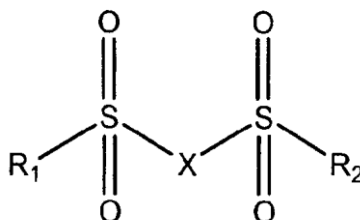
10 El desarrollo de resina de poliolefina de alto rendimiento depende de la mejora en aumento del catalizador de polimerización de olefinas. Los documentos USP 4.298.718 y USP 4.495.338 se refieren al uso de haluro de magnesio activo como soporte de catalizador de Ziegler-Natta por primera vez, en el que el catalizador formado mediante reacción del soporte y tetracloruro de titanio muestra alta actividad en polimerización de propileno, pero tiene una mala estereoselectiva. Posteriormente, los investigadores se están esforzando en mejorar el rendimiento del catalizador. El documento GB 2.111.066 describe un polipropileno de alta isotacticidad que puede obtenerse añadiendo un donador de electrones (compuesto de alcoxi-silicio) en un catalizador de titanio sólido durante la polimerización de olefinas, que se forma poniendo en contacto una solución hidrocarbonada líquida del compuesto de magnesio con el compuesto de titanio en estado líquido y mientras tanto añadiendo otro donador de electrones (por ejemplo, ftalato). El documento EP 0361.494 describe un catalizador sólido que comprende haluro de magnesio activo, compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-haluro soportado sobre él y diéter o poliéter orgánico, tal como el catalizador obtenido usando un 1,3-diéter como compuesto donador de electrones. En la polimerización, dicho sistema catalizador puede obtener polipropileno de alta isotacticidad sin añadir un donador de electrones externo y que tiene una actividad más alta. El documento CN1.143.651A mejora adicionalmente el donador de electrones interno y/o donador de electrones externo de dichos catalizadores, en los que átomos de carbono en la posición 2 de 1,3-diéter se usan para formar una estructura monocíclica o policíclica especial con grupos orgánicos que contienen dos o tres enlaces insaturados, concretamente, polien-1,3-diéter cíclico. La actividad y estereoselectiva de dichos catalizadores han mejorado. El documento CN1.306.544 describe que el succinato se usa como donador de electrones interno para preparar un catalizador, que muestra mayor actividad y estereoselectiva durante la catálisis de la polimerización de propileno y produce polipropileno con una distribución de peso molecular (DPM) más amplia.

15 Tal como se ha indicado en los anteriores sistemas de polimerización catalítica representativos, el donador de electrones tiene diversos efectos sobre la actividad y estereoselectiva del catalizador, y el rendimiento del polímero, y tiene un papel crucial para la tacticidad de polipropileno. Por lo tanto, el desarrollo del catalizador de poliolefinas es optimizar los donadores de electrones existentes y desarrollar nuevos donadores de electrones. La mayoría de los donadores de electrones descritos actualmente son compuestos que contienen P, N y O, tales como éter carboxílico, éter, organofósforo, amina, compuesto de silicio, etc., que pertenece a varias categorías principales de monoésteres, diésteres (incluyendo succinatos, ésteres de alcohol) y diéteres, etc. Se ha descubierto durante la investigación que el compuesto que contiene sulfonilo usado como donador de electrones tiene rendimientos reactivos especiales con un compuesto de titanio y un compuesto de magnesio, y el catalizador resultante muestra actividad y estereoselectiva más elevadas durante la catálisis de polimerización de olefinas.

20 El documento WO 01/51526 describe catalizadores para la polimerización de olefinas que pueden comprender un donador de electrones interno que es una sulfona tal como bis(fenilsulfonil)metano, bis(fenilsulfonil)etileno o N,N-bis(p-tolilsulfonilmetil)etilamina, un portador tal como cloruro de magnesio y posiblemente sílice y un componente de titanio. Sin embargo, estos no se describen en combinación conjuntamente.

Resumen de la invención

25 El objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador sólido para su uso en la polimerización de olefinas, que comprende (1) un haluro de magnesio activo, (2) un compuesto de titanio que contiene al menos un enlace Ti-haluro soportado sobre él, y (3) un donador de electrones seleccionado entre el grupo constituido por uno o más compuestos que contienen sulfonilo que tienen la siguiente fórmula.



Fórmula (I)

- 5 En la que X se selecciona entre el grupo constituido por los elementos del Grupo 14 (disustituido), el Grupo 15 (monosustituido), o el Grupo 16, en el que los sustituyentes son grupos monocíclicos, multicíclicos o cíclicos que contienen un heteroátomo, o grupos lineales alifáticos; R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes, seleccionados entre el grupo constituido por átomo de hidrógeno, halógeno, alquilo (sustituido), cicloalquilo, arilo, aralquilo o alquilarilo, o un anillo que contiene heteroátomos. Un método para preparar dicho catalizador comprende hacer reaccionar haluro de magnesio (1), o un precursor del mismo con un compuesto de titanio (2) y un compuesto donador de electrones (3), en el que el compuesto donador de electrones (3) se añade antes o durante la reacción de haluro de magnesio con un compuesto de titanio o compuesto halogenado, y puede añadirse varias veces.
- 10 En particular, dicho catalizador contiene compuestos que contienen sulfonilo de fórmula (I), en la que X puede seleccionarse entre el grupo constituido por C(R_3)(R_4), Si(R_3)(R_4), Sn(R_3)(R_4), Pb(R_3)(R_4), N(R_5), P(R_6), As(R_6), O, S, Se o Te, en el que R_3 y R_4 pueden ser iguales o diferentes, R_3 , R_4 , R_5 y R_6 pueden seleccionarse entre el grupo constituido por átomo de hidrógeno, halógeno, alquilo (sustituido), cicloalquilo, arilo, aralquilo o alquilarilo, alquilalqueno, alquenalquilo, alquilalquino, anillo que contiene heteroátomos o acilo, respectivamente; R_3 y R_4 también pueden constituir cicloalquilo o cicloalqueno con C.

15 Los compuestos que contienen sulfonilo preferentemente son disulfonilalcano, disulfonilalqueno, disulfonilhidrocarburo cíclico, disulfonilsilano, disulfonilciclosilano, disulfonildihidroxiestaño, disulfonildihidroxiestaño y derivados de los mismos que contienen heteroátomos; disulfoniliminas, disulfonilfosfinidenos, disulfonilo arsenioso y derivados de los mismos que contienen heteroátomos; anhídrido de sulfoácido (sustituido), y derivados sulfo o seleno del mismo. Los ejemplos de los compuestos que contienen sulfonilo son los siguientes.

20 Cuando X, en la fórmula (I) del compuesto que contiene sulfonilo, es CR_3R_4 , tanto R_1 como R_2 son CF_3 , los compuestos que contienen sulfonilo de la presente invención son preferentemente:

- di(trifluorometilsulfonil)metano;
- [di(trifluorometilsulfonil)metil]benceno;
- 25 1,1-di(trifluorometilsulfonil)-etano;
- [cloro-(trifluorometilsulfonil)-metilsulfonil]-trifluoro-metano;
- [bromo-(trifluorometilsulfonil)-metilsulfonil]-trifluoro-metano;
- dicloro-di-trifluorometilsulfonil-metano;
- dibromo-di-trifluorometilsulfonil-metano;
- 30 cloro-bromo-di-trifluorometilsulfonil-metano;
- 2-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-1H-azol;
- 4-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)vinil]-morfolina;
- 2-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-1H-indol;
- trifluoro-[metoxil-(trifluorometilsulfonil)-metilsulfonil]-metano;
- 35 1-cloro-1,1-di(trifluorometilsulfonil)-etano;
- 1-bromo-1,1-di(trifluorometilsulfonil)-etano;
- 4,4-di-(trifluorometilsulfonil)-1-buteno;
- 3,3-di-(trifluorometilsulfonil)-1-propanol;
- 3,1-di-(trifluorometilsulfonil)-pentano;
- 40 4-bromo-4,4-di-(trifluorometilsulfonil)-1-buteno;
- 3-bromo-5-cloro-1,1-di-(trifluorometilsulfonil)-pentano;
- 3-bromo-1,1-di-(trifluorometilsulfonil)-nonano;
- [2,2-di-(trifluorometilsulfonil)]-etil-benceno;
- ácido 3-bromo-5,5-di-(trifluorometilsulfonil)-pentanoico;

- 4,1-di-(trifluorometilsulfonil)-propileno;
- 5,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinilamina;
- [2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-dimetil-amina;
- [3,3-di-(trifluorometilsulfonil)-alil]-benceno;
- 5 1-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-naftaleno;
- 4-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-2-etoxi-fenol;
- 1-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-4-nitro-benceno;
- (2,2-di-trifluorometilsulfonil)-vinil-benceno;
- 7,7-di-(trifluorometilsulfonil)-bicíclico[4,1,0]-heptano;
- 10 1-[di-(trifluorometilsulfonil)-metil]-4-metil-benceno;
- di-(trifluorometilsulfonil)-ceteno;
- 1-[di-(trifluorometilsulfonil)-metilen]-pirimidina;
- [di-(trifluorometilsulfonil)-metilen]-trifenil- λ^5 -fósforo;
- 1-[di-(trifluorometilsulfonil)-metil]-4-fluoro-benceno;
- 15 difluoro-di-trifluorometilsulfonil-metano;
- éster etílico del ácido 6,2-di-trifluorometilsulfonil-ciclopropanocarboxílico;
- trifluoro-(fluoro-trifluorometilsulfonil-sulfonilmetil)-metano;
- 1-(di-trifluorometilsulfonil-metil)-2,3,4,5, 6-pentafluorofenilo;
- {4-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-fenil}-dietil-amina;
- 20 {4-[4,4-di-(trifluorometilsulfonil)-butil-1,3-dietil]-fenil}-dimetil-amina;
- ácido 2-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-etil]-malónico;
- butirato de 2-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-etil]-3-oxo-etilo;
- malonato de 2-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-etil]-2-bromo-dietilo;
- 1,1,3,3-tetra-(trifluorometilsulfonil)-propano;
- 25 1,1,2,2-tetra-(trifluorometilsulfonil)-etano;
- trifluoro-[metoxil-(trifluorometilsulfonil)-mesil]-metano;
- [di-(trifluorometilsulfonil)-mesil]-trifluoro-metano;
- di-(trifluorometilsulfonil)-vinilcetona;
- malonato de 4,2-di-(trifluorometilsulfonil)-etilo;
- 30 [(dimetil- λ^4 -sulfa-alquenil)-(trifluorometilsulfonil)-mesil]-trifluoro-metano;
- 4,1-di-etilsulfa-2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-etileno;
- 1-[di-(trifluorometilsulfonil)-metil]-4-yodo-benceno;
- 1-[di-(trifluorometilsulfonil)-metil]-4-fluoro-benceno;
- N-[di-(trifluorometilsulfonil)-metilen]-N'-(4-nitro-benceno)-hidrazina;
- 35 5,2-di-(isopropilamina)-1,1-(trifluorometilsulfonil)-etileno;
- 1-(2,2-di-trifluorometilsulfonil-ciclopropil)-cetona;

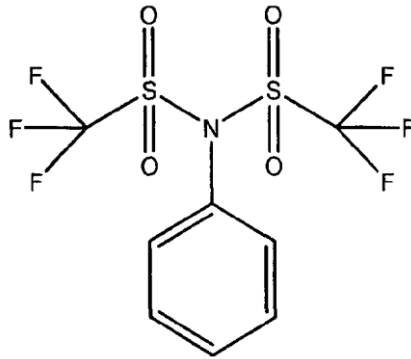
- 1-(2,2-di-trifluorometilsulfonil-vinil)-4-metil-benceno;
 éster etílico del ácido 6,2-di-trifluorometilsulfonil-ciclopropilcarboxílico;
 fosfato de (1-p-tolil-2,2-di-trifluorometilsulfonil-etil)-dimetilo;
 1-(di-trifluorometilsulfonil-mesil)-4-cloro-benceno;
 5 (1-metil-2,2-di-trifluorometilsulfonil-vinil)-fenil-amina;
 1-(di-trifluorometilsulfonil-metil)-4-tetra-butil-2,3,5,6-tetrafluoro-benceno;
 1-(di-trifluorometilsulfonil-metil)-4-tetra-butil-2,3,5,6-tetrafluoro-bifenilo;
 trimetil-(pentafluoro-di-trifluorometilsulfonil-metil)-silano;
 fluoro-tri-trifluorometilsulfonil-metano;
 10 1-(di-trifluorometilsulfonil-metil)-2,3,5,6-tetrafluoro-4-hexiloxi-benceno;

Cuando X, en la fórmula (I) del compuesto que contiene sulfonilo, es NR₅, tanto R₁ como R₂ son CF₃, los compuestos que contienen sulfonilo de la presente invención son, preferentemente:

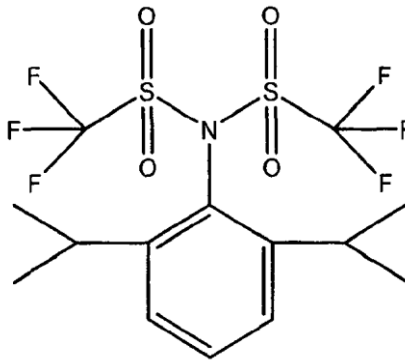
- N-fenil-di(trifluorometilsulfonil)imina (A);
 N-2,6-diisopropilfenil-di(trifluorometilsulfonil)imina (B);
 15 N-(4-metoxifenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina (C);
 N-(3-clorofenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina (D);
 N-(2-fluorofenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina (E);
 N-isobutil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(2-metoxietil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 20 N-etil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-bencil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-ciclohexil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(2-feniletil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-tienil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 25 N-ciclohexil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(2-m-fenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(3-fluorofenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(4-fluorofenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(3-metilfenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 30 N-(4-metilfenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(4-carboxilfenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(3-carboxilfenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-fluoro-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 35 N-(2-piridin)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(5-cloro-2-piridil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-trimetilsilil-di(trifluorometilsulfonil)imina;

N-isopropil-di(trifluorometilsulfonil)imina.

Se proporcionan las fórmulas estructurales de varios compuestos de sulfurilamina de la presente invención:

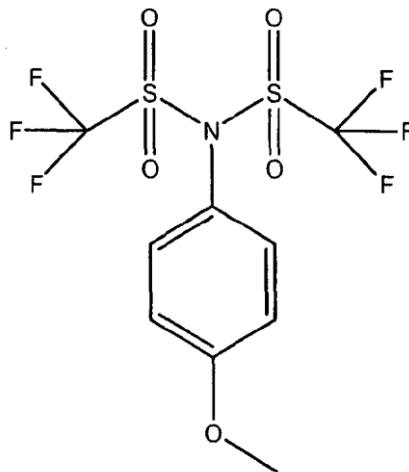


N-fenil-di(trifluorometilsulfonil)imina (A)

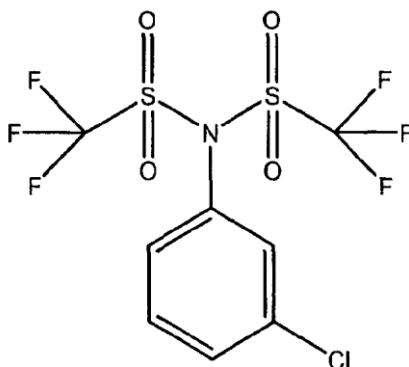


5

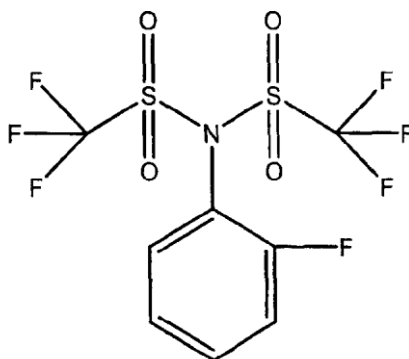
N-(2,6-diisopropilfenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina (B)



N-(4-metoxifenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina (C)



N-(3-clorofenil)-di(trifluorometilsulfonyl)imina (D)



N-(2-fluorofenil)-di(trifluorometilsulfonyl)imina (E)

- 5 Los métodos sintéticos generales para formar los compuestos de sulfurilimina comprenden las etapas de:

10 Disolver aminas orgánicas y otras sustancias alcalinas en disolventes orgánicos, enfriar a baja temperatura para obtener una primera mezcla, añadir anhídrido de sulfuóico mediante goteo a la primera mezcla con agitación electromagnética, hacer reaccionar durante de 1 a 3 horas, y elevar de forma natural a temperatura ambiente; después de agitar durante de 1 a 24 horas a temperatura ambiente para obtener una segunda mezcla, diluir, aislar y secar la fase orgánica de la segunda mezcla, después de filtrar y aislar dicha fase orgánica, secar al vacío para obtener cristales de color blanco. El rendimiento es de aproximadamente el 50%. Los datos de los siguientes compuestos representativos se proporcionan de la siguiente manera midiendo espectrogramas de H-RMN con el disolvente de CDCl_3 :

(A) N-fenil-di(trifluorometilsulfonyl)imina:

7,42 ppm multimodal grupo arilo 2H

7,57 ppm multimodal grupo arilo 3H

- 15 (B) N-(2,6-diisopropilfenil)-di(trifluorometilsulfonyl)imina:

1,26 ppm bimodal CH_3 12H

7,29 ppm trimodal grupo arilo 2H

7,50 ppm multimodal grupo arilo 1H

(C) N-(4-metoxifenil)-di(trifluorometilsulfonyl)imina:

3,86 ppm	trimodal	CH ₃ 3H
6,98 ppm	multimodal	grupo arilo 2H
7,30 ppm	multimodal	grupo arilo 2H

(D) N-(3-clorofenil)-di(trifluorometilsulfonyl)imina:

7,31 ppm	bimodal	grupo arilo 1H
7,41 ppm	bimodal	grupo arilo 1H
7,47 ppm	bimodal	grupo arilo 1H
7,57 ppm	bimodal	grupo arilo 1H

(E) N-(2-fluorofenil)-di(trifluorometilsulfonyl)imina que tiene datos principales para espectrograma de:

486,8 485,8 378,4 355,5 314,2 243,6 161,3 130,4 102,3

5 El compuesto que contiene sulfonilo de la presente invención, cuando X en la fórmula (I) del compuesto que contiene sulfonilo es PR₆, tanto R₁ como R₂ son CF₃, preferentemente es fosfina-fenil-trifluorometilsulfonylfosfina; cuando X en la fórmula (I) del compuesto que contiene sulfonilo es O, tanto R₁ como R₂ son CF₃, es anhídrido trifluorometilsulfónico.

10 El compuesto de titanio (2) en el catalizador de la presente invención se selecciona entre el grupo constituido por haluro de titanio y haluro de alcohol de titanio, preferentemente es tetracloruro de titanio. El precursor del haluro de magnesio activo (1) se selecciona entre el grupo constituido por RMgX, MgR₂, MgCl₂·mROH, Mg(OR)₂, X_nMg(OR)_{2-n} o la mezcla de haluro de magnesio y alcohol de titanio, en el que m es de 1 a 3, 0 < n < 2, X es halógeno y R es hidrocarbónico de C₁ a C₂₀.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar dos métodos para preparar un catalizador sólido de polimerización de olefinas. El primer método para preparar el catalizador comprende las etapas de:

15 (i) disolver o fundir el haluro de magnesio activo (1) formado mediante el precursor de cloruro de magnesio en el dispersante;

(ii) añadir agente tensioactivo no iónico para emulsionar el anterior haluro de magnesio activo en el medio emulsionante líquido orgánico, y dispersar el haluro de magnesio activo durante de 0,5 a 3 horas con agitación mecánica de 1000 a 3500 rpm;

20 (iii) precipitar el haluro de magnesio activo añadiendo precipitante, filtrar y secar para obtener partículas sólidas de haluro de magnesio activo;

(iv) tratar las partículas sólidas de haluro de magnesio activo con alquilaluminio durante de 0,5 a 3 horas a 40-80°C en primer lugar, añadir el donador de electrones (3) para obtener una primera mezcla, a continuación tratar la primera mezcla con la solución orgánica del compuesto de titanio (2) varias veces para obtener una segunda mezcla, y filtrar, lavar y secar la segunda mezcla para obtener un catalizador sólido.

25 En el primer método, el haluro de magnesio activo (1) en la etapa (i) comprende el soporte de partícula sólida de alcoholato de haluro de magnesio, tal como MgCl₂·X(n-BuOH) (en el que 0,1 ≤ X ≤ 2) descrito en el documento CN90109183.9, cuya área superficial específica es de 1-20 m²/g, y la porosidad es 1-2 cm³/g, y en el que el soporte está constituido por partículas sólidas que tienen un tamaño promedio de partícula de μm, y una distribución del tamaño de partícula (D90/D10) es menor de o igual a 7 (D90 y D10 son los diámetros de las partículas correspondientes al 90% y el 10% de una distribución acumulativa del tamaño de partícula en base al peso, respectivamente, de grande a pequeña). El dispersante en la etapa (i) es alcano que tiene un punto de ebullición de menos de 150°C, tal como hexano o heptano. El agente tensioactivo no iónico en la etapa (ii) se selecciona entre el grupo constituido por los agentes tensioactivos que tienen un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 0-9, preferentemente 1-4, tal como trioleato de sorbitán. El medio emulsionante líquido orgánico en la etapa (ii) se

30

selecciona preferentemente entre el grupo constituido por hidrocarburos pesados, tales como aceite de parafina que tiene una viscosidad de 0,1-1 Pa·s a 20°C. El precipitante en la etapa (iii) es un derivado de cloruro de silicio que tiene una fórmula de $\text{SiCl}_x\text{R}_4-x$ (en la que $1 \leq x \leq 4$, R es hidrocarburo saturado que contiene de 1-4 átomos de carbono), tal como SiCl_4 . El disolvente orgánico usado para el compuesto de titanio (2) en la etapa (iv) es hidrocarburo halogenado, tal como 1,2-dicloroetano. La solución orgánica de compuesto de titanio (2) tiene una concentración de 0,1-10 mol/l, preferentemente 1 M, y puede usarse para el tratamiento con el soporte varias veces, en las que al menos una temperatura de tratamiento está entre -40 y 0°C, preferentemente -30 y 0°C, otra está entre 70 y 100°C, preferentemente 80 y 90°C y el compuesto de titanio tiene una cantidad total de 1-100 a la relación molar de Ti/Mg, preferentemente 1-10. El donador de electrones en la etapa (iv) es un compuesto que contiene sulfonilo (3), tal como anhídrido trifluorometilsulfónico, N-fenil-di(trifluorometilsulfonil)imina; N-(2,6-diisopropilfenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina; N-(4-metoxifenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina; N-(3-clorofenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina; N-(2-fluorofenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina. La relación molar de donador de electrones interno con respecto a Mg es de 0,1-2, preferentemente 0,5-1. El compuesto que contiene sulfonilo (3) puede añadirse de una o más veces directamente o a la manera de una solución.

El segundo método para preparar el catalizador de la presente invención comprende las etapas de:

- (i) añadir partículas de alcoholato de cloruro de magnesio esférico a la solución de tetracloruro de titanio y hacer reaccionar durante de 0,1 a 3 horas a una temperatura de -40 a 0°C para obtener una primera mezcla;
- (ii) elevar la temperatura a de 40 a 100°C gradualmente, añadir el donador de electrones interno a la primera mezcla y hacer reaccionar durante de 0,5 a 3 horas para obtener una segunda mezcla;
- (iii) añadir el compuesto de titanio (2) a la segunda mezcla a la temperatura de 80 a 140°C, hacer reaccionar durante de 0,5 a 3 horas para obtener la mezcla resultante y filtrar la mezcla resultante, repetir opcionalmente esta etapa de 1 a 3 veces;
- (iv) lavar y secar la mezcla resultante para obtener un catalizador sólido esférico.

En el segundo método, el alcoholato de cloruro de magnesio esférico en la etapa (i) tiene una fórmula de $\text{Mg}(\text{OR})_m\text{X}_{2-m}\cdot n(\text{R}^2\text{OH})$, en la que n es un número entero o fracción de $0 < n < 4$, que se describe en el documento CN1034736C. El alcoholato de cloruro de magnesio esférico puede tratarse con el compuesto de titanio (2) varias veces, en las que al menos una temperatura de tratamiento está entre -40 y 0°C, preferentemente -30 y 0°C, otra está entre 80 y 140°C, preferentemente 90 y 130°C, y el compuesto de titanio tiene una cantidad total de 1-200 a la relación molar de Ti/Mg, preferentemente 1-100. El donador de electrones en la etapa (ii) es el mismo que en el primer método.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un sistema catalizador sólido para su uso en la polimerización de olefinas, que comprende el catalizador sólido sintetizado mediante los dos métodos anteriores, el co-catalizador y el donador de electrones externo, en el que el co-catalizador es un compuesto de alquilaluminio que tiene una fórmula de $\text{AlR}_n\text{X}_{(3-n)}$, en la que R es alquilo, aralquilo, arilo que contiene 1-20 átomos de carbono; X es halógeno, y e es un número entero entre $0 \leq n \leq 3$; trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, triocetilaluminio, monohidrógeno dietilaluminio, monohidrógeno diisobutilaluminio, monocloruro de dietilaluminio (DEAC), monocloruro de diisobutilaluminio y dicloruro de etilaluminio etc. El donador de electrones externo se selecciona entre el grupo constituido por compuesto de siloxano que tiene una fórmula de $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$, en la que R es alquilo, cicloalquilo y arilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$; R_1 es alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono; y n es un número entero entre $0 \leq n \leq 3$, tal como feniltrietoxisilano (PTMS), feniltrietoxisilano (PTES) y difenildimetoxisilano (DPDMS), preferentemente feniltrietoxisilano y difenildimetoxisilano.

Cuando el sistema catalizador sólido proporcionado por la presente invención se usa en la polimerización de olefinas, la relación molar de titanio en el catalizador sólido con respecto a aluminio en el co-catalizador es de 1:1-1:2000, preferentemente 1:10-1:500; la relación molar del donador de electrones externo con respecto al catalizador sólido es de 1-100, preferentemente 1-50 a la relación molar de Si/Ti. El proceso de polimerización puede ser un método en suspensión, método en masa o método en fase gaseosa con temperatura de polimerización de 20-100°C, preferentemente 40-90°C.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención se ilustrará mediante los ejemplos a continuación en este documento, pero no está limitada a estos.

Los catalizadores en los ejemplos se manejan con instrumentos de Schlenk bajo la protección de nitrógeno de alta pureza. Los ejemplos son los siguientes.

Ejemplo 1

45 ml de hexano anhidro, 15 g de MgCl_2 anhidro y 144 ml n-butanol anhidro se añadieron a un matraz de tres bocas de 250 ml de forma secuencial para hacer que el hexano se evaporara, y a continuación la temperatura se redujo a

temperatura ambiente (aproximadamente 10°C) para obtener una solución homogénea, incolora y transparente. La solución de $MgCl_2$ en n-butanol resultante se añadió a un matraz de tres bocas de 500 ml que contenía 100 ml de aceite de parafina y 0,32 g de trioleato de sorbitán en agitación durante 30 minutos a 1000 rpm para obtener una emulsión de color blanco estable. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 35°C, se añadieron 26 ml de $SiCl_4$ 5 M en solución en hexano gota a gota lentamente durante 40 minutos, y a continuación se calentaron a 50°C durante una hora para obtener una primera mezcla. La primera mezcla se enfrió, y se dejó reposar. El aceite de parafina superior de la primera mezcla se filtró para obtener una segunda mezcla. La segunda mezcla se lavó con aproximadamente 100 ml de hexano anhidro tres veces, se drenó para obtener 6,3 g de soporte de alcoholato de cloruro de magnesio.

1,3 g de soporte de alcoholato sólido y 30 ml de heptano anhidro, y a continuación 0,65 ml de trietilaluminio se añadieron a un matraz de tres bocas de 250 ml para obtener una primera mezcla. La primera mezcla se calentó a 50°C durante una hora. La primera mezcla se filtró, se lavó con heptano para obtener un sólido de color blanco. El sólido de color blanco obtenido se trató con 3,8 mmol, de donador de electrones interno anhídrido trifluorometilsulfónico 0,3 M en solución en heptano a 90°C durante 2 horas para obtener una segunda mezcla. La segunda mezcla se filtró, se lavó con heptano. La segunda mezcla se mantuvo durante 20 minutos después de añadir por goteo 20 ml de solución de $TiCl_4$ -1,2-dicloroetano 1 M a -30°C, y a continuación se mantuvo a 80°C durante 1 hora. La solución transparente superior de la segunda mezcla se filtró. La segunda mezcla se mantuvo a 80°C durante 1 hora después de añadir por goteo 20 ml de solución de $TiCl_4$ -1,2-dicloroetano 1 M. Y a continuación la segunda mezcla se lavó, se secó y se drenó para obtener 0,43 g de catalizador sólido. El titanio presentaba una cantidad del 2,28%.

El matriz de tres bocas de 250 ml seco se sustituyó suficientemente con nitrógeno, a continuación se sustituyó suficientemente con propileno a la presión del sistema ligeramente superior a $1,1013 \times 10^5$ Pa. Se añadieron 100 ml de heptano al matraz, se calentaron a aproximadamente 50°C. Cierta cantidad de $AlEt_3$ y el catalizador se añadieron a una temperatura constante manteniendo la temperatura durante 1 hora. Se usaron 100 ml de solución de ácido clorhídrico-etanol (5% de ácido clorhídrico) para detener la reacción para obtener un polímero. El polímero se lavó con etanol anhidro y se secó al vacío para obtener 6,27 g de polipropileno. La actividad del catalizador es 14929 g de polímero/g de (Ti) h^{-1} , la isotacticidad es del 92%, que se mide extrayendo el polímero con heptano en ebullición durante 6 horas.

Ejemplo 2

Similar al ejemplo 1, pero la diferencia es que se usó N-metoxifenil-di(trifluorometilsulfonil)imina como donador de electrones para obtener 0,65 g de catalizador sólido, en el que el titanio presentaba una cantidad del 3,86%. La actividad del catalizador es de 5518 g de polímero/g de (Ti) h^{-1} , y la isotacticidad es del 93%.

Ejemplo 3

Similar al ejemplo 1, pero la diferencia es que se usó N-fenil-di(trifluorometilsulfonil)imina como donador de electrones para obtener 0,49 g de catalizador sólido, y el titanio presentaba una cantidad del 3,95%. La actividad del catalizador es de 11797 g de polímero/g de (Ti) h^{-1} , y la isotacticidad es del 90%.

Ejemplo 4

Similar al ejemplo 1, pero la diferencia es que se usó N-(2,6-diisopropilfenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina como donador de electrones para obtener 0,43 g de catalizador sólido, y el titanio presentaba una cantidad del 3,94%. La actividad del catalizador es de 14645 g de polímero/g de (Ti) h^{-1} , y la isotacticidad es del 91%.

Ejemplo 5

Similar al ejemplo 1, pero la diferencia es que se usó N-m-clorofenil-di(trifluorometilsulfonil)imina como donador de electrones para obtener 0,51 g de catalizador sólido, y el contenido de titanio presentaba una cantidad del 3,72%. La actividad del catalizador es de 31371 g de polímero/g de (Ti) h^{-1} , y la isotacticidad es del 90%.

Ejemplo 6

Similar al ejemplo 2, pero la diferencia es que se usó feniltrimetoxisilano como donador de electrones externo durante la polimerización de propileno. La actividad del catalizador es de 2462 g de polímero/g de (Ti) h^{-1} , y la isotacticidad es del 98%.

Ejemplo 7

Similar al ejemplo 3, pero la diferencia es que se usó feniltrimetoxisilano como donador de electrones externo durante la polimerización de propileno. La actividad del catalizador es de 11494 g de polímero/g de (Ti) h^{-1} , y la isotacticidad es del 92%.

Ejemplo 8

Similar al ejemplo 4, pero la diferencia es que se usó feniltrimetoxisilano como donador de electrones externo durante la polimerización de propileno. La actividad del catalizador es de 3858 g de polímero/g de (Ti) h⁻¹, y la isotacticidad es del 97%.

5 **Ejemplo 9**

2,0 g de soporte de MgCl₂·2,85C₂H₅OH esférico se añadieron lentamente al matraz de reacción lleno de 56 ml de TiCl₄ a -25°C, se calentaron gradualmente a 80°C. Y a continuación se añadieron 2 mmol del donador de electrones interno de N-m-clorofenil-di(trifluorometilsulfonil)imina al matraz. La temperatura se mantuvo durante 30 minutos, y a continuación se calentó a 130°C para hacerle reaccionar durante 2 horas para obtener una primera mezcla. La primera mezcla se filtró, a la que se añadieron 30 ml de TiCl₄ para que reaccionaran durante 2 horas a 130°C para obtener una segunda mezcla. La segunda mezcla se lavó 6 veces con n-hexeno, y se secó al vacío para obtener 1,1 g de catalizador, y el titanio presentaba una cantidad del 2,93%.

15 El matraz de tres bocas de 250 ml seco se sustituyó suficientemente con nitrógeno, a continuación se sustituyó suficientemente con propileno a la presión del sistema ligeramente superior a 1,1013×10⁵ Pa. Se añadieron 100 ml de heptano al matraz, se calentaron a aproximadamente 50°C. Cierta cantidad de AlEt₃ y el catalizador se añadieron a una temperatura constante manteniendo la temperatura durante 1 hora. Se usaron 100 ml de solución de ácido clorhídrico-etanol (5% de ácido clorhídrico) para detener la reacción para obtener un polímero. El polímero se lavó con etanol anhidro y se secó al vacío obtener 6,27 g de polipropileno. La actividad del catalizador es de 6143 g de polímero/g de (Ti) h⁻¹, y la isotacticidad es del 97%.

20 **Ejemplo 10**

Similar al ejemplo 9, pero la diferencia es que se usó 1 mmol de N-m-clorofenil-di(trifluorometilsulfonil)imina como donador de electrones para obtener 1,0 g de catalizador esférico, y el titanio presentaba una cantidad del 3,29%. La actividad del catalizador es de 10000 g de polímero/g de (Ti) h⁻¹, y la isotacticidad es del 94%.

Ejemplo 11

25 Similar al ejemplo 9, pero la diferencia es que se usaron 0,5 mmol de N-m-clorofenil-di(trifluorometilsulfonil)imina como donador de electrones interno para obtener 1,1 g de catalizador esférico, y el titanio presentaba una cantidad del 2,98%. La actividad del catalizador es de 7114 g de polímero/g de (Ti) h⁻¹, y la isotacticidad es del 93%.

Ejemplo 12

30 Similar al ejemplo 9, pero la diferencia es que se usaron 1,5 mmol de N-m-clorofenil-di(trifluorometilsulfonil)imina como donador de electrones interno para obtener 1,2 g de catalizador esférico, y el titanio presentaba una cantidad del 2,57%. La actividad del catalizador es de 5019 g de polímero/g de (Ti) h⁻¹, y la isotacticidad es del 96%.

Ejemplo 13

35 1,2 g de catalizador esférico que tenía una cantidad de titanio del 2,81% se obtienen añadiendo 1,5mmol de N-m-clorofenil-di(trifluorometilsulfonil)imina como donador de electrones interno. La polimerización en masa es de 3 l: en una caldera de reacción de acero inoxidable, 10,8 mg de catalizador sólido, 2,5 ml de trietilaluminio 1,0 M, 2,5 ml de difenildimetoxisilano 0,1 M, se añaden a la presión parcial de hidrógeno de 0,2 MPa a una temperatura de reacción de 70°C durante 1 hora. El catalizador tiene una actividad de 1,138×10⁶ g de polímero/g de (Ti) h⁻¹, una isotacticidad de 99%, un índice de fluidez de 3,119/10 min.

Ejemplo 14

40 Similar al ejemplo 13, pero la diferencia es que la presión parcial de hidrógeno es de 1,0 MPa. El catalizador tiene una actividad de 1,236×10⁶ g de polímero/g de (Ti) h⁻¹, una isotacticidad del 98%, un índice de fluidez de 18,41 g/10 min.

Ejemplo 15

45 Similar al ejemplo 13, pero la diferencia es que se usó N-metoxifenil-di(trifluorometilsulfonil)imina como donador de electrones. El catalizador tiene una actividad de 1,013×10⁶ g de polímero/g de (Ti) h⁻¹, una isotacticidad del 98%.

Ejemplo comparativo 1

Similar al ejemplo 1, pero la diferencia es que se obtienen 1,4 g de catalizador sólido añadiendo 2,4 ml de dioctilftalato (DOP), 2 g de soporte de alcoholato de cloruro de magnesio. El catalizador tiene una actividad de 301 g de polímero/g de (Ti) h⁻¹, una isotacticidad del 72%.

5 **Ejemplo comparativo 2**

Similar al ejemplo 9, pero la diferencia es que se añaden 0,54 ml de dioctilftalato (DOP). El catalizador tiene una actividad de 58 g de polímero/g de (Ti) h⁻¹, una isotacticidad del 98%.

Ejemplo comparativo 3

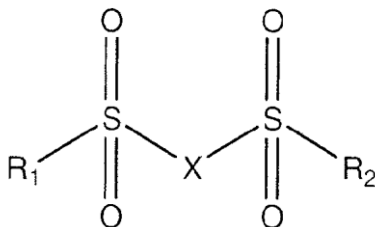
10 Similar al ejemplo comparativo 2, pero la diferencia es que el método de polimerización es polimerización en masa (similar al ejemplo 13). El catalizador tiene una actividad de 19 g de polímero/g de (Ti) h⁻¹, una isotacticidad del 97,6%.

Aplicaciones industriales

15 El catalizador sólido de la presente invención tiene una actividad extremadamente alta en la polimerización de propileno. Por ejemplo, el catalizador, en el que se usa N-m-clorofenil-di(trifluoro metilsulfonil)imina como donador de electrones interno y no se usa ningún donador de electrones externo, tiene una actividad de 31371 g de polímero/g de (Ti) h⁻¹ (50°C, 1 hora, polimerización en suspensión a presión normal). Dicho catalizador tiene una actividad extremadamente alta, por lo tanto, las cantidades residuales de catalizador y co-catalizador en el polímero preparado se reducen en gran medida, y diversos rendimientos del producto polimérico son mucho mejores. Cuando
20 el catalizador se aplica a la polimerización estereotáctica de propileno, el polímero tiene una mayor isotacticidad. Por ejemplo, cuando se usa el catalizador, en el que se usa N-metoxifenil-di(trifluorometilsulfonil)imina como donador de electrones interno y feniltrimetoxisilano como donador de electrones externo durante polimerización a presión normal, la isotacticidad del polipropileno es del 98%. Si se usan compuestos donadores de electrones externos usados habitualmente en la industria tales como difenildimetoxisilano, la polimerización en masa tiene una actividad de hasta 50 kg de polímero/g de (catalizador) h⁻¹, una buena respuesta al hidrógeno, y una isotacticidad de hasta el
25 99% y, de este modo, puede conseguirse una fuerte aplicabilidad industrial. Otra característica del sistema catalizador de la presente invención es que el catalizador de la presente invención tiene una mejor copolimerización de propileno y etileno que la del catalizador de donador de electrones tradicional. El catalizador de la presente invención es más adecuado para producir productos de copolimerización aleatorios o de bloques.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de polimerización de olefinas, que comprende (1) un haluro de magnesio activo, (2) un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace Ti-haluro soportado sobre él, y (3) un donador de electrones seleccionado entre el grupo constituido por uno o más compuestos que contienen sulfonilo que tienen la siguiente fórmula (I):



En la que X se selecciona entre el grupo constituido por los elementos del Grupo 14 (disustituido), Grupo 15 (monosustituido), o Grupo 16, en el que los sustituyentes son grupos monocíclicos, multicíclicos o cíclicos que contienen un heteroátomo, o grupos lineales alifáticos: R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes, seleccionados entre el grupo constituido por átomo de hidrógeno, halógeno, alquilo (sustituido), cicloalquilo, arilo, aralquilo o alquilarilo, o anillo que contiene heteroátomos.

2. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1, en el que X, en los compuestos que contienen sulfonilo de fórmula (I), puede seleccionarse entre el grupo constituido por C(R₃)(R₄), Si(R₃)(R₄), Sn(R₃)(R₄), Pb(R₃)(R₄), N(R₅), P(R₆), As(R₆), O, S, Se o Te, en el que R₃ y R₄ pueden ser iguales o diferentes, R₃, R₄, R₅ y R₆ pueden seleccionarse entre el grupo constituido por átomo de hidrógeno, halógeno, alquilo (sustituido), cicloalquilo, arilo, aralquilo o alquilarilo, alquilalqueno, alquenalquilo, alquilalquino, anillo que contiene heteroátomos o acilo, respectivamente; R₃ y R₄ también pueden constituir cicloalquilo o cicloalqueno con C.

3. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1, en el que los compuestos que contienen sulfonilo se seleccionan entre el grupo constituido por disulfonilalcano, disulfonilalqueno, disulfonilhidrocarburo cíclico, disulfonilsilano, disulfonilciclosilano, disulfonildihidroxiestaño, disulfonildihidroxiestaño, y derivados de los mismos que contienen heteroátomos: disulfoniliminas, disulfonilfosfinidenos, disulfonilo arsenioso, y derivados de los mismos que contienen heteroátomos, anhídrido de sulfoácido (sustituido), y derivados sulfo o seleno del mismo.

4. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1, en el que los compuestos que contienen sulfonilo se seleccionan entre el grupo constituido por di(trifluorometilsulfonil)metanos

[di(trifluorometilsulfonil) metil]benceno;

1,1-di(trifluorometilsulfonil)-etano;

[cloro-(trifluorometilsulfonil)-metilsulfonil]-trifluoro-metano;

[bromo-(trifluorometilsulfonil)-metilsulfonil]-trifluoro-metano;

dicloro-di-trifluorometilsulfonil-metano;

dibromo-di-trifluorometilsulfonil-metano;

2-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-1H-azol;

4-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)vinil]-morfolina;

2-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-1H-indol;

trifluoro-[metoxi-(trifluorometilsulfonil)-metilsulfonil]-metano;

1-cloro-1,-1-di(trifluorometilsulfonil)-etano;

1-bromo-1,1-di(trifluorometilsulfonil)-etano;

4,4-di-(trifluorometilsulfonil)-1-buteno;

2,3-di-(trifluorometilsulfonil)-1-propanol;

1,1-di-(trifluorometilsulfonil)-pentano;

- 4-bromo-4, 4-di-(trifluorometilsulfonil)-1-buteno;
- 3-bromo-5-cloro-1,1-di-(trifluorometilsulfonil)-pentano;
- 3-bromo-1,1-di-(trifluorometilsulfonil)-nonano;
- [2,2-di-(trifluorometilsulfonil)]-etil-benceno:
- 5 ácido 3-bromo-5,5-di-(trifluorometilsulfonil)-pentanoico;
- 1,1-di-(trifluorometilsulfonil)-propileno;
- 2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinilamina;
- [2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-dimetil-amina;
- [3,3-di-(trifluorometilsulfonil)-alil]-benceno;
- 10 1-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-naftaleno;
- 4-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-2-etoxi-fenol;
- 1-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-4-nitro-benceno;
- (2,2-di-trifluorometilsulfonil-vinil-benceno);
- 7,7-di-(trifluorometilsulfonil)-bicíclico[4,1,0]-heptano;
- 15 1-[di-(trifluorometilsulfonil)-metil]-4-metil-benceno;
- di-(trifluorometilsulfonil)-ceteno;
- 1-[di-(trifluorometilsulfonil)-metilen]-pirimidina;
- [di-(trifluorometilsulfonil)-metilen]-trifenil- λ^5 -fósforo;
- 1-[di-(trifluorometilsulfonil)-metil]-4-fluoro-benceno;
- 20 difluoro-di-trifluorometilsulfonil-metano;
- éster etílico del ácido 3,2-di-trifluorometilsulfonil-ciclopropanocarboxílico:
- trifluoro-(fluoro-trifluorometilsulfonil-sulfonilmetil)-metano:
- 1-(di-trifluorometilsulfonil-metil)-2,3,4,5,6-pentafluorofenilo:
- {4-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-vinil]-fenil}-dietil-amina;
- 25 {4-[4,4-di-(trifluorometilsulfonil)-butil-1,3-dietil]-fenil}-dimetil-amina:
- ácido 2-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-etil]-malónico;
- butirato de 2-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-etil]-3-oxo-etilo;
- malonato de 2-[2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-etil]-2-bromo-dietilo;
- 1,1,3,3-tetra-(trifluorometilsulfonil)-propano;
- 30 1,1,2,2-tetra-(trifluorometilsulfonil)-etano;
- trifluoro-[metoxil-(trifluorometilsulfonil)-mesil]-metano;
- [di-(trifluorometilsulfonil)-mesil]- trifluoro-metano;
- di-(trifluorometilsulfonil)-vinil cetona;
- malonato de 2,2-di-(trifluorometilsulfonil)-etilo;
- 35 [(dimetil- λ^4 -sulfo-alquenil)-(trifluorometilsulfonil)-mesil]-trifluoro-metano;
- 1,1-di-etilsulfa-2,2-di-(trifluoroametilsulfonil)-etileno;

- 1-[di-(trifluorometilsulfonil)-metil]-4-yodo-benceno;
 1-[di-(trifluorometilsulfonil)-metil]-4-fluoro-benceno;
 N-[di-(trifluorometilsulfonil)-metilen]-N'-(4-nitro-benceno)-hidrazina;
 2,2-di-(isopropilamina)-1,1-(trifluorometilsulfonil)-etileno;
 5 1-(2,2-di-trifluorometilsulfonil-ciclopropil)-cetona;
 1-(2,2-di-trifluorometilsulfonil-vinil)-4-metil-benceno;
 éster etílico del ácido 3,2-di-trifluorometilsulfonil-ciclopropilcarboxílico;
 fosfato de (1-p-tolil-2,2-di-trifluorometilsulfonil-etil)-dimetilo;
 1-(di-trifluorometilsulfonil-mesil)-4-cloro-benceno;
 10 (1-metil-2,2-di-trifluorometilsulfonil-vinil)-fenil-amina;
 1-(di-trifluorometilsulfonil-metil)-4-tetra-butil-2,3,5,6-tetrafluoro-benceno;
 1-(di-trifluorometilsulfonil-metil)-4-tetra-butil-2,3,5,6-tetrafluoro-bifenilo;
 trimetil-(pentafluoro-di-trifluorometilsulfonil-metil)-silano;
 fluoro-tri-trifluorometilsulfonil-metano;
 15 1-(di-trifluorometilsulfonil-metil)-2,3,5,6-tetrafluoro-4-hexiloxi-benceno;
 N-fenil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-2,6-diisopropilfenil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(4-metoxifenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(3-clorofenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 20 N-(2-fluorofenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-isobutil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(2-metoxietil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-etil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-bencil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 25 N-ciclohexil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(2-feniletil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-tienil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-ciclohexil-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(2-fenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 30 N-(4-fluorofenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(3-metilfenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(4-metilfenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(4-carboxilfenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-(3-carboxilfenil)-di(trifluorometilsulfonil)imina;
 35 di(trifluorometilsulfonil)imina;
 N-fluoro-di(trifluorometilsulfonil)imina;

N-(2-piridin)-di(trifluorometilsulfonyl)imina;

N-(5-cloro-2-piridil)-di(trifluorometilsulfonyl)imina;

N-trimetilsilil-di(trifluorometilsulfonyl)imina;

N-isopropil-di(trifluorometilsulfonyl)imina;

5 fosfina-fenil-di(trifluorometilsulfonyl)fosfinideno;

anhídrido trifluorometilsulfónico.

5. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1, en el que el compuesto de titanio (2) se selecciona entre el grupo constituido por haluro de titanio y haluro de alcohol de titanio.

10 6. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1, en el que el compuesto de titanio (2) es tetracloruro de titanio.

7. El catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1, en el que el precursor del haluro de magnesio activo (1) se selecciona entre el grupo constituido por RMgX , MgR_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{ROH}$, $\text{Mg}(\text{OR})_2$, $\text{X}_n\text{Mg}(\text{OR})_{2-n}$ o la mezcla de haluro de magnesio y alcohol de titanio, en el que m es de 1 a 3, $0 < n < 2$, X es halógeno, y R es hidrocarbónico de C1 a C20.

15 8. Un método para preparar el catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

(i) disolver o fundir el haluro de magnesio activo (1) formado por el precursor de cloruro de magnesio en el dispersante para obtener una solución;

20 (ii) añadir agente tensioactivo no iónico a la solución para emulsionar el haluro de magnesio activo anterior en el medio emulsionante líquido orgánico, y dispersar el haluro de magnesio activo durante de 0,5 a 3 horas con agitación mecánica de 1000 a 3500 rpm para obtener una emulsión;

(iii) precipitar el haluro de magnesio activo añadiendo precipitante a la emulsión, filtrar y secar para obtener partículas sólidas de haluro de magnesio activo;

25 (iv) tratar las partículas sólidas de haluro de magnesio activo con alquilaluminio durante de 0,5 a 3 horas a 40-80°C en primer lugar, añadir el donador de electrones (3) para obtener una primera mezcla, a continuación tratar la primera mezcla con la solución orgánica de compuesto de titanio (2) varias veces para obtener una segunda mezcla, y filtrar, lavar y secar la segunda mezcla para obtener un catalizador sólido;

en el que el dispersante es alcano que tiene un punto de ebullición menor de 150°C;

el agente tensioactivo no iónico tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 0-9;

30 el medio emulsionante líquido orgánico se selecciona entre el grupo constituido por hidrocarburos pesados;

el precipitante es un derivado de cloruro de silicio que tiene una fórmula de $\text{SiC}_1\text{XR}_{4-x}$ (en la que $1 \leq x \leq 4$, R es hidrocarburo saturado que contiene 1-4 átomos de carbono);

el disolvente orgánico usado en la solución orgánica del compuesto de titanio (2) es hidrocarburo halogenado;

35 la solución del compuesto de titanio (2) tiene una concentración de 0,1-10 mol/l, y se usa para tratar el soporte varias veces, en las que al menos una temperatura de tratamiento está entre -40 y 0°C, otra está entre 70 y 100°C, y el compuesto de titanio tiene una cantidad total de 1-100 a la relación molar de Ti/Mg;

la relación molar del donador de electrones con respecto a Mg es de 0,1-2.

9. Un método para preparar el catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

40 (i) añadir partículas de alcoholato de cloruro de magnesio esférico a la solución de tetracloruro de titanio y hacer reaccionar durante de 0,1 a 3 horas a una temperatura de -40 a 0°C;

(ii) elevar la temperatura a de 40 a 100°C gradualmente, añadir el donador de electrones interno y hacer reaccionar durante de 0,5 a 3 horas;

45 (iii) añadir el compuesto de titanio (2) a una temperatura de 80 a 140°C, hacer reaccionar durante de 0,5 a 3 horas y filtrar, y opcionalmente repetir la etapa (iii) de 1 a 3 veces;

(iv) lavar y secar para obtener un catalizador sólido esférico;

en el que el alcoholato de cloruro de magnesio esférico y el compuesto de titanio (2) se hacen reaccionar varias veces, en el que al menos una temperatura de reacción está entre -40 y 0°C, otra está entre 80 y 140°C, y el compuesto de titanio tiene una cantidad total de 1-200 a la relación molar de Ti/Mg; el donador de electrones es el mismo que en la reivindicación 8.

10. Un catalizador sólido para catalizar la polimerización de olefinas que comprende el catalizador de polimerización de olefinas obtenido mediante el método de la reivindicación 8 o la reivindicación 9, co-catalizador y donador de electrones externo,

en el que el co-catalizador es compuesto de alquilaluminio que tiene una fórmula de $AlR_nX_{(3-n)}$, en la que R es alquilo, aralquilo, o arilo que tiene 1-20 átomos de carbono; X es halógeno y n es un número entero entre $0 \leq n \leq 3$;

el donador de electrones externo se selecciona entre el grupo constituido por compuestos de siloxano que tienen una fórmula de $R_nSi(OR_1)_{4-n}$, en la que R es alquilo, cicloalquilo y arilo C_1-C_{10} ; R_1 es alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono; y n es un número entero entre $0 \leq n \leq 3$;

la relación molar de titanio en el catalizador sólido con respecto a aluminio en el co-catalizador es de 1:1-1:2000:

la relación molar de donador de electrones externo con respecto al catalizador sólido es de 1-100 a la relación molar de Ti/Mg.

11. El catalizador sólido para catalizar la polimerización de olefinas de la reivindicación 10, en el que el co-catalizador es trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio, monohidrógeno dietilaluminio, monohidrógeno diisobutilaluminio, monocloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio o dicloruro de etilaluminio.

12. El catalizador sólido para catalizar la polimerización de olefinas de la reivindicación 10, en el que el donador de electrones externo es feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano o difenildimetoxisilano.

13. Un método para polimerizar olefinas, que comprende polimerizar olefinas en presencia del catalizador sólido para catalizar la polimerización de olefinas de la reivindicación 10.