

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 768**

51 Int. Cl.:

C08F 4/65 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2000 E 00981129 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 1260523**

54 Título: **Sistema catalizador para la polimerización y copolimerización de olefinas**

30 Prioridad:

06.12.1999 CN 99125566

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.04.2013

73 Titular/es:

**CHINA PETROCHEMICAL CORPORATION
(50.0%)**

**6A HUIXINGDONG STREET, CHAOYANG
DISTRICT**

BEIJING 100029, CN y

**BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL
INDUSTRY, SINOPEC (50.0%)**

72 Inventor/es:

GAO, MINGZHI;

ZHOU, JIAN;

ZHAO, YUN;

LI, ZHULAN;

YANG, YANTAO;

YANG, JUXIU y

FENG, WEIHUA

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 401 768 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

Sistema catalizador para la polimerización y copolimerización de olefinas

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un sistema catalizador para la (co)polimerización de olefinas.

10 En los últimos años, se ha desarrollado enormemente el estudio de un catalizador para la polimerización olefínica y se han mejorado enormemente las propiedades del catalizador. Entre tanto, se desean catalizadores para la polimerización olefínica con mejores propiedades puesto que la demanda para la procesabilidad de los productos poliméricos se ha vuelto cada vez mayor.

15 La patente de EE.UU. 4.784.983 describe un sistema catalizador para la polimerización olefínica que comprende los componentes (A), (B) y (C). El componente (A) se prepara disolviendo un haluro de magnesio en una mezcla disolvente de un compuesto orgánico epoxi y un compuesto orgánico de fósforo para formar una disolución homogénea; la mezcla de la disolución homogénea con un haluro de titanio líquido; la adición de un precipitante auxiliar tal como anhídridos de ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos carboxílicos orgánicos, éteres y cetonas para
20 formar un precipitado; la adición de al menos un éster de un ácido policarboxílico cuando se forma el precipitado; y la separación del precipitado de la mezcla y el tratamiento del precipitado separado con el haluro de titanio o una mezcla del haluro de titanio en un diluyente inerte. La actividad del sistema catalizador de la patente es muy alta. El polímero resultante que utiliza el sistema catalizador tiene una estereoespecificidad muy elevada y una distribución de tamaños de particular estrecha.

25 Un procedimiento importante para ajustar el peso molecular del polipropileno es introducir hidrógeno gaseoso en el sistema de polimerización. Cuando se utiliza el sistema catalizador de la patente de EE.UU. 4.784.983 en la polimerización de propileno, la sensibilidad del ajuste del peso molecular del polipropileno con hidrógeno gaseoso no es la ideal.

30 El documento CN 1143651A describe componentes catalizadores sólidos y catalizadores obtenidos a partir de ellos. Los catalizadores comprenden el producto de reacción de: (1) un componente catalizador sólido que contiene un donador de electrones interno; (2) un compuesto de alquilo A1, y opcionalmente (3) un donador de electrones externo. El catalizador obtenido con el uso, como donador de electrones externo, de 1,3-diéteres ciclopoliénicos
35 presenta, en la polimerización de olefinas, balances de actividad y estereoespecificidad muy elevados. Sin embargo, cuando se utilizan catalizadores en la polimerización de propileno, se debe añadir un donador de electrones externo con el fin de obtener el polímero con una estereoespecificidad superior a 99%. Si no se utiliza un donador de electrones externo, la estereoespecificidad del polímero resultante solo alcanza el 98% aproximadamente. No obstante, cuando se añade un donador de electrones externo en la polimerización de olefinas, la sensibilidad de los
40 sitios activos de los catalizadores al hidrógeno gaseoso se reduce, la capacidad de ajuste del hidrógeno gaseoso sobre el peso molecular del propileno se vuelve mala y la actividad de los catalizadores se reduce enormemente.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de un sistema catalizador para la (co)polimerización de olefinas que supere los inconvenientes descritos de la técnica anterior.

45 Resumen de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un sistema catalizador para la (co)polimerización de olefinas, que consta de los siguientes componentes:

- 50 (A) Un componente catalizador sólido que comprende titanio, magnesio, halógeno y un 1,3-diéter;
(B) Un compuesto orgánico de aluminio; y opcionalmente
(C) Un compuesto orgánico de silicio,

55 que comprende las etapas de:

preparación del componente (A) disolviendo un haluro de magnesio en un sistema disolvente que consiste en un compuesto orgánico epoxi, un compuesto orgánico de fósforo y opcionalmente un diluyente inerte para formar una disolución homogénea; la mezcla de la disolución homogénea con un tetrahaluro de titanio o sus derivados para
60 formar una mezcla; la precipitación de un sólido a partir de la mezcla en presencia de al menos un precipitante auxiliar; el tratamiento del sólido con el 1,3-diéter para cargar el dietiléter sobre el sólido, en donde la etapa de tratamiento del sólido se puede omitir cuando el precipitante auxiliar comprende el 1,3-diéter; y el tratamiento del sólido cargado con el dietiléter con un tetrahaluro de titanio o sus derivados y el diluyente inerte, y
la puesta en contacto del componente (A) con el componente (B) y opcionalmente con el componente (C).

65

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describe en detalle a continuación.

5 1. Disolución de haluro de magnesio

Disolución de haluro de magnesio en la presente memoria descriptiva significa una disolución uniforme obtenida disolviendo un haluro de magnesio en un sistema disolvente que consiste esencialmente en compuestos orgánicos epoxi y compuestos orgánicos de fósforo. El sistema disolvente puede incluir diluyentes inertes.

10

(1) Haluro de magnesio

Haluros de magnesio adecuados incluyen haluros de magnesio tales como cloruro de magnesio, bromuro de magnesio y yoduro de magnesio; un complejo de haluro de magnesio con agua o alcohol; un derivado de haluro de magnesio en el que el átomo de halógeno está sustituido por un grupo hidrocarboxilo o halohidrocarboxilo.

15

(2) Compuesto epoxi orgánico

Compuestos epoxi orgánicos adecuados incluyen óxidos de olefinas alifáticas, diolefinas alifáticas, olefinas alifáticas halogenadas, y diolefinas alifáticas halogenadas, glicidiléteres, éteres cíclicos y similares con 2-8 átomos de carbono. Ejemplos de compuestos orgánicos epoxi adecuados son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, dióxido de butadieno, epoxi cloropropano, metilglicidiléter, diglicidiléter, y tetrahidrofurano.

20

(3) Compuestos de fósforo orgánicos

25

Compuestos de fósforo orgánicos adecuados incluyen hidrocarbiloésteres del ácido fosfórico o ácido fosforoso, por ejemplo, trimetilfosfato, trietilfosfato, tributilfosfato, trifenilfosfato, trimetilfosfito, trietilfosfito, tributilfosfito, y trifenilfosfito.

30 (4) Preparación de la disolución de haluro de magnesio

El tamaño de particular del haluro de magnesio utilizado se prefiere que sea tal que se disuelva fácilmente con agitación. La temperatura de disolución es de aproximadamente 0°C-100°C, preferentemente de 30°C-70°C. Al sistema disolvente se le pueden añadir diluyentes inertes tales como hexano, heptano, octano, benceno, tolueno, xileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y otros hidrocarburos o halohidrocarburos. La cantidad de compuestos epoxi añadida es de aproximadamente 0,2-10,0 mol, preferentemente de 0,5-4,0 mol, por mol de haluro de magnesio, y la cantidad de compuestos orgánicos de fósforo añadida es de aproximadamente 0,1-3,0 mol, preferentemente de 0,3-1,0 mol, por mol de haluro de magnesio.

35

40 2. Precipitación del sólido

La disolución del haluro de magnesio se mezcla con un tetrahaluro de titanio líquido para formar un precipitado sólido en presencia de un precipitante auxiliar. Se puede añadir el 1,3-diéter antes o después de la precipitación del sólido y de cargarse sobre el sólido.

45

Según la invención, el precipitante auxiliar se puede añadir después de que se haya obtenido la disolución del haluro de magnesio o junto con el haluro de magnesio. El tetrahaluro de titanio líquido o sus derivados pueden estar en estado líquido puro, o en una disolución de diluyentes inertes.

50 (1) Tetrahaluro de titanio o sus derivados

El haluro de titanio utilizado en la preparación del componente (A) del catalizador sólido de la invención es un compuesto que tiene la fórmula $TiX_n(OR)_{4-n}$ en la que X es un halógeno, cada R es independientemente un hidrocarbilo y n es un número entero comprendido entre 0 y 4. Ejemplos de estos compuestos son el tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, tetrabutoxititanio, tetraetoxititanio, clorotrietoxititanio, diclorodietoxititanio, y tricloroetoxititanio.

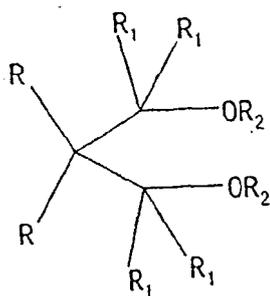
55

La disolución del haluro de magnesio y el tetrahaluro de titanio líquido o sus derivados utilizados en la presente invención han sido descritos en la patente de EE.UU. 4.784.983.

60

(2) 1,3-diéter

El 1,3-diéter usado en la presente invención se selecciona entre los compuestos con la fórmula general:



En la que cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀, con la condición de que todos los grupos R no pueden ser 5 hidrógeno o CH₃;

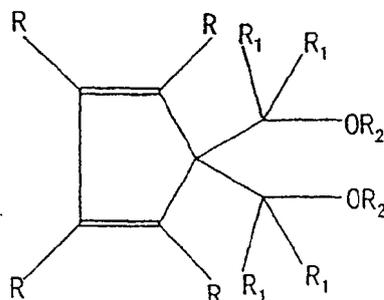
Cada R₁ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

10 Cada R₂ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

Dos R pueden estar unidos entre sí para formar estructuras cíclicas condensadas saturadas o insaturadas, opcionalmente sustituidas con un radical seleccionado del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o 15 ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀.

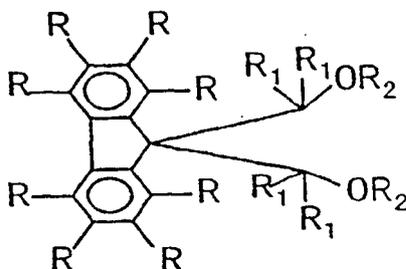
El 1,3-diéter se utiliza como donador de electrones interno en el sistema catalizador de la presente invención. En base a la cantidad por mol del haluro de magnesio, la cantidad del 1,3-diéter está comprendida entre 0,04 y 1 mol.

20 Entre los 1,3-diéter se prefieren particularmente los compuestos con la fórmula:



Entre los 1,3-diéter se prefieren más particularmente los compuestos con la fórmula:

25



En las fórmulas anteriores, cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

30

Cada R₁ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

Cada R₂ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-

C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

Dos o más grupos R pueden estar unidos entre sí para formar estructuras cíclicas condensadas saturadas o insaturadas, opcionalmente sustituidas con un radical seleccionado del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀.

Ejemplos específicos de 1,3-diéteres son:

- 10 2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano;
2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
2-butil-1,3-dimetoxipropano;
2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano;
2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano;
- 15 2-fenil-1,3-dimetoxipropano;
2-cumil-1,3-dimetoxipropano;
2-(2-feniletíl)-1,3-dimetoxipropano;
2-(2-ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano;
2-(para-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano;
- 20 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano;
2-(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano;
2-(2-fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano;
2-(1-decahidronaftalenil)-1,3-dimetoxipropano;
2-(para-*terc*-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano;
- 25 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano;
2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano;
2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano;
2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano;
2,2-diisopropil-1,3-dimetoxipropano;
- 30 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano;
2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano;
2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano;
2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano;
2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
- 35 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano;
2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano;
2,2-bis-(*p*-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano;
2,2-bis-(2-ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano;
2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano;
- 40 2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano;
2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano;
2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano;
2,2-dibencil-1,3-dimetoxipropano;
2,2-bis-(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano;
- 45 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
2-(1-metilbutil)-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
2-(1-metilbutil)-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano;
2,2-di-sec-butil-1,3-dimetoxipropano;
2,2-di-*terc*-butil-1,3-dimetoxipropano;
- 50 2,2-di-neopentil-1,3-dimetoxipropano;
2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano;
2-fenil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
2-fenil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano;
2-bencil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
- 55 2-bencil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano;
2-fenil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano;
2-ciclopentil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
2-ciclopentil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano;
2-ciclohexil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
- 60 2-ciclohexil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano;
2-ciclohexil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano;
2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano;
1,1-bis-(metoximetil)-ciclopentadieno;
1,1-bis-(metoximetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno;
- 65 1,1-bis-(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafenilciclopentadieno;
1,1-bis-(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadieno;
1,1-bis-(metoximetil)-3,4-diciclopentilciclopentadieno;

- 1,1-bis-(metoximetil)-indeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-2,3-dimetilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindeno;
 5 1,1-bis-(metoximetil)-4,7-dimetilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-3,6-dimetilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-4-fenilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-4-fenil-2-metilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-4-ciclohexilindeno;
 10 1,1-bis-(metoximetil)-7-(3,3,3-trifluoropropil)indeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-trimetilsililindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-trifluorometilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-metilindeno;
 15 1,1-bis-(metoximetil)-7-ciclopentilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-isopropilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-ciclohexilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-*terc*-butilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-*terc*-butil-2-metilindeno;
 20 1,1-bis-(metoximetil)-7-fenilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-2-fenilindeno;
 9,9-bis-(metoximetil)-fluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-2,3,6,7-tetrametilfluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluoreno;
 25 9,9-bis-(metoximetil)-2,3-benzofluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-2,3,6,7-dibenzofluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-2,7-diisopropilfluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-1,8-diclorofluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-2,7-diisopropilfluoreno;
 30 9,9-bis-(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-1,8-difluorofluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-4-*terc*-butilfluoreno;
 35 1,1-bis-(1'-butoxietil)-ciclopentadieno;
 1,2-bis-(1'-isopropoxi-n-propil)ciclopentadieno;
 1-metoximetil-1-(1'-metoxietil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno;
 1,1-bis-(α -metoxibencil)indeno;
 1,1-bis-(fenoximetil)indeno;
 40 1,1-bis-(1'-metoxietil)-5,6-dicloroindeno;
 1,1-bis-(fenoximetil)-3,6-diciclohexilindeno;
 1-metoximetil-1-(1'-metoxietil)-7-*terc*-butilindeno;
 1',1-bis-[2-(2'-metoxipropil)]-2-metilindeno;
 9,9-bis-(α -metoxibencil)fluoreno;
 45 9,9-bis-(1'-isopropoxi-n-butyl-4,5-difenilfluoreno);
 9,9-bis-(1'-metoxietil)fluoreno;
 9-(metoximetil)-9-(1'-metoxietil)-2,3,6,7-tetrafluorofluoreno;
 9-metoximetil-9-pentoximetilfluoreno;
 9-metoximetil-9-etoximetilfluoreno;
 50 9-metoximetil-9-(1'-metoxietil)-fluoreno;
 9-metoximetil-9-[2-(2'-metoxipropil)]-fluoreno;
 1,1-bis-(metoximetil)-2,5-ciclohexadieno;
 1,1-bis-(metoximetil)benzofluoreno;
 7,7-bis-(metoximetil)-2,5-norbornadieno;
 55 9,9-bis-(metoximetil)-1,4-metanodihidronaftaleno;
 9,9-bis-(metoximetil)-9,10-dihidroantraceno;
 1,1-bis-(metoximetil)-1,2-dihidronaftaleno;
 4,4-bis-(metoximetil)-1-fenil-3,4-dihidronaftaleno;
 4,4-bis-(metoximetil)-1-fenil-1,4-dihidronaftaleno;
 60 5,5-bis-(metoximetil)-1,3,6-cicloheptatrieno.

(3) Precipitante auxiliar

El precipitante auxiliar según la presente invención incluye anhídridos de ácidos orgánicos, ácidos orgánicos,
 65 cetonas, aldehídos, éteres y cualquiera de sus combinaciones, tales como anhídrido acético, anhídrido ftálico,
 anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido piromelítico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido

acrílico, ácido metacrílico, acetona, metiletilcetona, benzofenona, dimetiléter, dietiléter, dipropiléter, dibutiléter, diamiléter y 1,3-diéter.

La etapa de tratamiento del sólido se puede omitir cuando el precipitante auxiliar comprende el 1,3-diéter.

5 (4) Precipitación del sólido

El procedimiento de precipitación de sólidos se puede llevar a cabo mediante uno de los dos procedimientos siguientes. Un procedimiento supone la mezcla del tetrahaluro de titanio líquido con un haluro de magnesio a una temperatura en el intervalo de -40°C a 0°C , y la precipitación de los sólidos mientras se incrementa la temperatura lentamente. El otro procedimiento supone la adición del tetrahaluro de titanio líquido gota a gota en la disolución homogénea del haluro de magnesio a temperatura ambiente para precipitar inmediatamente los sólidos. En ambos procedimientos debe haber presente un precipitante auxiliar en el sistema de reacción. El precipitante auxiliar se puede añadir antes o después de la precipitación del sólido.

15 Con el fin de obtener partículas sólidas uniformes, el procedimiento de precipitación se debe llevar a cabo lentamente. Cuando se aplica el segundo procedimiento de adición del haluro de titanio gota a gota a temperatura ambiente, el procedimiento debe tener lugar preferentemente durante un periodo comprendido entre 1 hora y 6 horas. Cuando se aplica el primer procedimiento con un incremento de la temperatura de forma lenta, la velocidad de incremento de la temperatura preferentemente abarca entre los 4°C y 100°C por hora.

20 Las relaciones molares de los diversos componentes por mol de haluro de magnesio en esta etapa son las siguientes: haluro de titanio, 0,5-150, preferentemente de 1-20 y precipitante auxiliar, 0,03-1,0, preferentemente de 0,05-1,4.

25 3. Tratamiento y lavado del precipitado sólido

En primer lugar el precipitado sólido se separa de la mezcla. En el precipitado sólido obtenido de esta forma están contenidos una variedad de complejos e impurezas, de manera que es necesario un tratamiento adicional.

30 El precipitado sólido se trata con un tetrahaluro de titanio o una mezcla de un tetrahaluro de titanio y un diluyente inerte y a continuación se lava con un diluyente inerte. La cantidad de tetrahaluro de titanio utilizada es de entre 1 y 20 mol, preferentemente entre 2 y 15 mol, por mol de haluro de magnesio. Los intervalos de temperatura del tratamiento están comprendidos entre 50°C y 150°C , preferentemente entre 60°C y 100°C . Si se utiliza una mezcla de tetrahaluro de titanio y diluyente inerte para tratar el precipitado sólido, el porcentaje en volumen de tetrahaluro de titanio en la disolución de tratamiento es del 10-100%, preferentemente del 20-80%, siendo el resto un diluyente inerte.

Los sólidos tratados se lavan adicionalmente con un diluyente inerte para eliminar los compuestos de titanio ineficaces y otras impurezas.

40 El componente (A) según la presente invención obtenido de esta forma mediante las etapas 1, 2 y 3 descritas anteriormente, se puede utilizar en forma de sólido o de suspensión.

4. Polimerización de la α -olefina

45 El sistema catalizador según la presente invención consta de los componentes (A), (B) y opcionalmente (C).

(1) Compuesto orgánico de aluminio

50 El componente (B) es un compuesto orgánico de aluminio con la fórmula $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ en la que cada R es independientemente hidrógeno, o un grupo hidrocarbonado que tiene 1-20 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo, aralquilo o arilo, X es un halógeno, preferentemente cloro o bromo, y n' es un número comprendido entre 1 y 3. Ejemplos de estos compuestos son compuestos de trialquilaluminio tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio y trioctilaluminio; compuestos de alquilaluminio hidrogenados tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de di-isobutilaluminio; compuestos de alquilaluminio halogenados tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-isobutilaluminio, sesquicloruro de sesquietilaluminio y dicloruro de etilaluminio; siendo preferidos los compuestos de trietilaluminio y tri-isobutilaluminio.

(2) Compuesto orgánico de silicio

60 El componente (C) es un compuesto orgánico de silicio con la fórmula $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ en la que n' es un número entero comprendido entre 0 y 3; R y R' es cada uno independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o haloalquilo. Ejemplos de dichos compuestos son trimetildimetoxisilano, trimetiletetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, dibutildimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, feniltrietoxisilano, y feniltrimetoxisilano. El componente (C) se puede sustituir con 1,3-diéter.

En el sistema catalizador de la invención, la relación molar de aluminio en el componente (B) a titanio en el componente (A) está comprendida entre 5 y 1000, preferentemente entre 100 y 800, y la relación molar de silicio en el componente (C) a titanio en el componente (A) está comprendida entre 2 y 100, preferentemente entre 8 y 32.

5 Los componentes (B) y (C) han sido descritos en la patente de EE.UU. 4.784.983.

(3) α -olefinas

Es adecuado utilizar el sistema catalizador de la presente invención en la polimerización de α -olefinas, por ejemplo, 10 etileno, propileno, 1-butileno, 4-metil-1-penteno, 1-hexileno y 1-octileno. Utilizando el sistema catalizador de la presente invención se puede llevar a cabo la homopolimerización así como la copolimerización atáctica y la copolimerización en bloque de estas olefinas. En la copolimerización se puede seleccionar como monómero un dieno conjugado o un dieno no conjugado.

15 Se puede emplear tanto la polimerización en fase líquida como la polimerización en fase gaseosa. Como medio de reacción en la polimerización en fase líquida se puede utilizar un disolvente inerte seleccionado entre hidrocarburos alifáticos o aromáticos saturados tales como hexano, heptano, ciclohexano, nafta, extracto de petróleo, gasolina hidrogenada, queroseno, benceno, tolueno y xileno. La propia olefina también puede actuar como medio de reacción. Se puede llevar a cabo una prepolimerización antes de la polimerización. La polimerización se puede llevar 20 a cabo en modo discontinuo, en modo semi-continuo o en modo continuo.

La polimerización tiene lugar a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 150°C, preferentemente 50°C y 100°C. Se puede utilizar hidrógeno gaseoso como regulador del peso molecular.

25 En comparación con la técnica anterior, el sistema catalizador de la presente invención presenta las siguientes ventajas significativas cuando se utiliza en la polimerización de propileno:

1. La actividad del sistema catalizador de la presente invención se ve enormemente mejorada debido a la incorporación del 1,3-diéter.
- 30 2. Cuando el sistema catalizador de la presente invención se utiliza en la polimerización de propileno, la sensibilidad de ajuste del peso molecular del polipropileno con hidrógeno gaseoso es excelente.
3. La estereoespecificidad del polímero obtenido utilizando el sistema catalizador de la presente invención está comprendida entre el 92% y el 99,9%.
- 35 4. Cuando se utilizan los catalizadores del documento CN 1143651A en la polimerización de propileno, se debe añadir un donador de electrones externo con el fin de obtener el polímero con una estereoespecificidad superior al 99%. Si no se utiliza un donador de electrones externo, la estereoespecificidad del polímero resultante puede ser solo del 98% aproximadamente. No obstante, cuando se añade un donador de electrones externo en la polimerización de olefinas, la sensibilidad de los sitios activos de los catalizadores al hidrógeno gaseoso se reduce, la capacidad de ajuste del hidrógeno gaseoso sobre el peso molecular del polipropileno se vuelve mala 40 y la actividad de los catalizadores se reduce enormemente.

La estereoespecificidad del polímero preparado utilizando el sistema catalizador de la presente invención incluso sin donador de electrones externo es superior al 99%. Además, la actividad del sistema catalizador y la capacidad de ajuste del hidrógeno gaseoso sobre el peso molecular del polímero no se reduce significativamente.

45 Con el fin de que la invención se pueda entender con mayor profundidad, se proporcionan los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos solo con fines ilustrativos.

Ejemplo 1

50 Preparación del componente (A) del catalizador sólido:

Se introdujeron cloruro de magnesio anhidro (4,8 g), tolueno (95 ml), epoxi cloropropano (EPC) (4,0 ml) y tributilfosfato (TBP) (12,5 ml) en un reactor que se había purgado exhaustivamente con nitrógeno altamente 55 purificado. La temperatura se incrementó hasta 50°C con agitación, y la mezcla se mantuvo a esa temperatura durante 2,5 horas, mientras los sólidos se disolvían completamente. Se añadió anhídrido ftálico (1,4 g) a la disolución, y a continuación la disolución se mantuvo durante 1 hora más a 50°C. La disolución se enfrió a -25°C. A continuación se añadió tetracloruro de titanio (56 ml) gota a gota durante el transcurso de 1 hora. La disolución se calentó lentamente hasta 80°C, mientras se precipitaba un producto sólido. Se añadió 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno 60 (2,0 g) y la mezcla se mantuvo a una temperatura de 80°C durante 1 hora. La fracción sólida se recogió por filtración y se lavó a 110°C con tolueno (2 × 100 ml). Se obtuvo un precipitado sólido amarillo parduzco. A continuación el sólido se trató con tolueno (60 ml) y tetracloruro de titanio (40 ml) durante 2 horas a 90°C. Después de eliminar el filtrado, se repitió la etapa de tratamiento. El sólido se lavó con tolueno (3 × 100 ml), y a continuación con hexano (4 × 100 ml) para obtener 6,0 g de un sólido que contenía el 2,65% en peso de titanio, el 16,70% en peso de magnesio, 65 el 52,53% en peso de cloro y el 18,01% en peso de 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno.

Ejemplo 2

Se introdujeron trietilaluminio (0,0025 mol) y el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) preparado en el Ejemplo 1 en un autoclave de acero inoxidable de 5 l que se había purgado exhaustivamente con propileno. Después de introducir 2,3 l de propileno y 1000 ml de hidrógeno, la temperatura se incrementó hasta 70°C. El propileno se polimerizó durante 1 hora. La cantidad del polímero resultante fue de 352 g. El índice de fusión, la estereoespecificidad y la densidad aparente del polímero son 2,5 g/10 min, 97,2% y 0,46 g/ml, respectivamente.

Ejemplo 3

Se siguió el Ejemplo 2 excepto en la cantidad de hidrógeno que se modificó a 3000 ml. El índice de fusión del polímero resultante es 25,4 g/10 min.

Ejemplo 4

Se siguió el Ejemplo 2 excepto en la cantidad de hidrógeno que se modificó a 5000 ml. El índice de fusión del polímero resultante es 100 g/10 min.

Ejemplo 5

Se introdujeron cloruro de magnesio anhidro (4,8 g), tolueno (95 ml), epoxi cloropropano (EPC) (4,0 ml) y tributilfosfato (TBP) (12,5 ml) en un reactor que se había purgado exhaustivamente con nitrógeno altamente purificado. La temperatura se incrementó hasta 50°C con agitación, y la mezcla se mantuvo a esa temperatura durante 2,5 horas, mientras los sólidos se disolvían completamente. Se añadió anhídrido ftálico (0,7 g) y 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno (2,0 g) a la disolución, y a continuación la disolución se mantuvo durante 1 hora más a 50°C. La disolución se enfrió a -25°C. A continuación se añadió tetracloruro de titanio (56 ml) gota a gota durante el transcurso de 1 hora. La disolución se calentó lentamente hasta 80°C, mientras se precipitaba un producto sólido. Se añadió 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno (0,2 g) y la mezcla se mantuvo a una temperatura de 80°C durante 1 hora. La fracción sólida se recogió por filtración y se lavó a 110°C con tolueno (2 × 100 ml). Se obtuvo un precipitado sólido amarillo parduzco. A continuación el sólido se trató con tolueno (60 ml) y tetracloruro de titanio (40 ml) durante 0,5 horas a 110°C. Después de eliminar el filtrado, la etapa de tratamiento se repitió tres veces. El sólido se lavó con tolueno (3 × 100 ml), y a continuación con hexano (4 × 100 ml) para obtener 5,8 g de un sólido que contenía el 2,05% en peso de titanio, el 17,81% en peso de magnesio, el 55,08% en peso de cloro y el 20,28% en peso de 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno.

Ejemplo 6

Se siguió el Ejemplo 2 excepto en que se utilizó el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) preparado en el Ejemplo 5. El índice de fusión y la estereoespecificidad del polímero resultante son 2,6 g/10 min y 99,0%, respectivamente.

Ejemplo 7

Se siguió el Ejemplo 6 excepto en la cantidad de hidrógeno que se modificó a 3000 ml. El índice de fusión del polímero resultante es 23,4 g/10 min.

Ejemplo 8

Se siguió el Ejemplo 6 excepto en la cantidad de hidrógeno que se modificó a 5000 ml. El índice de fusión del polímero resultante es 125 g/10 min.

Ejemplo comparativo 1

Se siguió el Ejemplo 1 excepto en que el 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno (2,0 g) se cambió por diisobutilftalato (1,6 ml) para obtener 5,6 g de un sólido que contenía el 2,72% en peso de titanio, el 17,81% en peso de magnesio, el 54,53% en peso de cloro y el 10,23% en peso de diisobutilftalato.

Ejemplo comparativo 2

Se introdujeron trietilaluminio (0,0025 mol), metilciclohexildimetoxisilano (0,0001 mol) y el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) preparado en el Ejemplo comparativo 1 en un autoclave de acero inoxidable de 5 l que se había purgado exhaustivamente con propileno. Después de introducir 2,5 l de propileno y 500 mol hidrógeno, la temperatura se incrementó hasta 70°C. El propileno se polimerizó durante 1 hora. La cantidad del polímero resultante fue de 182 g. El índice de fusión y la estereoespecificidad del polímero son 2,1 g/10 min y 99,0%, respectivamente.

Ejemplo comparativo 3

Se siguió el Ejemplo comparativo 2 excepto en la cantidad de hidrógeno que se modificó a 4000 ml. El índice de fusión del polímero resultante es 19,3 g/10 min.

5

Ejemplo comparativo 4

Se siguió el Ejemplo comparativo 2 excepto en la cantidad de hidrógeno que se modificó a 6000 ml. El índice de fusión del polímero resultante es 32,7 g/10 min.

10

Ejemplo 9

Se siguió el Ejemplo 1 excepto en la cantidad de 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno que se modificó a 0,8 g y la temperatura de tratamiento se modificó a 110°C desde 90°C. Se obtuvo el sólido (5,4 g). El sólido contenía el 2,15% en peso de titanio y el 13,17% en peso de 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno.

15

Ejemplo 10

Se siguió el Ejemplo 2 excepto en que se utilizó el componente del catalizador sólido (5 mg) preparado en el Ejemplo 9 para obtener 162 g del polímero. El índice de fusión y la estereoespecificidad del polímero fueron de 3,6 g/10 min y 91,5%, respectivamente.

20

Ejemplo 11

Se siguió el Ejemplo comparativo 2 excepto que se utilizó el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) preparado en el Ejemplo 9 para obtener 150 g del polímero resultante. El índice de fusión y la estereoespecificidad del polímero fueron de 2,2 g/10 min y 95,8%, respectivamente.

25

Ejemplo 12

30

Se siguió el Ejemplo 1 excepto en que se modificó la cantidad de 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno a 4,5 g para obtener 5,4 g de un sólido que contenía el 3,41% en peso de titanio, el 15,23% en peso de magnesio, el 50,22% en peso de cloro y el 29,15% en peso de 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno.

Ejemplo 13

Se siguió el Ejemplo 2 excepto en que se utilizó el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) preparado en el Ejemplo 12 para obtener 102 g del polímero resultante. El índice de fusión y la estereoespecificidad del polímero fueron de 2,6 g/10 min y 98,9%, respectivamente.

35

Ejemplo 14

Se introdujeron cloruro de magnesio anhidro (4,8 g), tolueno (95 ml), epoxi cloropropano (EPC) (4,0 ml) y tributilfosfato (TBP) (12,5 ml) en un reactor que se había purgado exhaustivamente con nitrógeno altamente purificado. La temperatura se incrementó hasta 50°C con agitación, y la mezcla se mantuvo a esa temperatura durante 2,5 horas, mientras los sólidos se disolvían completamente. Se añadió 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno (1,4 g) a la disolución, y a continuación la disolución se mantuvo durante 1 hora más a 50°C. La disolución se enfrió a -25°C. A continuación se añadió tetracloruro de titanio (56 ml) gota a gota durante el transcurso de 1 hora. La disolución se calentó lentamente hasta 80°C, mientras se precipitaba un producto sólido. Se añadió 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno (0,5 g) y la mezcla se mantuvo a una temperatura de 80°C durante 1 hora. La fracción sólida se recogió por filtración y se lavó a 110°C con tolueno (2 × 100 ml). Se obtuvo un precipitado sólido amarillo parduzco. A continuación el sólido se trató con tolueno (60 ml) y tetracloruro de titanio (40 ml) durante 0,5 horas a 110°C. Después de eliminar el filtrado, la etapa de tratamiento se repitió tres veces. El sólido se lavó con tolueno (3 × 100 ml), y a continuación con hexano (4 × 100 ml) para obtener 5,8 g de un sólido que contenía el 2,35% en peso de titanio, el 16,89% en peso de magnesio, el 53,38% en peso de cloro y el 17,94% en peso de 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno.

45

50

55

Ejemplo 15

Se siguió el Ejemplo 2 excepto en que se utilizó el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) preparado en el Ejemplo 14 para obtener 605 g del polímero resultante. El índice de fusión y la estereoespecificidad del polímero fueron de 2,9 g/10 min y 97,2%, respectivamente.

60

Ejemplo 16

Se siguió el Ejemplo 15 excepto en la cantidad de hidrógeno que se modificó a 3000 ml. El índice de fusión del polímero resultante es 31,0 g/10 min.

65

Ejemplo 17

Se siguió el Ejemplo comparativo 2 excepto en que se utilizó el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) 5 preparado en el Ejemplo 14 para obtener 510 g del polímero resultante. El índice de fusión y la estereoespecificidad del polímero fueron de 2,2 g/10 min y 98,8%, respectivamente.

Ejemplo 18

10 Se siguió el Ejemplo 17 excepto en la cantidad de hidrógeno que se modificó a 3000 ml. El índice de fusión del polímero resultante es 23,8 g/10 min.

Ejemplo 19

15 Se introdujeron cloruro de magnesio anhidro (4,8 g), tolueno (95 ml), epoxi cloropropano (EPC) (4,0 ml) y tributilfosfato (TBP) (12,5 ml) en un reactor que se había purgado exhaustivamente con nitrógeno altamente purificado. La temperatura se incrementó hasta 50°C con agitación, y la mezcla se mantuvo a esa temperatura durante 2,5 horas, mientras los sólidos se disolvían completamente. Se añadió 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno (2,0 g) a la disolución, y a continuación la disolución se mantuvo durante 1 hora más a 50°C. La disolución se enfrió a -25°C.

20 A continuación se añadió tetracloruro de titanio (56 ml) gota a gota durante el transcurso de 1 hora. La disolución se calentó lentamente hasta 80°C, mientras se precipitaba un producto sólido. La mezcla se mantuvo a una temperatura de 80°C durante 1 hora. La fracción sólida se recogió por filtración y se lavó a 110°C con tolueno (2 × 100 ml). Se obtuvo un precipitado sólido amarillo parduzco. A continuación el sólido se trató con tolueno (60 ml) y tetracloruro de titanio (40 ml) durante 0,5 horas a 110°C. Después de eliminar el filtrado, la etapa de tratamiento se repitió tres veces. El sólido se lavó con tolueno (3 × 100 ml), y a continuación con hexano (4 × 100 ml) para obtener 5,8 g de un sólido que contenía el 2,30% en peso de titanio y el 19,24% en peso de 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno.

Ejemplo 20

30 Se siguió el Ejemplo 2 excepto en que se utilizó el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) preparado en el Ejemplo 19 para obtener 600 g del polímero resultante. El índice de fusión y la estereoespecificidad del polímero fueron de 2,9 g/10 min y 97,6%, respectivamente

Ejemplo 21

35 Se introdujeron cloruro de magnesio anhidro (4,8 g), tolueno (95 ml), epoxi cloropropano (EPC) (4,0 ml) y tributilfosfato (TBP) (12,5 ml) en un reactor que se había purgado exhaustivamente con nitrógeno altamente purificado. La temperatura se incrementó hasta 50°C con agitación, y la mezcla se mantuvo a esa temperatura durante 2,5 horas, mientras los sólidos se disolvían completamente. Se añadió anhídrido ftálico (1,4 g) a la disolución, y a continuación la disolución se mantuvo durante 1 hora más a 50°C. La disolución se enfrió a -25°C. A continuación se añadió tetracloruro de titanio (56 ml) gota a gota durante el transcurso de 1 hora. La disolución se calentó lentamente hasta 80°C, mientras se precipitaba un producto sólido. La mezcla se mantuvo a una temperatura de 80°C durante 1 hora. La fracción sólida se recogió por filtración y se lavó a 110°C con tolueno (2 × 100 ml). Se obtuvo un precipitado sólido amarillo parduzco. A continuación el sólido se trató con tolueno (60 ml) y tetracloruro de titanio (40 ml) y 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno (3,0 g) durante 2 horas a 110°C. Después de eliminar el filtrado, se repitió la etapa de tratamiento con tolueno (60 ml) y tetracloruro de titanio (40 ml). El sólido se lavó con tolueno (3 × 100 ml), y a continuación con hexano (4 × 100 ml) para obtener 6,7 g de un sólido que contenía el 2,61% en peso de titanio, el 16,25% en peso de magnesio, el 52,36% en peso de cloro y el 20,83% en peso de 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno.

Ejemplo 22

Se siguió el Ejemplo 2 excepto en que se utilizó el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) preparado en el Ejemplo 21 para obtener 212 g del polímero resultante. El índice de fusión, la estereoespecificidad y la densidad 55 aparente del polímero resultante son 2,7 g/10 min, 99,2% y 0,45 g/ml, respectivamente.

Ejemplo 23

Se siguió el Ejemplo 1 excepto en la cantidad de 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno (2,0 g) que se modificó a 2-isopropil-2- 60 isopentil-1,3-dimetoxipropano (1,7 g) y la temperatura de tratamiento se modificó a 110°C desde 90°C. Se obtuvo el sólido (5,7 g). El sólido contenía el 2,31% en peso de titanio y el 16,01% en peso de 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano.

Ejemplo 24

65 Se siguió el Ejemplo 2 excepto en que se utilizó el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) preparado en el

Ejemplo 23 para obtener 297 g del polímero resultante. El índice de fusión, la estereoespecificidad y la densidad aparente del polímero resultante son 2,7 g/10 min, 98,2% y 0,45 g/ml, respectivamente.

Ejemplo 25

5 Se introdujeron cloruro de magnesio anhidro (4,8 g), tolueno (95 ml), epoxi cloropropano (EPC) (4,0 ml) y tributilfosfato (TBP) (12,5 ml) en un reactor que se había purgado exhaustivamente con nitrógeno altamente purificado. La temperatura se incrementó hasta 50°C con agitación, y la mezcla se mantuvo a esa temperatura durante 2,5 horas, mientras los sólidos se disolvían completamente. Se añadió anhídrido ftálico (0,7 g) y 2-isopropil-10 2-isopentil-1,3-dimetoxipropano (1,7 g) a la disolución, y a continuación la disolución se mantuvo durante 1 hora más a 50°C. La disolución se enfrió a -25°C. A continuación se añadió tetracloruro de titanio (56 ml) gota a gota durante el transcurso de 1 hora. La disolución se calentó lentamente hasta 80°C, mientras se precipitaba un producto sólido. Se añadió 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano (0,2 g) y la mezcla se mantuvo a una temperatura de 80°C durante 1 hora. La fracción sólida se recogió por filtración y se lavó a 110°C con tolueno (2 × 100 ml). Se obtuvo un 15 precipitado sólido amarillo parduzco. A continuación el sólido se trató con tolueno (60 ml) y tetracloruro de titanio (40 ml) durante 2 horas a 110°C. Después de eliminar el filtrado, la etapa de tratamiento se repitió tres veces. El sólido se lavó con tolueno (3 × 100 ml), y a continuación con hexano (4 × 100 ml) para obtener 5,9 g de un sólido que contenía el 2,52% en peso de titanio y el 17,2% en peso de 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano.

20 Ejemplo 26

Se siguió el Ejemplo 2 excepto en que se utilizó el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) preparado en el Ejemplo 25 y se modificó el tiempo de polimerización a 1 hora para obtener 440 g del polímero resultante. El índice de fusión, la estereoespecificidad y la densidad aparente del polímero resultante son 2,8 g/10 min, 99,2% y 0,46 g/ml, 25 respectivamente.

Ejemplo comparativo 5

Se siguió el Ejemplo 1 del documento CN1143651A para obtener un componente catalizador sólido que contenía el 30 3,6% en peso de titanio y el 16,9% en peso de 9,9-bis-(metoximetil)fluoreno.

Ejemplo comparativo 6

Se siguió el Ejemplo 2 excepto en que se utilizó el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) preparado en el 35 Ejemplo comparativo 5 para obtener 390 g del polímero resultante. El índice de fusión y la estereoespecificidad del polímero resultante son 2,8 g/10 min y 97,9%, respectivamente.

Ejemplo comparativo 7

40 Se siguió el Ejemplo comparativo 6 excepto en la cantidad de hidrógeno que se modificó a 4000 ml. El índice de fusión del polímero resultante es 32,9 g/10 min.

Ejemplo comparativo 8

45 Se siguió el Ejemplo comparativo 2 excepto en que se utilizó el componente (A) del catalizador sólido (5 mg) preparado en el Ejemplo comparativo 5 y la cantidad de hidrógeno que se modificó a 4000 ml. El índice de fusión del polímero resultante es 26,1 g/10 min.

50

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un sistema catalizador para la (co)polimerización de olefinas, que consiste en los siguientes componentes:

5

- (A) Un componente catalizador sólido que comprende titanio, magnesio, halógeno y un 1,3-diéter;
- (B) Un compuesto orgánico de aluminio; y opcionalmente
- (C) Un compuesto orgánico de silicio,

10 que comprende las etapas de:

preparar el componente (A) mediante disolución de un haluro de magnesio en un sistema disolvente que consiste en un compuesto orgánico epoxi, un compuesto orgánico de fósforo y opcionalmente un diluyente inerte para formar una solución homogénea; mezcla de la solución homogénea con un tetrahaluro de titanio o sus derivados para formar una mezcla; precipitación de un sólido a partir de la mezcla en presencia de al menos un precipitante auxiliar; tratamiento del sólido con el 1,3-diéter para cargar el dietiléter sobre el sólido, donde la etapa de tratamiento del sólido se puede omitir cuando el precipitante auxiliar comprende el 1,3-diéter; y tratamiento del sólido cargado con el dietiléter con un tetrahaluro de titanio o sus derivados y el diluyente inerte, y puesta en contacto del componente (A) con el componente (B) y opcionalmente con el componente (C).

20

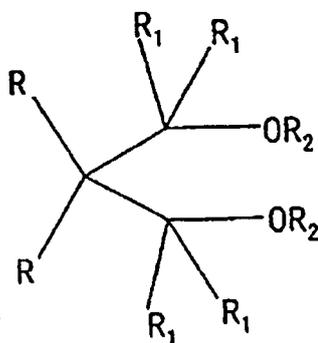
2. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho precipitante auxiliar se selecciona entre anhídridos orgánicos, ácidos orgánicos, éteres, aldehídos y cetonas.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho precipitante auxiliar se selecciona entre anhídrido acético, anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido piromelítico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetona, metiletilcetona, benzofenona, dimetiléter, dietiléter, dipropiléter, dibutiléter, diamiléter, y 1,3-diéter y cualquiera de sus combinaciones.

25

4. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho 1,3-diéter se selecciona entre los compuestos con la fórmula general:

30



En la que cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀, con la condición de que todos los grupos R no pueden ser hidrógeno o CH₃;

35

Cada R₁ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

Cada R₂ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

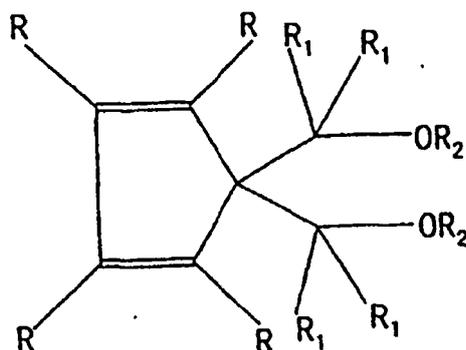
40

Dos R pueden estar unidos entre sí para formar estructuras cíclicas condensadas saturadas o insaturadas, opcionalmente sustituidas con un radical seleccionado del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀; y

45

la cantidad del 1,3-diéter es de 0,04 a 1 mol, por mol del haluro de magnesio,.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho 1,3-diéter se selecciona entre los compuestos de fórmula general:



En la que cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

5

Cada R₁ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

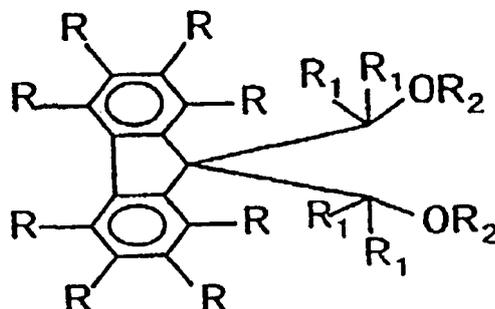
Cada R₂ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

10

Dos o más grupos R pueden estar unidos entre sí para formar estructuras cíclicas condensadas saturadas o insaturadas, opcionalmente sustituidas con un radical seleccionado del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀.

15

6. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho 1,3-diéter se selecciona entre los compuestos con la fórmula general:



20 En la que cada R es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

Cada R₁ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

25

Cada R₂ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

Dos o más grupos R pueden estar unidos entre sí para formar estructuras cíclicas condensadas saturadas o insaturadas, opcionalmente sustituidas con un radical seleccionado del grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀.

30

7. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho 1,3-diéter se selecciona entre el grupo que consiste en:

35

- 2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano;
- 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
- 2-butil-1,3-dimetoxipropano;
- 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano;
- 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano;
- 2-fenil-1,3-dimetoxipropano;

40

- 2-cumil-1,3-dimetoxipropano;
 2-(2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano;
 2-(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano;
 2-(para-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano;
 5 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano;
 2-(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano;
 2-(2-fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano;
 2-(1-decahidronaftalenil)-1,3-dimetoxipropano;
 2-(para-*terc*-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano;
 10 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano;
 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano;
 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano;
 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano;
 2,2-diisopropil-1,3-dimetoxipropano;
 15 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano;
 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano;
 2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano;
 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano;
 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
 20 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano;
 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano;
 2,2-bis-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano;
 2,2-bis-(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano;
 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano;
 25 2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano;
 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano;
 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano;
 2,2-dibencil-1,3-dimetoxipropano;
 2,2-bis-(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano;
 30 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
 2-(1-metilbutil)-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
 2-(1-metilbutil)-2-*sec*-butil-1,3-dimetoxipropano;
 2,2-di-*sec*-butil-1,3-dimetoxipropano;
 2,2-di-*terc*-butil-1,3-dimetoxipropano;
 35 2,2-di-neopentil-1,3-dimetoxipropano;
 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano;
 2-fenil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
 2-fenil-2-*sec*-butil-1,3-dimetoxipropano;
 2-bencil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
 40 2-bencil-2-*sec*-butil-1,3-dimetoxipropano;
 2-fenil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano;
 2-ciclopentil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
 2-ciclopentil-2-*sec*-butil-1,3-dimetoxipropano;
 2-ciclohexil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
 45 2-ciclohexil-2-*sec*-butil-1,3-dimetoxipropano;
 2-ciclohexil-2-*sec*-butil-1,3-dimetoxipropano;
 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano;
 1,1-bis-(metoximetil)-ciclopentadieno;
 1,1-bis-(metoximetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno;
 50 1,1-bis-(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafenilciclopentadieno;
 1,1-bis-(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadieno;
 1,1-bis-(metoximetil)-3,4-diciclopentilciclopentadieno;
 1,1-bis-(metoximetil)-indeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-2,3-dimetilindeno;
 55 1,1-bis-(metoximetil)-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-4,7-dimetilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-3,6-dimetilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-4-fenilindeno;
 60 1,1-bis-(metoximetil)-4-fenil-2-metilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-4-ciclohexilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-(3,3,3-trifluoropropil)indeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-trimetilsililindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-trifluorometilindeno;
 65 1,1-bis-(metoximetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-metilindeno;

- 1,1-bis-(metoximetil)-7-ciclopentilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-isopropilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-ciclohexilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-*terc*-butilindeno;
 5 1,1-bis-(metoximetil)-7-*terc*-butil-2-metilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-7-fenilindeno;
 1,1-bis-(metoximetil)-2-fenilindeno;
 9,9-bis-(metoximetil)-fluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-2,3,6,7-tetrametilfluoreno;
 10 9,9-bis-(metoximetil)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-2,3-benzofluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-2,3,6,7-dibenzofluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-2,7-diisopropilfluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-1,8-diclorofluoreno;
 15 9,9-bis-(metoximetil)-2,7-diisopropilfluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-1,8-difluorofluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno;
 9,9-bis-(metoximetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofluoreno;
 20 9,9-bis-(metoximetil)-4-*terc*-butilfluoreno;
 1,1-bis-(1'-butoxietil)-ciclopentadieno;
 1,2-bis-(1'-isopropoxi-n-propil)ciclopentadieno;
 1-metoximetil-1-(1'-metoxietil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno;
 1,1-bis-(α -metoxibencil)indeno;
 25 1,1-bis-(fenoximetil)indeno;
 1,1-bis-(1'-metoxietil)-5,6-dicloroindeno;
 1,1-bis-(fenoximetil)-3,6-diciclohexilindeno;
 1-metoximetil-1-(1'-metoxietil)-7-*terc*-butilindeno;
 1,1-bis-[2-(2'-metoxipropil)]-2-metilindeno;
 30 9,9-bis-(α -metoxibencil)fluoreno;
 9,9-bis-(1'-isopropoxi-n-butyl-4,5-difenilfluoreno);
 9,9-bis-(1'-metoxietil)fluoreno;
 9-(metoximetil)-9-(1'-metoxietil)-2,3,6,7-tetrafluorofluoreno;
 9-metoximetil-9-pentoximetilfluoreno;
 35 9-metoximetil-9-etoximetilfluoreno;
 9-metoximetil-9-(1'-metoxietil)-fluoreno;
 9-metoximetil-9-[2-(2'-metoxipropil)]-fluoreno;
 1,1-bis-(metoximetil)-2,5-ciclohexadieno;
 1,1-bis-(metoximetil)benzofluoreno;
 40 7,7-bis-(metoximetil)-2,5-norbornadieno;
 9,9-bis-(metoximetil)-1,4-metanodihidronaftaleno;
 9,9-bis-(metoximetil)-9,10-dihidroantraceno;
 1,1-bis(metoximetil)-1,2-dihidronaftaleno;
 4,4-bis-(metoximetil)-1-fenil-3,4-dihidronaftaleno;
 45 4,4-bis-(metoximetil)-1-fenil-1,4-dihidronaftaleno;
 5,5-bis-(metoximetil)-1,3,6-cicloheptatrieno.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el componente (B) es un compuesto orgánico de aluminio con la fórmula AlR_nX_{3-n} en la que cada R es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que
 50 tiene 1-20 átomos de carbono, X es un halógeno, y es n un número comprendido entre 1 y 3.

9. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el componente (B) es un compuesto de trialquilaluminio tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio y trioctilaluminio; compuestos de alquilaluminio hidrogenados tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de di-isobutilaluminio; compuestos de
 55 alquilaluminio halogenados tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-isobutilaluminio, sesquicloruro de sesquietilaluminio y dicloruro de etilaluminio y sus mezclas.

10. El procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** el componente (B) es trietilaluminio y tri-isobutilaluminio.

60 11. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el componente (C) es un compuesto orgánico de silicio con la fórmula $R_nSi(OR')_{4-n}$ en la que cada uno de R y R' se selecciona independientemente entre alquilo, cicloalquilo, arilo y haloalquilo y n es un número entero de comprendido entre 0 y 3.

12. El procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el componente (C) es trimetilmtoxosilano, trimetiletoxosilano, metilciclohexildimetoxosilano, dibutildimetoxosilano, dimetildimetoxosilano, dimetildietoxosilano, difenildimetoxosilano, difenildietoxosilano, feniltrietoxosilano, feniltrimetoxosilano, y sus mezclas.

5 13. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el componente (C) se sustituye con 1,3-diéter.