

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 017**

51 Int. Cl.:

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C07F 3/02 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2009 E 09847203 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2454290**

54 Título: **Aducto de haluro de magnesio esférico, componente de catalizador y catalizador para la polimerización de olefinas preparado a partir del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2014

73 Titular/es:

**CHINA PETROLEUM&CHEMICAL CORPORATION
(50.0%)**

**22 Chaoyangmenbei Street, Chaoyang District
Beijing 100728, CN y**

**BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL
INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL
CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**XIA, XIANZHI;
LIU, YUEXIANG;
ZHANG, JIGUI;
WANG, XINSHENG;
GAO, PING;
QIAO, SUZHEN;
YIN, MAOPING;
LI, WEILI;
ZHANG, TIANYI;
PENG, RENQI;
CHEN, YING y
ZHANG, ZHIHUI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 478 017 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

Aducto de haluro de magnesio esférico, componente de catalizador y catalizador para la polimerización de olefinas preparado a partir del mismo

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un aducto de haluro de magnesio esférico, y a un componente de un catalizador y a un catalizador preparado a partir del aducto como soporte y que es útil en la polimerización de olefinas, en particular la polimerización de propileno. Más específicamente, la presente invención se refiere a un aducto de haluro de magnesio esférico, que comprende al menos tres componentes: un haluro de magnesio, un alcohol y un componente de o-alcoxibenzoato, a un componente de catalizador que comprende un producto de reacción del aducto con un compuesto de titanio y opcionalmente un compuesto interno dador de electrones y al uso del componente de catalizador.

10

Antecedentes de la invención

La preparación de los catalizadores de Ziegler-Natta mediante el soporte de un compuesto de titanio y un compuesto dador de electrones sobre un soporte activo de haluro de magnesio es bien conocida en el estado de la técnica.

20

Un aducto de un haluro de magnesio y un alcohol se usa frecuentemente como el soporte activo de haluro de magnesio, y reacciona con un haluro de titanio y un compuesto dador de electrones para dar un componente de catalizador esférico, que, junto con un cocatalizador y, opcionalmente, un compuesto dador de electrones externo, constituye un catalizador. Cuando se usa en la polimerización de olefinas, en particular en la polimerización de propileno, dicho catalizador exhibe una actividad relativamente alta en la polimerización y una mayor estereoespecificidad.

25

Aductos conocidos de haluro de magnesio/alcohol comprenden generalmente componentes binarios: dicloruro de magnesio y un alcohol. Algunos de los aductos conocidos de alcoholes además comprenden una cantidad secundaria de agua. Tales aductos de alcoholes pueden prepararse por procedimientos conocidos, tales como procedimientos de secado por pulverización, procedimientos de enfriamiento por pulverización, procedimientos de extrusión a alta presión, o procedimientos de agitación a alta velocidad. Los aductos de dicloruro de magnesio/alcohol se describen en, por ejemplo, los documentos US 4.421.674, US 4.469.648, WO 8707620, WO 9311166, US 5.100.849, US 6.020.279, US 4.399.054, EP 0 395 383, US 6.127.304 y US 6.323.152.

30

Se ha encontrado que cuando los catalizadores preparados a partir de dichos aductos de dicloruro de magnesio/alcohol se usan en polimerización de olefinas, tiene lugar fácilmente un fenómeno de craqueo de las partículas de catalizador así como de las partículas del polímero, de tal modo que hay presencia de demasiadas partículas finas de polímero. Una razón principal podría ser que los sitios activos catalíticos formados en los soportes del aducto por reacción de los aductos con haluros de titanio y compuestos dadores de electrones no se distribuyen uniformemente. Para solventar este inconveniente, se ha intentado introducir el compuesto dador de electrones durante la preparación de los soportes de aductos de dicloruro de magnesio/alcohol. Por ejemplo, la técnica descrita en la patente china ZL02136543.1 y el documento CN563112A introduce un dador de electrones interno bien conocido en la técnica, tal como un ftalato, en la preparación del soporte para formar así un soporte de varios componentes esférico de "dicloruro de magnesio-alcohol-ftalato", que posteriormente reacciona con tetracloruro de titanio para formar un componente de catalizador. Sin embargo, debido a que el soporte de varios componentes esférico es probablemente viscoso durante la preparación del mismo, es difícil formar partículas esféricas que tengan el diámetro de partícula deseado (los soportes esféricos descritos tienen tamaños de partícula promedio, D50, en el intervalo entre 70 y 200 micrómetros). Además, cuando se usan en polimerización de propileno, el catalizador muestra una actividad catalítica de, como máximo 406 g de PP/g de cat. Por lo tanto, el catalizador no es satisfactorio.

35

40

45

50

La solicitud de patente china CN101050245A divulga un soporte esférico de aducto que tiene una fórmula general $MgX_2 \cdot mROH \cdot nE \cdot pH_2O$, en la que E es un compuesto hidrocarburo gem-dihidrocarbiloxi. El soporte tiene una distribución de tamaño de partícula más estrecho y el tamaño de partícula promedio del soporte puede controlarse más fácilmente. El componente de catalizador preparado por reacción del soporte del aducto con un compuesto de titanio tiene una buena respuesta al hidrógeno cuando se usa en polimerización de olefinas, en particular en la polimerización de propileno, y el polímero obtenido tiene una buena morfología de partícula. Sin embargo, cuando el componente de catalizador se usa en la polimerización de propileno a una mayor concentración de hidrógeno, su estereoespecificidad, especialmente el índice de isotacticidad del polímero obtenido, que tiene un mayor índice de fusión, necesita ser mejorado adicionalmente.

55

60

La solicitud de patente china CN85101441A describe un procedimiento para la polimerización de una alfa-monolefina en presencia de determinados sistemas en soporte de catalizadores de coordinación que comprende (a) un procatalizador, (b) un cocatalizador, y (c) un agente de control de selectividad, en el que (a) es una composición que comprende dicloruro de magnesio, tetracloruro de titanio, y un dador de electrones; (b) es un trialkilaluminio; y (c) es una combinación de un agente fuerte de control de la selectividad y un agente débil de control de la selectividad. Dicho agente fuerte de control de la selectividad puede ser un alcoxibenzoato, preferentemente un *p*-alcoxibenzoato, y el agente débil de control de la selectividad es un éter o una amina terciaria. Sin embargo, en el caso de la polimerización de polipropileno, los polímeros resultantes tienen índices de isotacticidad inferiores, cuando se usa bien el alcoxibenzoato

65

solo o bien la combinación del agente fuerte de control de la selectividad y el agente débil del control de la selectividad.

La solicitud de patente china CN1743347A divulga la incorporación de compuestos de *o*-alcoxibenzoato como dadores de electrones internos en los componentes de catalizador de polimerización de olefinas. Dicha solicitud de patente divulga que, cuando se usa como dador de electrones interno una combinación de un componente de *o*-alcoxibenzoato y un compuesto ftalato, puede mejorarse la respuesta al hidrógeno del catalizador resultante. Sin embargo, usando dicho catalizador, el polipropileno resultante, que tiene un alto índice de fusión, tendrá un índice de isotacticidad inferior.

Así, aún existe la necesidad de catalizadores para la polimerización de olefinas, que mostrarán una alta actividad de polimerización, una mayor estereoespecificidad y un rendimiento que puede obtener polipropileno de mayor índice isotáctico, con mayor índice de fusión a mayor concentración de hidrógeno, y que proporcionarán un polímero que tenga una buena morfología de partícula y una densidad de masa superior.

Sumario de la invención

Los inventores hicieron estudios diligentemente y, como resultado, han encontrado, de manera sorprendente, que la incorporación de un compuesto de *o*-alcoxibenzoato, bien formado *in situ* o bien añadido como tal, a un soporte de aducto de haluro de magnesio/alcohol da resultados excelentes, en comparación con el caso en que no se usa el compuesto de *o*-alcoxibenzoato o se introduce un compuesto de *o*-alcoxibenzoato durante la preparación de un componente de catalizador sólido a partir de un soporte de aducto de haluro de magnesio/alcohol. Por ejemplo, los soportes resultantes tienen buena morfología de partícula y cuando se usan en la polimerización de olefinas, especialmente en la polimerización de propileno, los catalizadores preparados a partir de tales soportes que contienen *o*-alcoxibenzoatos muestran una estereoespecificidad relativamente alta, incluso a una concentración mayor de hidrógeno proporcionado para preparar un polímero con mayor índice de fusión. Un polímero tal, que tiene un mayor índice de fusión y un mayor índice de isotacticidad, tendrá buenas propiedades mecánicas y una buena procesabilidad, tal como se desea. Además, cuando se usa en polimerización de olefinas, especialmente en la polimerización de propileno, los catalizadores preparados a partir de soportes que contienen *o*-alcoxibenzoatos muestran mayores actividades de polimerización y los polímeros resultantes tienen buena morfología de partícula y menos partículas finas, de modo que los catalizadores son bastante adecuados para la producción a escala industrial de polipropileno.

Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar un aducto de haluro de magnesio esférico que comprende un haluro de magnesio, un alcohol y un compuesto de *o*-alcoxibenzoato.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para preparar el aducto de haluro de magnesio esférico según la invención.

Otro objeto más de la invención es proporcionar un componente de catalizador que contiene titanio para la polimerización de olefinas, que comprende un producto de reacción del aducto de haluro de magnesio esférico de la invención, un compuesto de titanio, y, opcionalmente, un dador de electrones interno.

Otro objeto más de la invención es proporcionar un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende un producto de reacción de

- a) el componente catalizador que contiene titanio según la invención;
- b) un alquilaluminio como cocatalizador; y
- c) opcionalmente, un dador de electrones externo.

Aún otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es H, o arilo o alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que comprende poner en contacto la(s) olefina(s) con el catalizador de acuerdo con la invención en condiciones de polimerización.

Descripción detallada de las realizaciones preferentes

Tal como se usa en el presente documento, el término "polimerización" pretende incluir homopolimerización y copolimerización.

Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero" pretende incluir homopolímero, copolímero y terpolímero.

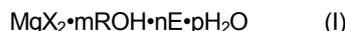
Tal como se usa en el presente documento, la expresión "componente de catalizador" pretende querer decir el componente del principal catalizador o procatalizador, que, junto con un cocatalizador convencional, por ejemplo, un alquilaluminio, y opcionalmente un compuesto dador de electrones externo, constituye el catalizador para la polimerización de olefinas.

Tal como se usa en el presente documento, el término "catalizador" es sinónimo de la expresión "sistema catalizador", y comprende un componente de catalizador, un cocatalizador, y opcionalmente un compuesto dador de electrones

externo.

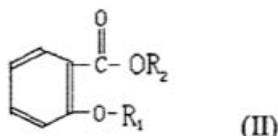
En el primer aspecto, la presente invención proporciona un aducto de haluro de magnesio representado por la siguiente fórmula (I):

5



10

en la que X es cloro, bromo, un alcoxi C₁-C₁₂, un cicloalcoxi C₃-C₁₀, o un ariloxi C₆-C₁₀, con la condición de que al menos un X sea cloro o bromo; R es un alquilo C₁-C₁₂, un cicloalquilo C₃-C₁₀, o un arilo C₆-C₁₀; E es un compuesto de *o*-alcoxibenzoato representado mediante la fórmula (II):



15

en el que los grupos R₁ y R₂ son, independientemente, un alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₂, un cicloalquilo C₃-C₁₀, un arilo C₆-C₁₀, un alcarilo C₇-C₁₀ o un aralquilo C₇-C₁₀, los grupos R₁ y R₂ son idénticos o diferentes del grupo R;

m está en el intervalo de 1,0 a 5,0, preferentemente de 1,5 a 3,5

20

n está en el intervalo de 0,001 a 0,5, preferentemente de 0,005 a 0,2; y

p está en el intervalo de 0 a 0,8.

25

En la fórmula (I), X es preferentemente cloro. Ejemplos del haluro de magnesio MgX₂, útil en la preparación del aducto de haluro de magnesio incluyen, pero sin limitación, dicloruro de magnesio, dibromuro de magnesio, cloruro de fenoximagnesio, cloruro de isopropoximagnesio y cloruro de butoximagnesio, siendo el dicloruro de magnesio preferente. Los haluros de magnesio pueden usarse solos o en combinación.

30

Los alcoholes útiles en la preparación del aducto de haluro de magnesio pueden representarse mediante la fórmula ROH, en la que R es un alquilo C₁-C₁₂, un cicloalquilo C₃-C₁₀, o un arilo C₆-C₁₀, preferentemente un alquilo C₁-C₄. Ejemplos de los alcoholes incluyen, pero sin limitación, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, n-pentanol, isopentanol, n-hexanol, n-octanol, 2-etilhexanol, etilenglicol y propilenglicol.

35

En la fórmula (II), R₁ y R₂ son, independientemente, un alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₂, un cicloalquilo C₃-C₁₀, un arilo C₆-C₁₀, un alcarilo C₇-C₁₀ o un aralquilo C₇-C₁₀, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, hexilo, isopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo, indenilo, bencilo o feniletilo. Preferentemente R₁ y R₂ son, independientemente, un alquilo lineal o ramificado C₁-C₆, un cicloalquilo C₃-C₆ o un arilo C₆-C₁₀. Más preferentemente, R₁ y R₂ son independientemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo o pentilo.

40

Ejemplos de compuestos de *o*-alcoxibenzoato representados mediante la fórmula (II) incluyen *o*-metoxibenzoato de metilo, *o*-metoxibenzoato de etilo, *o*-metoxibenzoato de n-propilo, *o*-metoxibenzoato de isopropilo, *o*-metoxibenzoato de n-butilo, *o*-metoxibenzoato de isobutilo, *o*-etoxibenzoato de metilo, *o*-etoxibenzoato de etilo, *o*-etoxibenzoato de n-propilo, *o*-etoxibenzoato de isopropilo, *o*-etoxibenzoato de n-butilo, y *o*-etoxibenzoato de isobutilo.

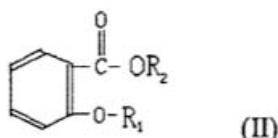
45

En una realización preferente, el aducto de haluro de magnesio según la invención tiene una composición representada mediante la fórmula (I)



50

en la que X es cloro; R es un alquilo C₁-C₄; m está en el intervalo de 1,5 a 3,5; n está en el intervalo de 0,005 a 0,2; E es un compuesto de *o*-alcoxibenzoato representado mediante la fórmula (II):



55

en la que R₁ es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o isobutilo; R₂ es idéntico o diferente a R y es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o isobutilo; y p es como se ha definido anteriormente.

El aducto anterior puede prepararse mediante procedimientos bien conocidos en la técnica, tales como procedimientos

de secado por pulverización, procedimientos de enfriamiento por pulverización, procedimientos de extrusión a alta presión, procedimientos por agitación a alta velocidad, o procedimientos en lecho rotatorio de super-gravedad (tal como el procedimiento descrito en el documento CN1580136A).

- 5 En general, un haluro de magnesio, un alcohol y un *o*-alcoxibenzoato o su precursor, por ejemplo haluro de *o*-alcoxibenzoilo, tal como cloruro, reaccionan en primer lugar entre sí en presencia o en ausencia de un medio líquido inerte a una temperatura elevada, siendo la temperatura final lo suficientemente alta como para que funda la mezcla de reacción, y preferentemente en el intervalo entre 100 °C y 140 °C. El medio líquido inerte es generalmente un disolvente de hidrocarburo alifático inerte, tal como queroseno, aceite de parafina, aceite de vaselina, aceite blanco, hexano y heptano, y cuando sea necesario, contiene opcionalmente un compuesto orgánico de silicio, tal como un aceite de silicona orgánica, por ejemplo aceite de dimetilsilicona o similares, y/o un tensioactivo. Posteriormente, el material fundido resultante se solidifica en un medio refrigerador para formar partículas sólidas, pudiendo ser el medio enfriador un disolvente de hidrocarburo inerte que tiene un punto de ebullición relativamente bajo, tal como pentano, hexano, heptano, gasolina, éter de petróleo y similares, y pudiendo controlarse a una temperatura de entre -60 °C y 30 °C, preferentemente de -40 °C a 0 °C, previamente a su puesta en contacto con la corriente de material fundido del aducto de haluro de magnesio.

En una realización preferente, el aducto de haluro de magnesio según la invención puede prepararse mediante un procedimiento que comprende las etapas de

- 20 (i) preparar un fundido de un haluro de magnesio por:

en un reactor cerrado, mezclando el haluro de magnesio, el alcohol, el *o*-alcoxibenzoato o su precursor (por ejemplo, haluro de *o*-alcoxibenzoilo, tal como cloruro) y un medio líquido inerte, y calentando la mezcla resultante a una temperatura entre 100 °C y 140 °C con agitación, para formar un material fundido de un aducto de haluro de magnesio,

en el que el haluro de magnesio se añade en una cantidad de entre 0,1 y 1,0 mol/litro de medio líquido inerte, y el alcohol y el *o*-alcoxibenzoato o su precursor se añaden en una cantidad de entre 1 a 5 moles y entre 0,001 y 0,5 moles, respectivamente, con respecto a un mol del haluro de magnesio;

30 en el que el medio líquido inerte es como se ha descrito anteriormente; y

en el que una cantidad traza de agua contenida en el haluro de magnesio y/o en el alcohol puede participar en la reacción para formar el aducto, y en la preparación del aducto de haluro de magnesio el orden de la adición de los materiales de partida es arbitrario; y

- (ii) formar partículas esféricas del aducto de haluro de magnesio mediante:

40 la aplicación de una acción de cizallamiento sobre el material fundido anterior del aducto de haluro de magnesio y, posteriormente, descargándolo en un medio refrigerador para formar partículas esféricas del aducto de haluro de magnesio,

en el que la aplicación de la acción de cizallamiento puede lograrse mediante un procedimiento convencional, tal como un procedimiento de agitación a alta velocidad (véase, por ejemplo, el documento CN 1330086), un procedimiento por pulverizado (ver, por ejemplo, el documento US 6.020.279), un procedimiento de lecho rotatorio de super-gravedad (ver, por ejemplo, el documento CN 1580136A) o un procedimiento con aparato para emulsionar (véase, por ejemplo, el documento CN 1463990A);

50 en el que el medio refrigerador es como se ha descrito anteriormente.

Después de un lavado con un disolvente de hidrocarburo inerte y de un secado, las partículas de aducto esféricas preparadas anteriormente pueden usarse en la preparación de componentes de catalizador para la polimerización de olefina.

- 55 En el segundo aspecto, la presente invención proporciona un componente de catalizador que contiene titanio para la polimerización de olefinas, que comprende un producto de reacción de (1) el aducto de haluro de magnesio esférico de la invención, (2) un compuesto de titanio, y opcionalmente (3) un compuesto dador de electrones interno.

60 El compuesto de titanio puede seleccionarse de aquellos representados mediante la fórmula TiX_3 o $Ti(OR)^{3}_{4-m}X_m$, en el la/las R^3 es/son, independientemente, grupo hidrocarbilo alifático C_1-C_{14} , la/las X es/son independientemente F, Cl, Br o I, y m es un número entero entre 1 y 4. Ejemplos de los compuestos de titanio incluyen, pero sin limitación, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, tetrabutoxititanio, tetraetoxititanio, cloruro de tributoxititanio, dicloruro de dibutoxititanio, tricloruro de butoxititanio, cloruro de trietoxibutano, dicloruro de dietoxibutano, tricloruro de etoxibutano, tricloruro de titanio y mezclas de los mismos, siendo preferente el tetracloruro de titanio.

65 El componente de catalizador que contiene titanio para la polimerización de olefinas según la invención puede

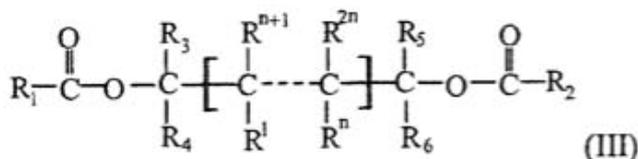
prepararse mediante procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, haciendo reaccionar el aducto de haluro de magnesio en partículas con un compuesto de titanio. En una realización preferente, el componente de catalizador que contiene titanio se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas de: suspender el aducto de haluro de magnesio de la invención en tetracloruro de titanio helado o una mezcla de tetracloruro de titanio y un disolvente inerte, estando la temperatura del medio, generalmente, en el intervalo de -30 °C a 0 °C, preferentemente de -20 °C a -10 °C, calentar después la mezcla resultante a una temperatura de 40 °C a 130 °C, preferentemente de 60 °C a 120 °C, y mantener esa temperatura durante 0,5 a 20 horas; y eliminar posteriormente el líquido por filtración y recuperar los sólidos. Dicho tratamiento con tetracloruro de titanio puede realizarse una o más veces, preferentemente de 2 a 4 veces. El disolvente inerte es preferentemente un hidrocarburo alifático o aromático, tal como hexano, heptano, octano, decano, tolueno y similares.

Antes, durante o después de la reacción entre el aducto de haluro de magnesio y el compuesto de titanio, puede usarse opcionalmente al menos un compuesto dador de electrones interno para tratar el haluro de magnesio. El uso de compuestos dadores de electrones internos en los componentes de catalizador para la polimerización de olefinas es bien conocido en la técnica. En particular, la incorporación de un compuesto dador de electrones interno en un componente de catalizador para la polimerización de propileno puede ser bastante necesario para obtener polímeros de propileno que tengan altos índices de isotacticidad. Todos los compuestos dadores de electrones internos usados en la técnica pueden usarse en la presente invención.

Compuestos dadores de electrones internos adecuados incluyen ésteres, cetonas, aminas, silanos y similares. Son preferentes ésteres de los ácidos carboxílicos mono- y polibásicos alifáticos y aromáticos, ésteres de dioles y diéteres.

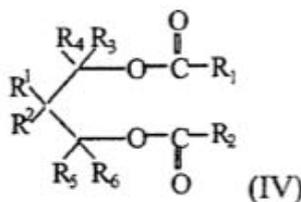
Ésteres de los ácidos carboxílicos mono- y polibásicos alifáticos y aromáticos específicos incluyen, por ejemplo, benzoatos, ftalatos, malonatos, succinatos, glutaratos, pivalatos, adipatos, sebacatos, maleatos, naftalendicarboxilatos, trimelitato, benceno-1,2,3-tricarboxilatos, piromelitatos y carbonatos. Los ejemplos incluyen benzoato de etilo, ftalato de dietilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de di-n-octilo, malonato de dietilo, malonato de dibutilo, 2,3-di-isopropil-succinato de dietilo, 2,3-di-isopropil-succinato de di-isobutilo, 2,3-di-isopropil-succinato de di-n-butilo, 2,3-di-isopropil-succinato de dimetilo, 2,2-di-metil-succinato de di-isobutilo, 2-etil-2-metil-succinato de di-isobutilo, 2-etil-2-metil-succinato de dietilo, adipato de dietilo, adipato de dibutilo, sebacato de dietilo, sebacato de dibutilo, maleato de dietilo, maleato de di-n-butilo, naftalendicarboxilato de dietilo, naftalendicarboxilato de dibutilo, trimelitato de trietilo, trimelitato de tributilo, benceno-1,2,3-tricarboxilato de trietilo, benceno-1,2,3-tricarboxilato de tributilo, piromelitato de tetraetilo, piromelitato de tetrabutilo, etc.

Compuestos ésteres de dioles específicos incluyen los representados mediante la fórmula (III)



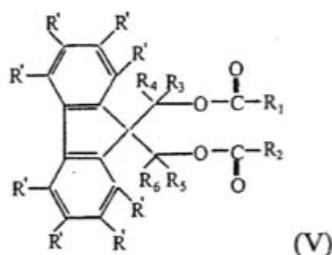
en la que R₁ a R₆ y R¹ a R²ⁿ, que son idénticos o diferentes, son hidrógeno, halógeno, o son un grupo alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo monoanular o multianular C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, alquilarilo C₇-C₂₀, alqueno C₂-C₁₀ o éster C₂-C₁₀ opcionalmente sustituidos, con la condición de que R₁ y R₂ no sean hidrógeno, R₃ a R₆ y R¹ a R²ⁿ, opcionalmente, comprenden uno o más heteroátomos, que se seleccionan del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y halógeno, reemplazando el carbono o el hidrógeno o ambos; y n es un número entero en el intervalo de 0 a 10, tal como se divulga en el documento CN1436766, todos los contenidos relevantes del mismo se incorporan al presente documento por referencia.

Entre dichos compuestos de ésteres de dioles, los preferentes son compuestos de la fórmula (IV),



en el que R₁ a R₆, R¹ y R² se definen mediante la fórmula (III),

y compuestos de la fórmula (V):



en la que los grupos R_1 - R_6 se definen mediante la fórmula (III); los grupos R son idénticos o diferentes y representan hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C_1 - C_{20} , cicloalquilo C_3 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} , arilalquilo C_7 - C_{20} , o alquilarilo C_7 - C_{20} .

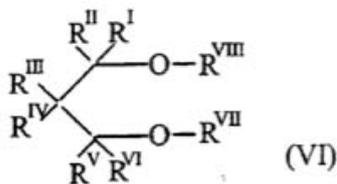
5

Ejemplos de compuestos de ésteres de dioles incluyen: dibenzoato de propano-1,3-diol, dibenzoato de 2-metil-propano-1,3-diol, dibenzoato de 2-etil-propano-1,3-diol, dibenzoato de 2-propil-propano-1,3-diol, dibenzoato de 2-butil-propano-1,3-diol, dibenzoato de 2,2-dimetil-propano-1,3-diol, (R)-dibenzoato de 1-fenil-propano-1,3-diol, (S)-dibenzoato de 1-fenil-propano-1,3-diol, dibenzoato de 1,3-difenil-propano-1,3-diol, dibenzoato de 1,3-difenil-2-metil-propano-1,3-diol, dipropionato de 1,3-difenil-propano-1,3-diol, dipropionato de 1,3-difenil-2-metil-propano-1,3-diol, diacetato de 1,3-difenil-2-metil-propano-1,3-diol, dibenzoato de 1,3-difenil-2,2-dimetil-propano-1,3-diol, dipropionato de 1,3-difenil-2,2-dimetil-propano-1,3-diol, dibenzoato de 1,3-di-terc-butil-2-etil-propano-1,3-diol, diacetato de 1,3-difenil-propano-1,3-diol, di(4-butilbenzoato) de 1,3-di-isopropil-propano-1,3-diol, dibenzoato de 2-amino-1-fenil-propano-1,3-diol, dibenzoato de 1-fenil-2-metil-butano-1,3-diol, dipivalato de 1-fenil-2-metil-butano-1,3-diol, dibenzoato de 3-butil-pentano-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-dimetil-pentano-2,4-diol, (2S,4S)-(+)-dibenzoato de pentano-2,4-diol, (2R,4R)-(+)-dibenzoato de pentano-2,4-diol, di(p-clorobenzoato) de pentano-2,4-diol, di(m-clorobenzoato) de pentano-2,4-diol, di(p-bromobenzoato) de pentano-2,4-diol, di(o-bromobenzoato) de pentano-2,4-diol, di(p-metilbenzoato) de pentano-2,4-diol, di(p-terc-butilbenzoato) de pentano-2,4-diol, di(p-butilbenzoato) de pentano-2,4-diol, dibenzoato de 2-metil-pentano-1,3-diol, di(p-clorobenzoato) de 2-metil-pentano-1,3-diol, di(p-metilbenzoato) de 2-metil-pentano-1,3-diol, di(p-metilbenzoato) de 2-butil-pentano-1,3-diol, di(p-terc-butilbenzoato) de 2-metil-pentano-1,3-diol, dipivalato de 2-metil-pentano-1,3-diol, dibenzoato de 2-metil-pentano-1,3-diol, dibenzoato de 2-etil-pentano-1,3-diol, dibenzoato de 2-propil-pentano-1,3-diol, dibenzoato de 2-alil-pentano-1,3-diol, dibenzoato de 2-butil-pentano-1,3-diol, di(p-clorobenzoato) de pentano-1,3-diol, di(m-clorobenzoato) de pentano-1,3-diol, di(p-bromobenzoato) de pentano-1,3-diol, di(o-bromobenzoato) de pentano-1,3-diol, di(p-metilbenzoato) de pentano-1,3-diol, di(p-terc-butilbenzoato) de pentano-1,3-diol, di(p-butilbenzoato) de pentano-1,3-diol, monobenzoato monocinamato de pentano-1,3-diol, dicinamato de pentano-1,3-diol, dipropionato de pentano-1,3-diol, monobenzoato monocinamato de 2-metil-pentano-1,3-diol, dibenzoato de 2,2-dimetil-pentano-1,3-diol, monobenzoato monocinamato de 2,2-dimetil-pentano-1,3-diol, monobenzoato monocinamato de 2-metil-pentano-1,3-diol, dibenzoato de 2,2,4-trimetil-pentano-1,3-diol, di(isopropilformato) de 2,2,4-trimetil-pentano-1,3-diol, dibenzoato de 3-metil-1-trifluorometil-pentano-2,4-diol, di(p-fluorometilbenzoato) de pentano-2,4-diol, di(2-furanocarboxilato) de pentano-2,4-diol, dibenzoato de 3-butil-3-metil-pentano-2,4-diol, dibenzoato de 2-etil-hexano-1,3-diol, dibenzoato de 2-propil-hexano-1,3-diol, dibenzoato de 2-butil-hexano-1,3-diol, dibenzoato de 4-etil-hexano-1,3-diol, dibenzoato de 4-metil-hexano-1,3-diol, dibenzoato de 3-metil-hexano-1,3-diol, dibenzoato de 3-etil-hexano-1,3-diol, dibenzoato de 2,2,4,6,6-pentametil-hexano-3,5-diol, dibenzoato de hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 2-metil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3-metil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 4-metil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 5-metil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 6-metil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3-etil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 4-etil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 5-etil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 6-etil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3-propil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 4-propil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 5-propil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 6-propil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3-butil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 4-butil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 5-butil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 6-butil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3,5-dimetil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3,5-dietil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3,5-dipropil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3,5-dibutil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-dimetil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-dietil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-dipropil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-dibutil-hept-6-eno-2,4-diol, dibenzoato de 3-etil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 4-etil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 5-etil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 3-propil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 4-propil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 3-butil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 2,3-dimetil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 2,4-dimetil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 2,5-dimetil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 2,6-dimetil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 3,3-dimetil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 4,4-dimetil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 4,5-dimetil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 4,6-dimetil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 4,4-dimetil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 6,6-dimetil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 3-etil-2-metil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 4-etil-2-metil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 5-etil-2-metil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 3-etil-3-metil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 4-etil-3-metil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 5-etil-3-metil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 3-etil-4-metil-heptano-3,5-diol, dibenzoato de 4-etil-4-metil-heptano-3,5-diol, 9,9-bis(benzoiloximetil)fluoreno, 9,9-bis(m-metoxibenzoiloximetil)fluoreno, 9,9-bis(m-clorobenzoiloximetil)fluoreno, 9,9-bis(p-clorobenzoiloximetil)fluoreno, 9,9-bis(cinamoiloximetil)fluoreno, 9-benzoiloximetil-9-(propioniloximetil)fluoreno, 9,9-bis(propioniloximetil)fluoreno, 9,9-bis(acriloximetil)fluoreno, 9,9-bis(pivaloiloximetil)fluoreno, etc.

55

Tales compuestos de ésteres de dioles se divulgan en detalle en los documentos CN1453298A, CN1436796A, CN1436766A, WO 03/068828 y WO 03/068723, incorporándose todos los contenidos relevantes de los mismos al presente documento por referencia.

- 5 Los compuestos de éter preferentes incluyen compuestos de 1,3-diéter representados por la fórmula (VI):



- 10 en la que R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V y R^{VI} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C_1 - C_{20} , cicloalquilo C_3 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} , arilalquilo C_7 - C_{20} y alquilarilo C_7 - C_{20} ; R^{VII} y R^{VIII} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1 - C_{20} , cicloalquilo C_3 - C_{20} , arilo C_6 - C_{20} , arilalquilo C_7 - C_{20} y alquilarilo C_7 - C_{20} ; y dos o más de los grupos R^I a R^{VI} están opcionalmente unidos entre sí formando un anillo. Son preferentes los 1,3-diéteres en los que R^{VII} y R^{VIII} son, independientemente, alquilo C_1 - C_4 .

- 15 Ejemplos de compuestos de diéteres incluyen: 2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-secbutil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-feniletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-difenilmetil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-etil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-propil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-bencil-2-metil-1,3-dimetoxipropano, 2-etil-2-metil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-metil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-metil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-metil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di(ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-metil-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-etilhexil)-2-metil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-(1-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isopentil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-secbutil-1,3-dimetoxipropano, 2-bencil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclopentil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclopentil-2-secbutil-1,3-dimetoxipentano, 2-ciclohexil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano, etc.

- 30 Dichos compuestos de diéter se divulgan en detalle en los documentos CN1020448C, CN 100348624C y CN1141285A, incorporándose todos los contenidos relevantes de los mismos al presente documento por referencia.

- 35 En la preparación del componente de catalizador que contiene titanio según la invención, el compuesto de titanio se usa en una cantidad de entre 5 y 50 moles, con respecto a un mol del aducto de haluro de magnesio; y el compuesto dador de electrones interno se usa en una cantidad de entre 0 y 0,8 moles, preferentemente entre 0,01 y 0,5 moles, con respecto a un mol de haluro de magnesio en el aducto de haluro de magnesio.

- 40 En el tercer aspecto, la presente invención proporciona un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende un producto de reacción de los siguientes componentes:

- 45 a) el componente de catalizador que contiene titanio según la presente invención (componente activo);
 b) un compuesto de alquilaluminio como cocatalizador, representado por una fórmula $AlR^n X_{3-n}$ en la que el/las R^n es/son, de manera independiente, un alquilo lineal, ramificado o cíclico C_1 - C_8 ; el/las X es/son, independientemente, halógeno, preferentemente cloro; y $n = 1, 2$ o 3 . Los preferentes son trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, cloruros de alquilaluminio, tales como $AlEt_2Cl$, etc. Estos compuestos de alquilaluminio pueden usarse solos o en combinación. En general, el compuesto/los compuestos de alquilaluminio se usa/se usan en una cantidad tal que la proporción molar Al/Ti esté en el intervalo de 1 a 1000; y
 50 c) opcionalmente, un compuesto dador de electrones externo, tal como ácidos carboxílicos mono- o multifuncionales, anhídridos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, cetonas, éteres, alcoholes, lactonas, compuesto de fósforo orgánicos y compuestos de silicio orgánicos, en una cantidad en el intervalo de 0,005 a 0,5 moles, preferentemente de 0,01 a 0,25 moles, con respecto a un mol del compuesto de alquilaluminio.

- 55 Los compuestos dadores de electrones externos preferentes incluyen compuestos de silicio de fórmula $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_c$, en la que a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3, y la suma $(a+b+c)$ es 4; R^1 , R^2 y R^3 son, independientemente, hidrocarbilo C_1 - C_{18} que contiene, opcionalmente, heteroátomo(s). Entre estos compuestos de silicio son particularmente preferentes aquellos en los que a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R^1 y R^2 se selecciona del grupo que consiste en alquilo ramificado, alqueno, cicloalquilo o arilo que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y, opcionalmente, contienen heteroátomo(s), y R^3 es un alquilo C_1 - C_{10} , especialmente metilo.

Ejemplos de tales compuestos de silicio incluyen ciclohexil-metil-dimetoxisilano, di-isopropil-dimetoxisilano, di-n-butil-dimetoxisilano, di-isobutil-dimetoxisilano, difenil-dimetoxisilano, metil-terc-butil-dimetoxisilano, dicitoclopentil-dimetoxisilano, 2-etilpiperidino-terc-butil-dimetoxisilano, 2-etilpiperidino-1,1,1-trifluoro-propan-2-il-dimetoxisilano, y metil-1,1,1-trifluoro-propan-2-il-dimetoxisilano. Adicionalmente, son preferentes aquellos compuestos de silicio en los que 1 es 0, c es 3, R² es un alquilo ramificado o cicloalquilo que contiene opcionalmente heteroátomo(s) y R³ es metilo. Ejemplos de tales compuestos de silicio incluyen ciclohexil-trimetoxisilano, terc-butil-trimetoxisilano, y terc-hexil-trimetoxisilano.

El cocatalizador de aluminio b) y el/los compuesto(s) dador(es) de electrones externo(s) opcional(es) c) pueden ponerse en contacto y hacerse reaccionar con el componente activo a) por separado o como una mezcla.

El catalizador de la invención es útil en la polimerización de olefina CH₂=CHR (en la que R es H, o alquilo o arilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono) o una alimentación que contiene dicha olefina y una pequeña cantidad de dieno, si es necesario.

Por lo tanto, en el cuarto aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la polimerización olefina, que comprende poner en contacto una olefina de fórmula CH₂=CHR, en la que R es H o arilo o alquilo teniendo de 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente otro tipo de dicha olefina como comonómero, y opcionalmente un dieno como segundo comonómero, con el catalizador de la invención en condiciones de polimerización.

La polimerización de olefina(s) puede llevarse a cabo en fase líquida del monómero o de los monómeros de olefina líquido(s) o una disolución del/de los monómero(s) de olefina en un disolvente inerte, o en fase gaseosa, o en una combinación de fase gaseosa y fase líquida, de acuerdo con los procedimientos ya conocidos. Generalmente, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 0 °C a 150 °C, preferentemente de 60 °C a 100 °C, y a una presión normal o más alta.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la siguiente invención y de ningún modo pretenden limitar el alcance de la misma.

Procedimientos de ensayo:

- Índice de fusión de polímeros: ASTM D 1238-99.
- Índice de isotacticidad de polímeros: medido por el método de extracción con heptano que se lleva a cabo como sigue: 2 g de una muestra seca de polímero se extraen con heptano a ebullición en un extractor durante 6 horas; posteriormente, la sustancia residual se seca hasta peso constante y la proporción del peso del polímero residual (g) a 2 se considera como el índice de isotacticidad.
- Distribución del tamaño de partícula: el tamaño de partícula promedio y la distribución del tamaño de partícula de los aductos de haluro de magnesio en partículas se miden en un aparato Masters Sizer Model 2000 (fabricado por Malvern Instruments Co, Ltd.).

Ejemplo 1

A. Preparación del aducto de dicloruro de magnesio

Un reactor de 500 ml se cargó con 150 ml de aceite blanco (que tenía una viscosidad de 20-25 mm²/s a 25 °C, obtenido de Hengsun Petroleum and Company Corp., Fushun, Liaoning), 30 g de dicloruro de magnesio, 50 ml de etanol y 3 ml de cloruro de o-metoxibenzoílo. La mezcla se calentó a 125 °C con agitación a 500 rpm y se mantuvo a esa temperatura durante 2,5 horas. Posteriormente, la mezcla se añadió a 300 ml de aceite de dimetilsilicona (que tenía una viscosidad de 250-350 mm²/s a 25 °C, obtenido de Second Chemical Factory of Beijing, Beijing) precalentado a 120 °C en un reactor de 1000 ml y se agitó a 1600 rpm durante 15 min. Posteriormente, la mezcla se descargó en 2 litros de hexano, que había sido enfriado a -30 °C, en un reactor de 3000 ml. Después de eliminar el líquido por filtración, el sólido se lavó con hexano cinco veces y, posteriormente, se secó al vacío, para dar 50 g de aducto de dicloruro de magnesio esférico, cuya D50 fue de 75 micrómetros.

B. Preparación del componente de catalizador

Un reactor de vidrio de 300 ml se cargó con 100 ml de tetracloruro de titanio, y el contenido se enfrió a -20 °C. Después se añadieron al reactor 8 g del aducto de dicloruro de magnesio esférico preparado anteriormente, y la mezcla se agitó a -20 °C durante 30 min y posteriormente se calentó a 110 °C durante 3 horas, añadiéndose 1,5 ml de ftalato de di-isobutilo cuando la temperatura en el interior del reactor alcanzó los 20 °C. Después, la mezcla se mantuvo a 110 °C durante 0,5 horas, y después se realizó la eliminación del líquido por filtración. Al reactor que contiene los sólidos residuales se añadieron 80 ml de tetracloruro de titanio, el contenido se calentó a 120 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 30 min, y, posteriormente, el líquido se eliminó por filtración. El tratamiento con tetracloruro de titanio se repitió una vez. Posteriormente, los sólidos residuales se lavaron con hexano a 60 °C (80 ml

x 5), y, posteriormente, se secaron al vacío para dar el componente de catalizador esférico.

C. Polimerización de propileno

- 5 A un autoclave de 5 l se añadieron 2,5 litros de propileno, 1 mmol de trietialuminio, 0,05 mmol de ciclohexil-metil-dimetoxisilano (CHMMS), 10 mg del componente de catalizador esférico anterior y 1,5 litros (volumen estándar) de hidrógeno. Posteriormente, el contenido se calentó a 70 °C y se dejó polimerizar durante 1 hora. Los resultados se indican en la Tabla 1 y en la Tabla 2 que se muestran más adelante.

10 Ejemplo 2

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.C, la polimerización de propileno se llevó a cabo usando el componente de catalizador preparado en el Ejemplo 1, excepto en que la cantidad de hidrógeno se cambió a 5,0 litros (volumen estándar). Los resultados se indican en la Tabla 1 y en la Tabla 2 que se muestran más adelante.

15

Ejemplo 3

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.C, la polimerización de propileno se llevó a cabo usando el componente de catalizador preparado en el ejemplo 1, excepto en que la cantidad de hidrógeno se cambió a 8,0 litros (volumen estándar). Los resultados se indican en la Tabla 1 y en la Tabla 2 que se muestran más adelante.

20

Ejemplo comparativo 1

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto en que no se usó cloruro de *o*-metoxibenzoílo en la preparación del aducto de haluro de magnesio. Los resultados se indican en la Tabla 1 y en la Tabla 2 que se muestran más adelante.

25

Ejemplo comparativo 2

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.C, la polimerización de propileno se llevó a cabo usando el componente de catalizador preparado en el Ejemplo comparativo 1, excepto en que la cantidad de hidrógeno se cambió a 5,0 litros (volumen estándar). Los resultados se indican en la Tabla 1 que se muestra más adelante.

30

Ejemplo comparativo 3

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.C, la polimerización de propileno se llevó a cabo usando el componente de catalizador preparado en el Ejemplo comparativo 1, excepto en que la cantidad de hidrógeno se cambió a 8,0 litros (volumen estándar). Los resultados se indican en la Tabla 1 que se muestra más adelante.

35

40 Ejemplo 4

El procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se repitió, excepto que se usó dibenzoato de 1,3-dimetil-1,3-propanodiol para reemplazar al ftalato de di-isobutilo en la preparación del componente de catalizador. Los resultados se indican en la Tabla 1 y en la Tabla 2 que se muestran más adelante

45

Ejemplo 5

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.C, la polimerización de propileno se llevó a cabo usando el componente de catalizador preparado en el Ejemplo 4, excepto en que la cantidad de hidrógeno se cambió a 5,0 litros (volumen estándar). Los resultados se indican en la Tabla 1 y en la Tabla 2 que se muestran más adelante.

50

Ejemplo comparativo 4

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo comparativo 1, excepto en que se usó dibenzoato de 1,3-dimetil-1,3-propanodiol para reemplazar al ftalato de di-isobutilo en la preparación del componente de catalizador. Los resultados se indican en la Tabla 1 que se muestra más adelante.

55

Ejemplo comparativo 5

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.C, la polimerización de propileno se llevó a cabo usando el componente de catalizador preparado en el Ejemplo comparativo 4, excepto en que la cantidad de hidrógeno se cambió a 5,0 litros (volumen estándar). Los resultados se indican en la Tabla 1 que se muestra más adelante.

60

Ejemplo comparativo 6

A. Preparación del aducto de dicloruro de magnesio

65

Un aducto de dicloruro de magnesio se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.A, excepto en que el cloruro de *o*-metoxibenzoilo se reemplazo por 2,2-dimetoxipropano.

5 B. Preparación del componente de catalizador

Un componente de catalizador esférico se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.B, excepto en que el aducto de dicloruro de magnesio preparado se usó como soporte.

10 C. Polimerización de propileno

15 Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.C, las polimerizaciones de propileno se llevaron a cabo usando el componente de catalizador preparado anteriormente, siendo la cantidad de hidrógeno, sin embargo, de 1,5 litros (volumen estándar), 5,0 litros (volumen estándar) y 8,0 litros (volumen estándar), respectivamente. Los resultados se indican en la Tabla 1 que se muestra más adelante.

Ejemplo comparativo 7

20 Un componente de catalizador se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo comparativo 1, etapas A y B, excepto en que se usó *o*-metoxibenzoato de etilo para reemplazar al ftalato de di-isobutilo en la preparación del componente de catalizador.

25 Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.C, las polimerizaciones de propileno se llevaron a cabo usando el componente de catalizador preparado anteriormente, siendo la cantidad de hidrógeno, sin embargo, 5,0 litros (volumen estándar) y 8,0 litros (volumen estándar), respectivamente. Los resultados se indican en la Tabla 1 que se muestra más adelante.

Tabla 1. Rendimiento de los catalizadores

Ejemplo N°	Hidrógeno añadido en la polimerización (l)	Actividad de polimerización (kg de PP/g de cat.)	Índice de isotacticidad del polímero (%)	IF del polímero (g/10 min)
Ejemplo 1	1,5	41,1	98,5	3,4
Ejemplo 2	5,0	48,4	97,8	21
Ejemplo 3	8,0	42,2	97,4	40
Ejemplo comparativo 1	1,5	48,2	98,2	2,9
Ejemplo comparativo 2	5,0	48,4	97,1	21
Ejemplo comparativo 3	8,0	48,9	96,4	39
Ejemplo 1	1,5	48,8	98,4	1,2
Ejemplo 2	5,0	59,6	97,1	11
Ejemplo comparativo 4	1,5	58,7	97,2	0,5
Ejemplo comparativo 5	5,0	61,1	95,3	11
	1,5	44,7	98,8	4,9
Ejemplo comparativo 6	5,0	46,6	96,8	26
	8,0	50,0	95,9	45
Ejemplo comparativo 7	5,0	35,6	85,06	45
	8,0	33,6	83,86	89

30 A partir de los datos mostrados en la Tabla 1, se puede ver que, cuando se usa un éster de ácido carboxílico aromático como dador de electrones interno (Ejemplos 1, 2, 3 y Ejemplos comparativos 1, 2, 3, 6), los catalizadores según la invención dan polímeros que tienen un índice de isotacticidad marcadamente superior, en particular en el caso en el que los polímeros tienen un índice de fusión mayor. Es decir, con los catalizadores según la invención, los polímeros resultantes que tienen un índice de fusión mayor tienen además un índice de isotacticidad más alto. Se puede ver en la Tabla 1 que, cuando se usa un éster de diol como dador de electrones interno (Ejemplos 4, 5 y Ejemplos comparativos 4, 5), los catalizadores según la invención dan polímeros que tienen un índice de

35

isotacticidad marcadamente mucho mayor.

5 A partir de los resultados de los Ejemplos 2 y 3, así como del Ejemplo comparativo 7 mostrado en la Tabla 1, se puede ver que, cuando se introduce un componente de *o*-alcoxibenzoato como dador de electrones interno durante la preparación del componente de catalizador, el catalizador resultante tiene una estereoespecificidad marcadamente inferior y una menor actividad, mientras que el catalizador según la invención, que se ha preparado por introducción del compuesto de *o*-alcoxibenzoato, bien se ha formado *in situ* o como tal, en el soporte de los componentes del catalizador, tiene una relativamente mayor estereoespecificidad en la polimerización de propileno.

10 Tabla 2. Distribución de tamaño de partículas de polímeros

Ejemplo N°	Superior a 2 mm % en peso	2 a 0,9 mm % en peso	0,9 a 0,43 mm % en peso	0,43 a 0,3 mm % en peso	Inferior a 0,3 mm % en peso
Ejemplo 1	40,5	46,2	10,4	1,3	1,5
Ejemplo 2	49,8	42,9	5,6	0,8	1,0
Ejemplo 4	56,6	34,2	6,7	1,2	1,2
Ejemplo 5	55,3	38,5	4,7	0,8	0,6
Ejemplo comparativo 1	10,0	37,3	42,1	4,5	6,6

15 Los resultados de la Tabla 2 muestran que los catalizadores según la invención dan polímeros que tienen muchas menos partículas finas de polímeros.

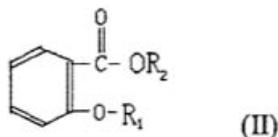
20 Mientras que la invención se ha descrito con referencia a realizaciones de los ejemplos, se entenderá por parte de los expertos en la técnica que pueden hacerse diversos cambios y modificaciones sin alejarse del espíritu y alcance de la invención. Por lo tanto, la invención no está limitada a la realización particular descrita como el mejor modo contemplado para llevar a cabo la presente invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que entran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un aducto de haluro de magnesio representado por la siguiente fórmula (I):



- 10 en el que X es cloro, bromo, un alcoxi C₁-C₁₂, un cicloalcoxi C₃-C₁₀, o un ariloxi C₆-C₁₀, con la condición de que al menos un X sea cloro o bromo; R es un alquilo C₁-C₁₂, un cicloalquilo C₃-C₁₀, o un arilo C₆-C₁₀, E es un componente de o-alcoxibenzoato representado mediante la fórmula (II):



- 15 en la que los grupos R₁ y R₂ son, independientemente, un alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, un cicloalquilo C₃-C₁₀, un arilo C₆-C₁₀, un alcarilo C₇-C₁₀ o un aralquilo C₇-C₁₀, los grupos R₁ y R₂ son idénticos o diferentes del grupo R;

m está en el intervalo de 1,0 a 5,0;

- 20 n está en el intervalo de 0,001 a 0,5; y

p está en el intervalo de 0 a 0,8.

- 25 2. El aducto de haluro de magnesio de la reivindicación 1, en el que el grupo R es un alquilo C₁-C₄.

3. El aducto de haluro de magnesio de las reivindicaciones 1 o 2, en el que los grupos R₁ y R₂ son, independientemente, un alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado.

- 30 4. El aducto de haluro de magnesio de la reivindicación 3, en el que los grupos R₁ y R₂ son, independientemente, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o isobutilo.

5. El aducto de haluro de magnesio de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que m está en el intervalo de 1,5 a 3,5, y n está en el intervalo de 0,005 a 0,2.

- 35 6. Un procedimiento para la preparación del aducto de haluro de magnesio de cualquiera de las reclamaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:

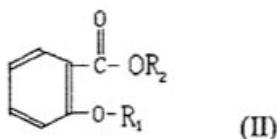
(1) preparación de un material fundido de un haluro de magnesio mediante:

- 40 mezclado de un haluro de magnesio, un alcohol, un alcoxibenzoato o su precursor y un medio líquido inerte en un reactor, y calentamiento de la mezcla resultante a una temperatura entre 100 °C y 140 °C con agitación, para formar un material fundido de un aducto de haluro de magnesio,

- 45 en el que el haluro de magnesio se representa mediante la fórmula MgX₂, en la que X es cloro, bromo, un alcoxi C₁-C₁₂, un cicloalcoxi C₃-C₁₀ o un ariloxi C₆-C₁₀, con la condición de que al menos un X sea cloro o bromo, y el haluro de magnesio se usa en una cantidad entre 0,1 a 1,0 mol/litro del medio líquido inerte;

- en el que el alcohol se representa mediante la fórmula ROH, en el que R es un alquilo C₁-C₁₂, un cicloalquilo C₃-C₁₀ o un arilo C₆-C₁₀, y el alcohol se usa en una cantidad de 1 a 5 moles por mol de haluro de magnesio;

- 50 en el que el componente de o-alcoxibenzoato se representa mediante la fórmula (II):



- 55 en la que los grupos R₁ y R₂ son, independientemente, un alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, un cicloalquilo C₃-C₁₀, un arilo C₆-C₁₀, un alcarilo C₇-C₁₀ o un aralquilo C₇-C₁₀, y el o-alcoxibenzoato o su precursor se usa en una cantidad de entre 0,001 a 0,5 moles por mol del haluro de magnesio;

y

5 en el que el medio líquido inerte es un disolvente de hidrocarburo alifático inerte, tal como queroseno, aceite de parafina, aceite de vaselina, aceite blanco, hexano, y heptano, y, cuando sea necesario, contiene opcionalmente un compuesto de silicio orgánico, tal como aceite de silicona orgánico, y/o un tensioactivo; y

(ii) formación de partículas esféricas del haluro de magnesio mediante:

10 aplicación de una acción de cizallamiento al material fundido del aducto de haluro de magnesio y, posteriormente, descargándolo en un medio de refrigeración a una temperatura de entre -40 °C a 10 °C, para formar partículas esféricas del aducto de haluro de magnesio.

15 7. Un componente de catalizador útil en polimerización de olefinas, que comprende un producto de reacción de (1) el aducto de haluro de magnesio de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, (2) al menos un compuesto de titanio, y opcionalmente (3) al menos un compuesto dador de electrones.

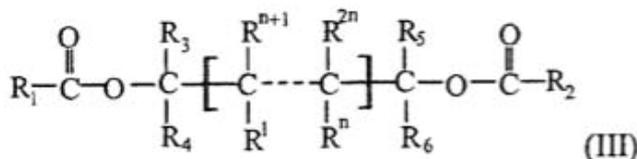
20 8. El componente de catalizador de la reivindicación 7, en el que el compuesto de titanio tiene una fórmula general de TiX_3 o $Ti(OR^3)_{4-m}X_m$, en las que la/las R^3 es/son, independientemente, grupo hidrocarbilo alifático C_1-C_{14} , la/las X es/son independientemente F, Cl, Br o I, y m es un número entero entre 1 y 4.

9. El componente de catalizador de la reivindicación 7 u 8, en el que el compuesto dador de electrones es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ésteres, cetonas y aminas.

25 10. El componente de catalizador de la reivindicación 9, en el que el compuesto dador de electrones es, al menos, uno seleccionado del grupo que consiste en ésteres de ácidos carboxílicos mono- y polibásicos alifáticos y aromáticos, ésteres de dioles y diéteres.

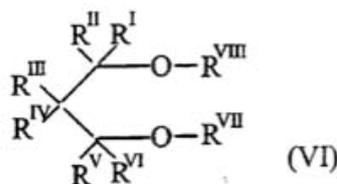
30 11. El componente de catalizador de la reivindicación 10, en el que el compuesto dador de electrones es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en benzoatos, ftalatos, malonatos, succinatos, glutaratos, pivalatos, adipatos, sebacatos, maleatos, naftalendicarboxilatos, trimelitatos, benceno-1,2,3-tricarboxilatos, piromelitatos, carbonatos,

ésteres de dioles representados mediante la fórmula (III)



35 en la que R_1 a R_6 y R^1 a R^{2n} , que son idénticos o diferentes, son hidrógeno, halógeno, grupo alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo monoanular o multianular C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} , arilalquilo C_7-C_{20} , alquenoilo C_2-C_{10} o éster C_2-C_{10} opcionalmente sustituido, con la condición de que R_1 y R_2 no sean hidrógeno, R_3 a R_6 y R^1 a R^{2n} opcionalmente comprenden uno o más heteroátomos, que se seleccionan del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y halógeno, reemplazando el carbono o el hidrógeno o ambos; y uno o más de R_3 a R_6 y R^1 a R^{2n} pueden estar unidos formando un anillo; y n es un número entero en el intervalo entre 0 y 10, y

45 compuestos 1,3-diéter representados por la fórmula (VI):



50 en la que R^{I} , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^{V} y R^{VI} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20} ; R^{VII} y R^{VIII} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , alquilarilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20} ; y dos o más de los grupos R^{I} a R^{VI} están opcionalmente unidos entre sí formando un anillo.

12. Un catalizador para la polimerización de una olefina de fórmula $CH_2=CHR$, en la que R es H, o alquilo o arilo que

tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que comprende un producto de reacción de los siguientes componentes:

a) el componente de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11;

5 b) un cocatalizador de alquilaluminio; y

c) opcionalmente, un dador de electrones externo.

10 13. El catalizador de la reivindicación 12, en el que el cocatalizador de alquilaluminio es al menos uno de fórmula AlR^nX_{3-n} , en la que la/las R es/son, independientemente, alquilo lineal, ramificado o cíclico C_1-C_8 ; la/las X es/son, independientemente, halógeno, preferentemente cloro; y $n = 1, 2$ o 3 , y en el que el compuesto dador de electrones externo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos mono- o multifuncionales, anhídridos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, cetonas, éteres, alcoholes, lactonas, compuestos de fósforo orgánicos y compuestos de silicio orgánicos.

15 14. Un procedimiento para la polimerización de olefina(s), que comprende poner en contacto una olefina de fórmula $CH_2=CHR$, en la que R es H, o arilo o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y, opcionalmente, otra clase de dicha olefina como comonómero, y, opcionalmente, un dieno como segundo comonómero, con el catalizador según la reivindicación 13 en condiciones de polimerización.

20