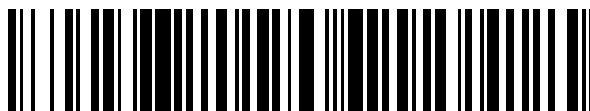


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 626**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2010 E 10824363 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2492290**

54 Título: **Componente de catalizador para la polimerización de olefinas y método de preparación del mismo**

30 Prioridad:

20.10.2009 CN 200910236103

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

27.01.2015

73 Titular/es:

**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)
22 Chaoyangmen North Street Chaoyang District
Beijing 100728, CN y
BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL
INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL
CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**XIA, XIANZHI;
ZHAO, JIN;
LIU, YUEXIANG;
ZHANG, JIGUI;
LI, WEILI;
TAN, YANG;
QIAO, SUZHEN;
PENG, RENQI;
GAO, PING;
YIN, MAOPING y
ZHANG, TIANYI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 527 626 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

Componente de catalizador para la polimerización de olefinas y método de preparación del mismo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un componente de catalizador para la polimerización de olefinas y a un procedimiento para la preparación del mismo, y más específicamente, a un componente de catalizador esférico para la polimerización de olefinas que comprende al menos dos compuestos donadores de electrones, es decir, un éster de diol y un diéter, y a un procedimiento para la preparación del mismo. La presente invención se refiere además a un catalizador que comprende el componente de catalizador y a un procedimiento para polimerizar una olefina usando dicho catalizador, en particular a un procedimiento para la producción de un polipropileno de bajo contenido en cenizas.

15 **Antecedentes de la técnica**

Se sabe bien que, cuando se usa en polimerización de olefinas, en particular en polimerización de propileno, un componente de catalizador a base de titanio sólido que comprende magnesio, titanio, un halógeno y un donador de electrones interno como constituyentes esenciales, presenta una alta actividad catalítica y una alta propiedad estereoespecífica. A medida que el compuesto donador de electrones interno se desarrolla, el catalizador para la polimerización de olefinas ha progresado sin cesar. Los catalizadores que usan diferentes donadores de electrones internos pueden tener diferentes propiedades, por ejemplo, actividad, propiedad de respuesta al hidrógeno, la distribución de peso molecular de la resina de poliolefina resultante, y similares.

Las solicitudes de patentes CN 1436766A y CN 1552740A dan a conocer ésteres de diol útiles como donador de electrones interno en un catalizador para la polimerización de olefinas. Cuando se usa en polimerización de propileno, un catalizador preparado usando los ésteres de diol como donador de electrones interno se caracteriza por una alta actividad de polimerización y una amplia distribución de peso molecular del polímero. Sin embargo, se ha encontrado que, cuando se usa en la polimerización de propileno, un catalizador esférico preparado usando los ésteres de diol como donador de electrones interno (usando un aducto de dicloruro de magnesio y un alcohol como portador) presenta una mala propiedad estereoespecífica de modo que el polipropileno resultante tiene una baja isotacticidad.

Las patentes chinas CN1020448C y CN100348624C y la solicitud de patente china CN1141285A dan a conocer diéteres útiles como donador de electrones interno. Un catalizador que usa los diéteres como donador de electrones interno tiene una actividad y una isotacticidad de polímero relativamente altas, y puede dar un polímero que tiene una alta isotacticidad a un alto rendimiento incluso cuando no se usa ningún donador de electrones externo. Sin embargo, el polímero obtenido usando un catalizador de este tipo en un procedimiento de un solo reactor de polimerización tiene una distribución de peso molecular relativamente estrecha de modo que se limita la aplicación del polímero.

Algunos estudios han mejorado el rendimiento de un catalizador mejorando el procedimiento de preparación del catalizador. Los componentes de catalizador sólido obtenidos usando diferentes procedimientos de preparación pueden ser bastante diferentes entre sí en la microestructura de modo que el número de los sitios activos y la distribución de diversos sitios activos son diferentes. Como resultado, los catalizadores son bastante diferentes en rendimiento. Las mejoras en el procedimiento de preparación de catalizadores incluyen principalmente el uso de diferentes portadores de dicloruro de magnesio y diferentes procedimientos de preparación y la optimización de las condiciones de preparación.

La potenciación de la actividad de polimerización de un catalizador es en todo momento una de las más importantes direcciones de estudio en la técnica. En los últimos años, a medida que aumenta la demanda del polipropileno de bajo contenido en cenizas, superpuro, es más y más imperiosa la demanda de un catalizador que pueda retener una alta actividad de polimerización a una baja concentración de alquilaluminio.

55 **Sumario de la invención**

Los inventores han encontrado mediante varios experimentos que, cuando se usa en polimerización de olefinas, especialmente en polimerización de propileno, un catalizador esférico preparado usando un éster de diol en combinación con un 1,3-diéter como donador de electrones interno, especialmente un catalizador esférico preparado mediante un procedimiento de preparación preferido, presentará una actividad de polimerización superalta (>150 kg de PP/g de catalizador) y una buena propiedad estereoespecífica, y que el polímero resultante tiene una amplia distribución de peso molecular y un bajo contenido en cenizas. Los inventores han encontrado además que este catalizador puede retener una actividad de polimerización relativamente alta a una baja concentración de alquilaluminio, y una buena propiedad estereoespecífica cuando no se usa ningún donador de electrones externo o se usa una cantidad relativamente pequeña de un donador de electrones externo. Por tanto, usando este catalizador, es posible producir un polipropileno de bajo contenido en cenizas directamente en un reactor de

polimerización a una baja razón molar de Al/Ti sin ningún donador de electrones externo o una cantidad minoritaria de un donador de electrones externo. Basándose en esto, se ha realizado la invención.

5 Por tanto, un objeto de la invención es proporcionar un componente de catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende, entre otros, al menos un compuesto a donador de electrones de tipo éster de diol y al menos un compuesto b donador de electrones de tipo diéter, en el que la razón molar del compuesto a donador de electrones con respecto al compuesto b donador de electrones oscila entre 0,55 y 50.

10 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación del componente de catalizador según la invención.

Un objeto todavía adicional de la invención es proporcionar un catalizador que comprende el componente de catalizador según la invención.

15 Un objeto todavía adicional de la invención es proporcionar un procedimiento para la polimerización de propileno, procedimiento que usa el catalizador de la invención. Dicho procedimiento es especialmente útil en la producción de un polipropileno de bajo contenido en cenizas.

20 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico de la actividad de polimerización frente a la razón molar de Al/Ti para los catalizadores obtenidos en el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 5.

25 La figura 2 es una representación gráfica del contenido en cenizas del polímero frente a la razón molar de Al/Ti para el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 5.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

30 El término "polimerización" tal como se usa en el presente documento pretende incluir homopolimerización y copolimerización. El término "polímero" tal como se usa en el presente documento pretende incluir homopolímero, copolímero y terpolímero.

35 Tal como se usa en el presente documento, el término "componente de catalizador" pretende significar componente de catalizador principal o procatalizador, que, junto con un cocatalizador convencional tal como un alquilaluminio y un donador de electrones externo opcional, constituyen el catalizador para la polimerización de olefinas.

Tal como se usa en el presente documento, el término "halógeno" pretende significar F, Cl, Br y I.

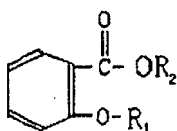
40 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un componente de catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende un producto de reacción de:

(1) un aducto representado por la fórmula general (I): $MgX_2 \cdot m(R'OH) \cdot nE \cdot qH_2O$;

45 (2) al menos un compuesto de titanio representado por la fórmula general (II): $Ti(OR)_{4-k}X_k$; y

(3) al menos un compuesto a donador de electrones y al menos un compuesto b donador de electrones; en los que,

50 en la fórmula general (I), X es Cl o Br; R' es un alquilo C_1-C_4 ; E es al menos un o-alcoxibenzoato representado por la fórmula general (III):

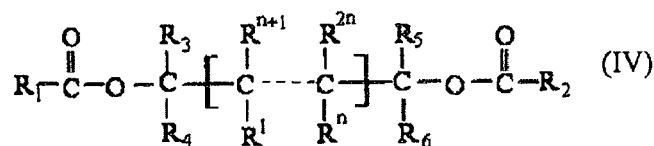


(III)

55 en la que R₁ y R₂ se eligen independientemente de alquilo C_1-C_{12} lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_{10} , cicloalquilalquilo C_4-C_{10} , arilo C_6-C_{10} , alcarilo C_7-C_{10} y aralquilo C_7-C_{10} ; m oscila entre 1,0 y 5,0; n oscila entre 0 y 0,5; y q oscila entre 0 y 0,8;

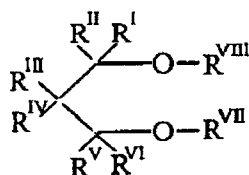
en la fórmula general (II), R es un alquilo C_1-C_{20} , X es un halógeno, k es 0, 1, 2, 3 ó 4, y preferiblemente 1, 2, 3 ó 4;

60 el al menos un compuesto a donador de electrones se elige de ésteres de diol representados por la fórmula general (IV):



5 en la que R₁ y R₂ se eligen independientemente de alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, cicloalquilalquilo C₄-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀, cuyo anillo de arilo o anillo de cicloalquilo está opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente elegido de halógeno, alquilo C₁-C₆ y alcoxilo C₁-C₆; R₃-R₆ y R¹-R²ⁿ se eligen independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, cicloalquilalquilo C₄-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alqueno C₂-C₁₀, arilo C₁₀-C₂₀ condensado y grupo éster, cada uno de R₃-R₆ y R¹-R²ⁿ comprende opcionalmente uno o más heteroátomos como sustitución de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno o ambos, eligiéndose dicho heteroátomo de N, O, S, Si, P y halógeno, y uno o más de R₃-R₆ y R¹-R²ⁿ se unen opcionalmente para formar un anillo; y n es un número entero que oscila entre 0 y 10;

15 el al menos un compuesto b donador de electrones se elige de compuestos de diéter representados por la fórmula general (V):



(V)

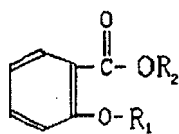
20 en la que R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V y R^{VI} se eligen independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, cicloalquilalquilo C₄-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀, cuyo anillo de arilo o anillo de cicloalquilo está opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente elegido de halógeno, alquilo C₁-C₆ y alcoxilo C₁-C₆; R^{VII} y R^{VIII} se eligen independientemente de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀; y los grupos R^I a R^{VI} se unen opcionalmente para formar un anillo; y

25 la razón molar del compuesto a donador de electrones con respecto al compuesto b donador de electrones oscila entre 0,55 y 50.

El aducto representado por la fórmula general (I) es un portador de aducto de haluro de magnesio-alcohol, y tiene generalmente una forma esférica. En la fórmula general (I), m oscila entre 1,0 y 5,0, y preferiblemente entre 1,5 y 3,5; n oscila entre 0 y 0,5, preferiblemente entre 0 y 0,2, y más preferiblemente es 0 u oscila entre 0,005 y 0,2; q oscila entre 0 y 0,8. Una clase preferida de aductos representados por la fórmula general (I) son portadores de aducto de dicloruro de magnesio-etanol (n = 0 en la fórmula general (I)). Otra clase preferida de aductos representados por la fórmula general (I) son portadores de múltiples componentes que contienen o-alcoxibenzoato (0 < n ≤ 0,5 en la fórmula general (I)). Los inventores también contemplan que pueden usarse otros portadores de aducto de haluro de magnesio-alcohol esférico conocidos en la técnica, para reemplazar el aducto de fórmula general (I).

Un aducto de fórmula general (I) se da a conocer en las solicitudes de patentes chinas CN1091748A, CN101050245A y CN101486722A, cuyos contenidos relevantes se incorporan en el presente documento como referencia. En una realización, el aducto de fórmula general (I) se prepara combinando un haluro de magnesio anhidro con un alcohol inferior C₁-C₄, añadiéndose opcionalmente el compuesto E donador de electrones a los mismos; calentando la mezcla hasta, por ejemplo, 90-140°C para formar una masa fundida de aducto de haluro de magnesio-alcohol; sometiendo esta masa fundida de aducto de haluro de magnesio-alcohol a una acción de alto cizallamiento en un medio de dispersión y luego descargándola en un medio de enfriamiento inerte, para solidificarla para formar partículas de aducto de haluro de magnesio-alcohol esféricas; lavando y secando las partículas de aducto de haluro de magnesio-alcohol para obtener un portador esférico. La acción de alto cizallamiento puede lograrse mediante métodos convencionales, por ejemplo, método de agitación a alta velocidad (véase, por ejemplo, el documento CN1330086A), método de lecho rotatorio de alta gravedad (véase, por ejemplo, el documento CN1580136A), método de emulsionante (véase, por ejemplo, el documento CN1463990A), y similares. Los ejemplos del medio de dispersión incluyen, pero no se limitan a, queroseno, aceite blanco, aceite de silicona, parafina líquida y aceite de vaselina. Los ejemplos del medio de enfriamiento incluyen, pero no se limitan a, pentano, hexano, heptano, éter de petróleo y aceite de refinado.

El donador E de electrones, que está presente opcionalmente en el portador de aducto, es al menos un o-alcoxibenzoato representado por la fórmula general (III):



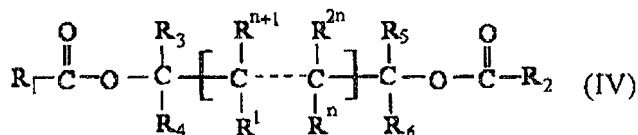
(III)

5 en la que R₁ y R₂ se eligen independientemente de alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, alcarilo C₇-C₁₀ y aralquilo C₇-C₁₀, y preferiblemente de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo e isobutilo.

10 Los ejemplos del o-alcoixibenzoato incluyen, pero no se limitan a, 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-metoxibenzoato de isobutilo.

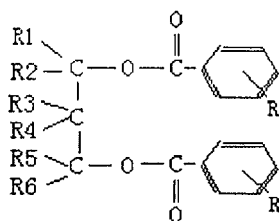
15 Los ejemplos del compuesto de titanio de fórmula (II) incluyen, pero no se limitan a, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, tetrabutoxititanio, tetraetoxititanio, cloruro de tributoxititanio, dicloruro de dibutoxititanio, tricloruro de butoxititanio, cloruro de trietoxititanio, dicloruro de dietoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de titanio, y mezclas de los mismos, prefiriéndose tetracloruro de titanio.

El componente de catalizador de la invención comprende al menos un éster de diol representado por la fórmula general (IV) como compuesto a donador de electrones interno:



20 en la que R₁ y R₂ se eligen independientemente de alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, cicloalquilalquilo C₄-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀, cuyo anillo de arilo o anillo de cicloalquilo está opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente elegido de halógeno, alquilo C₁-C₆ y alcoxilo C₁-C₆; R₃-R₆ y R¹-R²ⁿ se eligen independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, cicloalquilalquilo C₄-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alqueno C₂-C₁₀, arilo C₁₀-C₂₀ condensado y grupo éster, cada uno de R₃-R₆ y R¹-R²ⁿ comprende opcionalmente uno o más heteroátomos como sustitución de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno o ambos, eligiéndose dicho heteroátomo de N, O, S, Si, P y halógeno, y uno o más de R₃-R₆ y R¹-R²ⁿ se unen opcionalmente para formar un anillo; y n es un número entero que oscila entre 0 y 10.

El compuesto a donador de electrones es preferiblemente un éster de diol representado por la fórmula general (VI):



(VI)

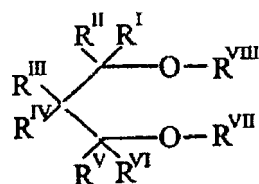
35 en la que R₁-R₆ se eligen independientemente de hidrógeno y alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R se elige independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ y alcoxilo C₁-C₆.

40 Los ejemplos del éster de diol útil como compuesto a donador de electrones incluyen, pero no se limitan a, dibenzoato de 1,3-propanodiol, dibenzoato de 2-metil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 2-etil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 2-propil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 2-butil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 2,2-dietil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, dibenzoato de 2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-propil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-butil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-butil-

1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-propil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-butil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2-butil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dibenzoato de 3-butil-3-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol, dibenzoato de 1,6-hexanodiol, dibenzoato de 6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 2-metil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3-metil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 4-metil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 5-metil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 6-metil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3-etil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 4-etil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 5-etil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 6-etil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3-propil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 4-propil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 5-propil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 6-propil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3-butil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 4-butil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 5-butil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 6-butil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3,5-dimetil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3,5-dietil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3,5-dipropil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3,5-dibutil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-dimetil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-dietil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-dipropil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3,3-dibutil-6-hepten-2,4-diol, dibenzoato de 3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 5-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 6-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-etil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 5-etil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-butil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2,3-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2,4-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2,5-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3,3-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 6,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3,4-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3,5-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4,5-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 6,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-etil-2-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-etil-2-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 5-etil-2-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-etil-3-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-etil-3-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 5-etil-3-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-etil-4-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-etil-4-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 5-etil-4-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2-metil-3-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2-metil-4-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 2-metil-5-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-metil-3-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-metil-4-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 3-metil-5-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-metil-3-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-metil-4-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-metil-5-propil-3,5-heptanodiol. Entre éstos, se prefieren ésteres de pentanodiol y ésteres de heptanodiol.

Los ésteres de diol se dan a conocer en las solicitudes de patentes CN 1436766A y CN 1552740A, cuyos contenidos relevantes se incorporan en el presente documento como referencia.

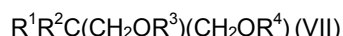
El componente de catalizador de la invención comprende al menos un diéter representado por la fórmula general (V) como compuesto b donador de electrones interno:



(V)

en la que R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V y R^{VI} se eligen independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, cicloalquilalquilo C₄-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀, cuyo anillo de arilo o anillo de cicloalquilo está opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente elegido de halógeno, alquilo C₁-C₆ y alcoxilo C₁-C₆; R^{VII} y R^{VIII} se eligen independientemente de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀; y los grupos R^I a R^{VI} se unen opcionalmente para formar un anillo.

El compuesto b donador de electrones es preferiblemente un 1,3-diéter representado por la fórmula general (VII):



en la que R¹ y R² se eligen independientemente de alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₈, cicloalquilalquilo C₄-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo C₇-C₁₈, cuyo anillo de arilo o anillo de cicloalquilo está opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente elegido de halógeno, alquilo C₁-C₆ y alcoxilo C₁-C₆, y R¹ y R² se unen opcionalmente para formar un anillo; R³ y R⁴ son independientemente un alquilo C₁-C₁₀.

Los ejemplos del compuesto de diéter útil como compuesto b donador de electrones incluyen, pero no se limitan a, 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, 2-(2-feniletíl)-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-p-clorofenil-1,3-dimetoxipropano, 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 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, 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-etil-2-metil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-metil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-metil-1,3-dimetoxipropano, 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, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-(1-metilbutil)-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-sec-butil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-bencil-2-isopropil-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, 2-ciclohexil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-dimetoximetilfluoreno. Entre éstos, se prefieren particularmente 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano y 9,9-dimetoximetilfluoreno.

Los compuestos de 1,3-diéter se dan a conocer en las patentes chinas CN1020448C y CN100348624C así como en la solicitud de patente china CN1141285A, cuyos contenidos relevantes se incorporan en el presente documento como referencia.

La razón molar del compuesto a donador de electrones con respecto al compuesto b donador de electrones oscila entre 0,55 y 50, preferiblemente entre 0,60 y 30, y más preferiblemente entre 0,60 y 10.

El componente de catalizador de la invención comprende un producto obtenido haciendo reaccionar los componentes (a), (b) y (c) según la proporción de 1 mol del componente (a) en cuanto a MgX_2 :de 20 a 200 moles del componente (b) ($Ti(OR)_{4-k}X_k$):de 0,1 a 0,8 moles del componente (c) (es decir, el número molar total de los compuestos donadores de electrones a y b), preferiblemente de 1 mol del componente (a) en cuanto a MgX_2 :de 30 a 160 moles del componente (b):de 0,15 a 0,6 moles del componente (c), y más preferiblemente de 1 mol del componente (a) en cuanto a MgX_2 :de 40 a 140 moles del componente (b):de 0,25 a 0,5 moles del componente (c).

El componente de catalizador de la invención comprende el 1-5% en peso de titanio, el 10-35% en peso de magnesio, el 40-75% en peso de halógeno y el 5-25% en peso de donador de electrones interno incluyendo los donadores de electrones a y b.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación del componente de catalizador descrito anteriormente, que comprende las etapas de

(A) suspender el aducto representado por la fórmula general (I) en el compuesto de titanio representado por la fórmula general (II) o una mezcla del compuesto de titanio y un disolvente inerte, y mantener opcionalmente un periodo de tiempo;

(B) calentar lentamente la suspensión anterior hasta una temperatura de desde 90°C hasta 130°C con agitación, y añadir a la misma el compuesto a donador de electrones y el compuesto b donador de electrones durante el calentamiento o una vez que la temperatura alcanza el valor objetivo;

(C) agitar de manera continua durante de 0,5 a 3 horas, y luego separar el líquido de los sólidos;

(D) tratar los sólidos de la etapa (C) con el compuesto de titanio representado por la fórmula general (II) o una mezcla del compuesto de titanio y un disolvente inerte a de 90 a 130°C durante de 0,5 a 3 h, y luego separar el líquido de los sólidos;

(E) opcionalmente, repetir una o más veces el tratamiento con compuesto de titanio de la etapa (D); y

(F) lavar los sólidos de la etapa (D) o (E), si están presentes, con un disolvente inerte y luego secarlos, para obtener el componente de catalizador sólido.

En una realización preferida, la etapa (A) se lleva a cabo suspendiendo el aducto de fórmula general (I) en el compuesto de titanio de fórmula general (II) o una mezcla del compuesto de titanio y un disolvente de hidrocarburo inerte tal como hexano, heptano, octano, decano, tolueno o similar enfriado previamente hasta una temperatura de desde -40°C hasta 0°C, preferiblemente desde -30°C hasta 0°C, y más preferiblemente desde -20°C hasta -10°C, y luego manteniendo opcionalmente a esa temperatura durante de 5 min a 2 h, en la que la concentración del aducto en la suspensión es preferiblemente inferior a 200 g/l, y más preferiblemente inferior a 100 g/l.

En una realización preferida, la etapa (B) se lleva a cabo calentando lentamente la suspensión de la etapa (A) hasta de 90°C a 130°C, preferiblemente de 100°C a 130°C, a lo largo de 2 a 6 horas con agitación, y añadiendo a la misma el compuesto a donador de electrones y el compuesto b donador de electrones durante el calentamiento o una vez que la temperatura alcanza el valor objetivo, en la que los compuestos a y b donadores de electrones pueden

añadirse juntos, por separado o gradualmente. En una realización más preferida, el compuesto a donador de electrones o el compuesto b donador de electrones o ambos se añaden una vez que la temperatura de la suspensión ha alcanzado un valor por encima de 30°C.

5 En una realización preferida, la etapa (C) se lleva a cabo agitando la mezcla de la etapa (B) durante de 0,5 a 3 horas, y preferiblemente durante de 0,5 a 1 hora, luego deteniendo la agitación y separando el líquido de los sólidos a través de, por ejemplo, sedimentación y filtración por succión.

10 En una realización preferida, la etapa (D) se lleva a cabo tratando los sólidos de la etapa (C) con el compuesto de titanio de fórmula general (II) o una mezcla del compuesto de titanio y un disolvente de hidrocarburo inerte tal como hexano, heptano, octano, decano, tolueno o similar a de 90 a 130°C, preferiblemente de 100 a 130°C con agitación durante de 0,5 a 3 h, luego deteniendo la agitación y separando el líquido de los sólidos a través de, por ejemplo, sedimentación y filtración por succión.

15 En una realización preferida, el procedimiento de la invención sí que comprende la etapa (E), es decir, repetir una o más veces el tratamiento con compuesto de titanio de la etapa (D), preferiblemente de 1 a 3 veces, y más preferiblemente de 2 a 3 veces.

20 El procedimiento de la invención usa el compuesto de titanio de fórmula general (II) en la etapa (A), la etapa (D) y la etapa (E) opcional. Los compuestos de titanio usados en las etapas individuales pueden ser iguales o diferentes, y preferiblemente son iguales. El número molar de los compuestos de titanio totales usados en dichas etapas oscila entre 20 y 200 moles, preferiblemente entre 30 y 160 moles, y más preferiblemente entre 40 y 140 moles, en relación con 1 mol del aducto de fórmula general (I) en cuanto a MgX_2 . El número molar del compuesto de titanio usado en la etapa (A) oscila entre 4 y 50 moles, preferiblemente entre 10 y 45 moles, y más preferiblemente entre 15 y 40 moles.

25 La etapa (F) del presente procedimiento se conoce en sí misma, y la selección del disolvente de lavado adecuado, las veces de lavado y las condiciones para el secado están dentro del conocimiento de los expertos en la técnica. Los disolventes de lavado inertes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hexano, heptano, octano, decano y tolueno.

30 En el procedimiento de la invención, en relación con 1 mol del aducto de fórmula general (I) en cuanto a MgX_2 , el donador a de electrones se usa en general en una cantidad que oscila entre 0,04 y 0,6 moles, preferiblemente entre 0,07 y 0,5 moles, y más preferiblemente entre 0,1 y 0,4 moles, el donador b de electrones se usa en general en una cantidad que oscila entre 0,01 y 0,5 moles, preferiblemente entre 0,05 y 0,45 moles, y más preferiblemente entre 0,1 y 0,4 moles, la cantidad total del donador a de electrones y el donador b de electrones oscila entre 0,1 y 0,8 moles, y la razón molar del donador a de electrones con respecto al donador de electrones oscila entre 0,55 y 50, preferiblemente entre 0,60 y 30, y más preferiblemente entre 0,60 y 10.

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

40 (1) el componente de catalizador según la invención;

45 (2) al menos un compuesto de alquilaluminio como cocatalizador; y

(3) opcionalmente, al menos un compuesto donador de electrones externo.

50 Un experto en la técnica conoce bien compuestos de alquilaluminio útiles como cocatalizador. Los compuestos de alquilaluminio son preferiblemente los representados por la fórmula general AlR_nX_{3-n} , en la que R es independientemente hidrógeno o un radical hidrocarbonado C_1-C_{20} , y especialmente un alquilo, un aralquilo o un arilo; X es independientemente un halógeno, y especialmente cloruro o bromuro; y n tiene un valor que cumple con $0 < n \leq 3$. Los ejemplos del compuesto de alquilaluminio incluyen, pero no se limitan a, trialquilaluminios, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio; hidruros de alquilaluminio, tales como hidruro de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio; y cloruros de alquilaluminio, tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-isobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, prefiriéndose trietilaluminio y triisobutilaluminio. Los compuestos de alquilaluminio se usan en general en una cantidad tal que una razón molar de Al/Ti oscila entre 5 y 2000, preferiblemente entre 10 y 1000, y más preferiblemente entre 20 y 500.

60 Los expertos en la técnica conocen bien compuestos donadores de electrones externos (ED). El compuesto donador de electrones externo útil como componente (3) del presente catalizador puede elegirse de ácidos monocarboxílicos, ácidos policarboxílicos, anhídridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, alcoholes, lactonas, compuestos de organofósforo y compuestos de organosilicio, prefiriéndose los compuestos de organosilicio. Si se usan, los compuestos donadores de electrones externos se usan en una cantidad tal que la razón molar de Al/ED

oscila entre 2 y 1000, preferiblemente entre 2 y 500, más preferiblemente entre 2 y 200, y todavía más preferiblemente entre 2,5 y 100.

El compuesto donador de electrones externo es preferiblemente un compuesto de silicio de fórmula general $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_c$, en la que a y b son un número entero que oscila entre 0 y 2, c es un número entero que oscila entre 1 y 3, y $(a + b + c) = 4$; R^1 , R^2 y R^3 son independientemente un radical hidrocarbonado C_1-C_{18} , que contiene opcionalmente un heteroátomo. Compuestos de silicio particularmente preferidos son aquéllos en los que a es 1, b es 1, c es 2, al menos uno de R^1 y R^2 se elige de alquilo ramificado, alqueno, alqueno, cicloalquilo y arilo que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y que contienen opcionalmente heteroátomo(s), y R^3 es un alquilo C_1-C_{10} , especialmente metilo. Los ejemplos del compuesto de silicio preferido incluyen, pero no se limitan a, ciclohexilmetildimetoxisilano, di-isopropildimetoxisilano, di-n-butildimetoxisilano, di-isobutildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-terc-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, 2-etilpiperidin-terc-butildimetoxisilano, 1,1,1-trifluoro-2-propil-2-etilpiperidindimetoxisilano y 1,1,1-trifluoro-2-propilmetildimetoxisilano. Los compuestos de silicio preferidos incluyen además aquéllos en los que a es 0, c es 3, R^2 es un cicloalquilo o alquilo ramificado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y que contiene opcionalmente heteroátomo(s), y R^3 es metilo. Los ejemplos de tales compuestos de silicio incluyen, pero no se limitan a, ciclohexiltrimetoxisilano, terc-butiltrimetoxisilano y terc-hexiltrimetoxisilano.

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

El catalizador anterior es útil en la homopolimerización o la copolimerización de una olefina $CH_2=CHR$ (en la que R es H, o un alquilo o un arilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono), especialmente propileno.

Por tanto, en un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para polimerizar una olefina, que comprende poner en contacto una olefina de fórmula $CH_2=CHR$, en la que R es H, o un alquilo o arilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente otra clase de dicha olefina como comonomero, y opcionalmente un dieno como segundo comonomero, con el catalizador de la invención en condiciones de polimerización; y recuperar el polímero resultante.

La polimerización de olefina(s) puede llevarse a cabo en fase líquida de monómero líquido o una disolución de monómero en un disolvente inerte, o en fase gaseosa, o en una combinación de fase gaseosa y fase líquida, según los procedimientos conocidos. La polimerización se lleva a cabo en general a una temperatura de desde 0°C hasta 150°C, y preferiblemente desde 60°C hasta 90°C, y a presión normal o superior. En la polimerización, puede añadirse hidrógeno como regulador del peso molecular del polímero al reactor de polimerización para ajustar el peso molecular e índice de fusión de un polímero.

En una realización preferida, el presente procedimiento para polimerizar una olefina es un procedimiento para la polimerización de propileno. La polimerización de propileno puede llevarse a cabo en fase líquida de monómero líquido o una disolución de monómero en un disolvente inerte, o en fase gaseosa, o en una combinación de fase gaseosa y fase líquida, según los procedimientos conocidos. La polimerización se lleva a cabo en general a una temperatura de desde 0°C hasta 120°C, y preferiblemente desde 60°C hasta 80°C, y a presión normal o superior. En la polimerización, puede añadirse hidrógeno como regulador del peso molecular del polímero al reactor de polimerización para ajustar el peso molecular e índice de fusión de un polímero.

El componente de catalizador, el alquilaluminio y el compuesto donador de electrones externo opcional pueden añadirse al reactor de polimerización por separado o como una mezcla, o tras haberlos sometido a prepolimerización de propileno llevada a cabo según un procedimiento de prepolimerización bien conocido en la técnica.

En una realización preferida, la presente invención proporciona un procedimiento para producir un polipropileno de bajo contenido en cenizas directamente en un reactor de polimerización, que comprende realizar la polimerización del propileno en presencia de un catalizador para obtener directamente el polipropileno de bajo contenido en cenizas sin un postratamiento de eliminación de cenizas, en el que el tiempo de residencia promedio del monómero en el reactor de polimerización está preferiblemente por encima de 1,5 horas, y en el que el catalizador comprende un producto de reacción de los siguientes componentes:

(1) el componente de catalizador sólido de la invención;

(2) el compuesto de alquilaluminio, que se usa en una cantidad tal que la razón molar de Al/Ti oscila entre 10 y 300, preferiblemente entre 20 y 200, más preferiblemente entre 20 y 150, y todavía más preferiblemente entre 30 y 100, y

(3) opcionalmente, el donador de electrones externo descrito anteriormente y preferiblemente el compuesto de silicio orgánico que, cuando se usan, se usan en una cantidad tal que la razón molar de Al/ED oscila entre 5 y 500, y preferiblemente entre 10 y 200.

En un quinto aspecto, la presente invención proporciona un polímero de propileno preparado mediante el

procedimiento de polimerización de olefinas de la invención. Preferiblemente, este polímero de propileno tiene un contenido en cenizas inferior a 100 ppm, más preferiblemente inferior a 50 ppm y más preferiblemente inferior a 30 ppm. El polímero de propileno de la invención tiene un índice de isotacticidad (II) mayor del 96,7%, preferiblemente mayor del 97,5% y más preferiblemente mayor del 98,0%, y el índice de isotacticidad puede ajustarse dependiendo del uso previsto del polímero. El polímero de propileno de la invención puede tener un índice de fusión (IF) mayor de 0,1 g/10 min, y preferiblemente desde 1,0 hasta 100 g/10 min; y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) mayor de 5,5, y preferiblemente desde 6 hasta 8.

El polímero de propileno de la invención se caracteriza por un bajo contenido en cenizas, una isotacticidad alta y ajustable y una amplia distribución de peso molecular, puede usarse para producir películas tales como película de condensador, fibras tales como fibra corta artificial para hilatura y materiales textiles no tejidos tales como materiales textiles no tejidos de hilatura, y similares, y también puede usarse para preparar artículos médicos y similares.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención y de ninguna manera pretenden limitar el alcance de la misma.

Métodos de prueba:

1. Índice de fusión (IF) de un polímero: medido según la norma ASTM D 1238-99.
2. Índice de isotacticidad (II) de un polímero: medido mediante el método de extracción con heptano llevado a cabo tal como sigue: se extraen 2 g de muestra de polímero seco con heptano en ebullición en un extractor durante 6 horas, luego se seca la sustancia residual hasta peso constante, y la razón del peso del polímero residual (g) con respecto a 2 (g) se considera como índice de isotacticidad.
3. Distribución de peso molecular (Mw/Mn) de un polímero: medida mediante el método de cromatografía de permeación en gel (CPG).
4. Contenido en cenizas de un polímero: medido según la norma GB/T 9345-1988.

Ejemplo 1

Preparación de un componente de catalizador esférico

En un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador, reactor en el que se había reemplazado completamente el aire por N₂ de alta pureza, se cargaron 90 ml de tetracloruro de titanio y 10 ml de hexano, y se enfrió el contenido hasta -20°C. Al reactor se le añadieron 8 g de portador de aducto de dicloruro de magnesio-alcohol esférico (MgCl₂·2,6C₂H₅OH, preparado según el ejemplo 1 de la solicitud de patente china CN1330086A). Se calentó lentamente el contenido a lo largo de 3 horas hasta 40°C con agitación, y luego se añadieron al mismo 1,5 ml de dibenzoato de 2,4-pentanodiol y 1,5 ml de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano. Se calentó de manera continua el contenido hasta 110°C y se mantuvo a esa temperatura durante 0,5 horas, y luego se eliminó el líquido mediante filtración por succión. Se añadió tetracloruro de titanio (100 ml) al reactor, se calentó el contenido hasta 110°C y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora, y luego se eliminó el líquido mediante filtración por succión. Se repitió dos veces el tratamiento con tetracloruro de titanio. A continuación, se lavaron cinco veces los sólidos resultantes con hexano y se secaron a vacío, dando un componente de catalizador esférico.

Polimerización de propileno

Se purgó un autoclave de 5 l con flujo de gas nitrógeno, y luego bajo una atmósfera de nitrógeno se introdujeron en el mismo una disolución 0,5 M de trietilaluminio en hexano, una disolución 0,1 M de ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMMS) en hexano y una cantidad del componente de catalizador esférico suspendido en 10 ml de hexano. Las cantidades de trietilaluminio y ciclohexilmetildimetoxisilano representadas como razón de Al/Ti y razón de Al/Si respectivamente se muestran en la tabla 1 a continuación. Se introdujeron 2 litros (volumen convencional) de gas hidrógeno y 2,3 litros de propileno líquido en el autoclave, se llevó la temperatura en el interior del autoclave hasta 70°C y se permitió que la polimerización continuase durante 1,5 horas. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo 2

Se preparó un componente de catalizador esférico según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la cantidad de dibenzoato de 2,4-pentanodiol a 1,0 ml y se cambió la cantidad de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano a 1,3 ml.

Se realizó la polimerización de propileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados se

muestran en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo 3

5 Se preparó un componente de catalizador esférico según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la cantidad de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano a 1,3 ml.

Se realizó la polimerización de propileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

10

Ejemplo 4

15 Se preparó un componente de catalizador esférico según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto porque se usó un portador de aducto de dicloruro de magnesio-alcohol esférico que contenía o-metoxibenzoato de etilo ($MgCl_2 \cdot 0,015C_{10}H_{12}O_3 \cdot 2,6C_2H_5OH$, preparado según el ejemplo 1 de la solicitud de patente china CN101486722A) para reemplazar dicho portador de aducto de dicloruro de magnesio-alcohol esférico, se cambió la cantidad de dibenzoato de 2,4-pentanodiol a 1,3 ml y se cambió la cantidad de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano a 1,3 ml.

20 Se realizó la polimerización de propileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo 5

25 Se preparó un componente de catalizador esférico según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 1,3 ml de dibenzoato de 3,5-heptanodiol para reemplazar el dibenzoato de 2,4-pentanodiol y se cambió la cantidad de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano a 1,3 ml.

30 Se realizó la polimerización de propileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo 6

Preparación de un componente de catalizador esférico

35

40 En un reactor de vidrio de 300 ml equipado con un agitador, reactor en el que se había reemplazado completamente el aire por N_2 de alta pureza, se cargaron 90 ml de tetracloruro de titanio y 10 ml de hexano, y se enfrió el contenido hasta $-20^\circ C$. Al reactor se le añadieron 8 g de portador de aducto de dicloruro de magnesio-alcohol esférico ($MgCl_2 \cdot 2,6C_2H_5OH$, preparado según el ejemplo 1 de la solicitud de patente china CN1330086A). Se calentó lentamente el contenido a lo largo de 2 horas hasta $20^\circ C$ con agitación, luego se añadieron al mismo 1,5 ml de dibenzoato de 2,4-pentanodiol y 1,5 ml de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, y se mantuvo el contenido a esa temperatura durante 5 min. Se calentó de manera continua el contenido hasta $110^\circ C$ y se mantuvo a esa temperatura durante 0,5 horas, y luego se eliminó el líquido mediante filtración por succión. Se añadió tetracloruro de titanio (80 ml) al reactor, se calentó el contenido hasta $110^\circ C$ y se mantuvo a esa temperatura durante 0,5 horas, y luego se eliminó el líquido mediante filtración por succión. Se repitió una vez el tratamiento con tetracloruro de titanio. A continuación, se lavaron cinco veces los sólidos resultantes con hexano y se secaron a vacío, dando un componente de catalizador esférico.

50 Se realizó la polimerización de propileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo comparativo 1

55 Se preparó un componente de catalizador esférico según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la cantidad de dibenzoato de 2,4-pentanodiol a 0,8 ml y se cambió la cantidad de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano a 2,0 ml.

Se realizó la polimerización de propileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

60

Ejemplo comparativo 2

65 Se preparó un componente de catalizador esférico según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto porque se omitió el 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano.

Se realizó la polimerización de propileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados se

muestran en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo comparativo 3

5 Se preparó un componente de catalizador esférico según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto porque se omitió el dibenzoato de 2,4-pentanodiol.

Se realizó la polimerización de propileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

10

Ejemplo comparativo 4

15 Se preparó un componente de catalizador esférico según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 6 mmol de 9,9-dimetoximetilfluoreno para reemplazar los 1,5 ml de dibenzoato de 2,4-pentanodiol y los 1,5 ml de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano.

Se realizó la polimerización de propileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

20 Ejemplo comparativo 5

25 Se preparó un componente de catalizador esférico según el procedimiento descrito en el ejemplo 6, excepto porque se usaron 1,6 ml de ftalato de di-isobutilo para reemplazar los 1,5 ml de dibenzoato de 2,4-pentanodiol y los 1,5 ml de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano.

Se realizó la polimerización de propileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

N.º de ej.	a/b (mol/mol)	Condiciones de polimerización		Actividad de polimerización (kg de pp/g de cat.)	II del polímero (%)	IF del polímero (g/10 min)	Distribución de peso molecular del polímero, M_w/M_n	Contenido en cenizas del polímero (ppm)
		Al/Ti (mol/mol)	Al/ED (mol/mol)					
Ej. 1	1,1	160	\	212,0	97,7	4,9	6,5	33
Ej. 2	0,8	90	\	242,7	97,2	5,5	6,3	17
			50	198,9	98,8	2,3	6,5	42
Ej. 3	1,4	600	\	223,0	98,7	3,0	6,4	121
		390	\	211,0	97,7	5,1	6,8	80
		290	\	213,2	98,0	4,8	6,6	58
		190	\	220,9	98,1	4,0	6,7	38
		90	\	208,3	96,7	4,3	6,7	23
		60	\	190,3	96,7	3,7	6,5	18
Ej. 4	1,0	90	\	206,3	98,1	2,0	6,2	23
Ej. 5	0,6	90	\	230,2	97,6	9,7	6,5	19
Ej. 6	1,4	220	\	160,7	98,4	2,5	6,5	43
Ej. comp. 1	0,3	190	\	100,2	97,6	3,0	6,3	60
Ej. comp. 2	-	500	25	70,0	97,0	1,5	7,0	240
Ej. comp. 3	-	80	\	124,1	97,2	15,1	4,8	34
Ej. comp. 4	-	480	25	104,7	98,6	5,0	4,4	130
			17,5	62,0	98,3	10,9	5,5	237
Ej. comp. 5	-	290	7,5	48,3	98,7	6,9	5,8	149
		190	5	48,0	98,6	7,6	5,8	112
		80	2,5	22,8	97,9	5,4	5,7	132
		50	1,5	10,4	97,9	4,9	5,7	232

Notación: \ indica que no se usa ningún donador de electrones externo.

5 Puede observarse a partir de la comparación entre los datos para los ejemplos y los datos para los ejemplos comparativos mostrados en la tabla 1, que los catalizadores de la invención tienen actividades de polimerización que son muy altas y notablemente superiores a las de los catalizadores que contienen sólo un único donador de electrones interno; que los polímeros obtenidos usando los catalizadores de la invención tienen una isotacticidad relativamente alta incluso cuando no se usa ningún donador de electrones externo; y que los polímeros obtenidos usando los catalizadores de la invención tienen una distribución de peso molecular más amplia y un contenido en cenizas inferior.

10 La figura 1 es un gráfico de la actividad de polimerización frente a la razón molar de Al/Ti para los catalizadores obtenidos en el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 5. Puede observarse claramente a partir de la figura 1 que, en comparación con el catalizador convencional del ejemplo comparativo 5, el catalizador de la invención tiene una actividad notablemente potenciada, y puede retener la alta actividad a lo largo de un intervalo relativamente mayor de la razón molar de Al/Ti, mientras que la actividad del catalizador convencional disminuye significativamente a medida que la razón molar de Al/Ti disminuye, especialmente cuando la razón molar de Al/Ti es baja.

15 La figura 2 es un gráfico del contenido en cenizas del polímero frente a la razón molar de Al/Ti para el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 5. Puede observarse claramente a partir de la figura 2 que, cuando se usa la misma razón molar de Al/Ti en la polimerización, la resina de polipropileno obtenida usando el catalizador de la invención tiene un contenido en cenizas significativamente inferior al del polipropileno obtenido usando el catalizador convencional. Además, puesto que el catalizador de la invención todavía presenta una alta actividad a una razón molar de Al/Ti relativamente baja, es posible producir un polipropileno que tiene un contenido en cenizas muy bajo.

20 Las patentes, las solicitudes de patente y los métodos de prueba mencionados en la memoria descriptiva se incorporan en el presente documento como referencia.

25 Aunque la invención se ha descrito con referencia a realizaciones a modo de ejemplo, los expertos en la técnica entenderán que pueden hacerse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y el alcance de la invención. Por tanto, la invención no se limita a las realizaciones particulares dadas a conocer como el mejor modo contemplado para llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

30

REIVINDICACIONES

1. Componente de catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende un producto de reacción de:

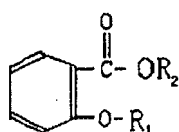
(1) un aducto representado por la fórmula general (I): $MgX_2 \cdot m(R'OH) \cdot nE \cdot qH_2O$;

(2) al menos un compuesto de titanio representado por la fórmula general (II): $Ti(OR)_{4+k}X_k$; y

(3) al menos un compuesto a donador de electrones y al menos un compuesto b donador de electrones;

en el que,

en la fórmula general (I), X es Cl o Br; R' es un alquilo C₁-C₄; E es al menos un o-alcóxibenzoato representado por la fórmula general (III):

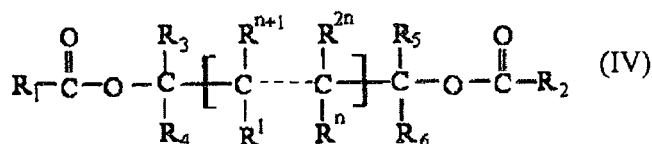


(III)

en la que R₁ y R₂ se eligen independientemente de alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalquilalquilo C₄-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, alcarilo C₇-C₁₀ y aralquilo C₇-C₁₀; m oscila entre 1,0 y 5,0; n oscila entre 0 y 0,5; y q oscila entre 0 y 0,8;

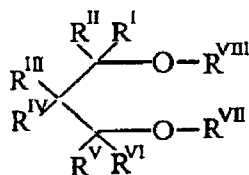
en la fórmula general (II), R es un alquilo C₁-C₂₀, X es un halógeno y k es 0, 1, 2, 3 ó 4;

el al menos un compuesto a donador de electrones se elige de ésteres de diol representados por la fórmula general (IV):



en la que R₁ y R₂ se eligen independientemente de alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, cicloalquilalquilo C₄-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀, cuyo anillo de arilo o anillo de cicloalquilo está opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente elegido de halógeno, alquilo C₁-C₆ y alcóxilo C₁-C₆; R₃-R₆ y R¹-R²ⁿ se eligen independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, cicloalquilalquilo C₄-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alqueno C₂-C₁₀, arilo C₁₀-C₂₀ condensado y grupo éster, cada uno de R₃-R₆ y R¹-R²ⁿ comprende opcionalmente uno o más heteroátomos como sustitución de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno o ambos, eligiéndose dicho heteroátomo de N, O, S, Si, P y halógeno, y uno o más de R₃-R₆ y R¹-R²ⁿ se unen opcionalmente para formar un anillo; y n es un número entero que oscila entre 0 y 10;

el al menos un compuesto b donador de electrones se elige de compuestos de diéter representados por la fórmula general (V):



(V)

en la que R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V y R^{VI} se eligen independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, cicloalquilalquilo C₄-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀, cuyo anillo de arilo o anillo de cicloalquilo está opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente elegido de halógeno, alquilo C₁-C₆ y alcóxilo C₁-C₆; R^{VII} y R^{VIII} se eligen independientemente de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀; y los grupos R^I a R^{VI} se unen opcionalmente para formar un anillo; y

la razón molar del compuesto a donador de electrones con respecto al compuesto b donador de electrones oscila entre 0,55 y 50.

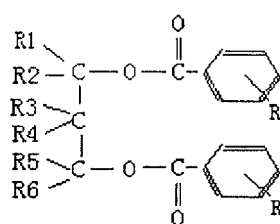
5 2. Componente de catalizador según la reivindicación 1, que tiene al menos una de las siguientes características:

- en la fórmula general (I), m oscila entre 1,5 y 3,5, y n oscila entre 0 y 0,2;

10 - en la fórmula general (III), R₁ y R₂ se eligen independientemente de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo e isobutilo;

- el aducto representado por la fórmula general (I) es de forma esférica;

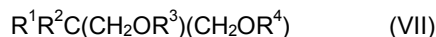
15 - el compuesto a donador de electrones es un éster de diol representado por la fórmula general (VI):



(VI)

20 en la que R₁-R₆ se eligen independientemente de hidrógeno y alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R se elige independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ y alcoxilo C₁-C₆;

- el compuesto b donador de electrones es un 1,3-diéter representado por la fórmula general (VII):



25 en la que R¹ y R² se eligen independientemente de alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₈, cicloalquilalquilo C₄-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ y aralquilo C₇-C₁₈, cuyo anillo de arilo o anillo de cicloalquilo está opcionalmente sustituido adicionalmente por un sustituyente elegido de halógeno, alquilo C₁-C₆ y alcoxilo C₁-C₆, y R¹ y R² se unen opcionalmente para formar un anillo; R³ y R⁴ son independientemente un alquilo C₁-C₁₀;

30 - la razón molar del donador a de electrones con respecto al donador b de electrones oscila entre 0,60 y 10; y

- el componente de catalizador es de forma esférica.

35 3. Componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que en la fórmula general (I), m oscila entre 1,5 y 3,5, y n es 0 u oscila entre 0,005 y 0,2.

40 4. Procedimiento para la preparación del componente de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las etapas de

(A) suspender el aducto representado por la fórmula general (I) en el compuesto de titanio representado por la fórmula general (II) o una mezcla del compuesto de titanio y un disolvente inerte, y mantener opcionalmente un periodo de tiempo;

45 (B) calentar lentamente la suspensión anterior hasta una temperatura de desde 90°C hasta 130°C con agitación, y añadir a la misma el compuesto a donador de electrones y el compuesto b donador de electrones durante el calentamiento o una vez que la temperatura alcanza el valor objetivo;

50 (C) agitar de manera continua durante de 0,5 a 3 horas, y luego separar el líquido de los sólidos;

(D) tratar los sólidos de la etapa (C) con el compuesto de titanio representado por la fórmula general (II) o una mezcla del compuesto de titanio y un disolvente inerte a de 90 a 130°C durante de 0,5 a 3 h, y luego separar el líquido de los sólidos;

55 (E) opcionalmente, repetir una o más veces el tratamiento con compuesto de titanio de la etapa (D); y

(F) lavar los sólidos de la etapa (D) o (E), si están presentes, con un disolvente inerte y luego secarlos, para obtener el componente de catalizador sólido.

- 5 5. Procedimiento según la reivindicación 4, que tiene al menos una de las siguientes características:
- 10 - la etapa (A) se lleva a cabo suspendiendo el aducto de fórmula general (I) en el compuesto de titanio de fórmula general (II) o una mezcla del compuesto de titanio y un disolvente de hidrocarburo inerte enfriado previamente hasta una temperatura de desde -40°C hasta 0°C , y luego manteniendo opcionalmente a esa temperatura durante de 5 min a 2 h;
- en la etapa (A), la concentración del aducto en la suspensión resultante es inferior a 200 g/l;
- 15 - la etapa (B) se lleva a cabo calentando lentamente la suspensión de la etapa (A) hasta de 90°C a 130°C con agitación, y añadiendo a la misma el compuesto a donador de electrones y el compuesto b donador de electrones durante el calentamiento o una vez que la temperatura alcanza el valor objetivo, en la que los compuestos a y b donadores de electrones pueden añadirse juntos, por separado o gradualmente;
- 20 - en la etapa (B), el compuesto a donador de electrones o el compuesto b donador de electrones o ambos se añaden una vez que la temperatura de la suspensión ha alcanzado un valor por encima de 30°C ;
- la etapa (C) se lleva a cabo agitando la mezcla de la etapa (B) durante de 0,5 a 3 horas, luego deteniendo la agitación y separando el líquido de los sólidos;
- 25 - la etapa (D) se lleva a cabo tratando los sólidos de la etapa (C) con el compuesto de titanio de fórmula general (II) o una mezcla del compuesto de titanio y un disolvente de hidrocarburo inerte a de 90 a 130°C con agitación durante de 0,5 a 3 h, luego deteniendo la agitación y separando el líquido de los sólidos;
- 30 - el procedimiento comprende la etapa (E), es decir, repetir una o más veces el tratamiento con compuesto de titanio de la etapa (D);
- los compuestos de titanio usados en la etapa (A), la etapa (D) y la etapa (E) opcional son iguales o diferentes, el número molar de los compuestos de titanio totales usados en dichas etapas oscila entre 20 y 200 moles, en relación con 1 mol del aducto de fórmula general (I) en cuanto a MgX_2 ;
- 35 - el número molar del compuesto de titanio usado en la etapa (A) oscila entre 4 y 50 moles, en relación con 1 mol del aducto de fórmula general (I) en cuanto a MgX_2 ;
- 40 - el donador a de electrones se usa en una cantidad que oscila entre 0,04 y 0,6 moles, en relación con 1 mol del aducto de fórmula general (I) en cuanto a MgX_2 ;
- el donador b de electrones se usa en una cantidad que oscila entre 0,01 y 0,5 moles, en relación con 1 mol del aducto de fórmula general (I) en cuanto a MgX_2 ;
- 45 - la cantidad total del donador a de electrones y el donador b de electrones oscila entre 0,1 y 0,8 moles, en relación con 1 mol del aducto de fórmula general (I) en cuanto a MgX_2 ; y
- la razón molar del donador a de electrones con respecto al donador de electrones oscila entre 0,60 y 10.
- 50 6. Catalizador para la polimerización de una olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R es hidrógeno, o un alquilo o arilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que comprende un producto de reacción de los siguientes componentes:
- 55 (1) el componente de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3;
- (2) al menos un compuesto de alquilaluminio como cocatalizador; y
- (3) opcionalmente, al menos un compuesto donador de electrones externo.
- 60 7. Catalizador según la reivindicación 6, que tiene al menos una de las siguientes características:
- el compuesto de alquilaluminio es un compuesto de fórmula general $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, en la que R es independientemente hidrógeno o un radical hidrocarbonado $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; X es independientemente un halógeno; y n tiene un valor que cumple con $0 < n \leq 3$;
- 65 - el compuesto de alquilaluminio se usa en una cantidad tal que la razón molar de Al/Ti oscila entre 5 y

2000;

- el compuesto donador de electrones externo se usa en una cantidad tal que la razón molar de Al/ED oscila entre 2 y 1000; y

5 - el compuesto donador de electrones externo es un compuesto de silicio de fórmula general $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_c$, en la que a y b son un número entero que oscila entre 0 y 2, c es un número entero que oscila entre 1 y 3, y $(a + b + c) = 4$; R^1 , R^2 y R^3 son independientemente un radical hidrocarbonado C_1 - C_{18} , que contiene opcionalmente un heteroátomo.

- 10 8. Procedimiento para polimerizar una olefina, que comprende poner en contacto una olefina de fórmula $CH_2=CHR$, en la que R es H, o un alquilo o arilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y opcionalmente otra clase de dicha olefina como comonomero, y opcionalmente un dieno como segundo comonomero, con el catalizador según la reivindicación 6 ó 7, en condiciones de polimerización; y recuperar el polímero resultante.
- 15 9. Procedimiento según la reivindicación 8, usado para producir directamente un polipropileno de bajo contenido en cenizas en un reactor de polimerización.
- 20 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la razón molar de Al/Ti en el catalizador usado oscila entre 10 y 300.
- 25 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la razón molar de Al/Ti en el catalizador usado oscila entre 20 y 200.
- 30 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que no se usa ningún donador de electrones externo.
- 35 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que se usa el donador de electrones externo, y es un compuesto de silicio orgánico usado en una cantidad tal que la razón molar de Al/ED oscila entre 5 y 500.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el donador de electrones externo se usa en una cantidad tal que la razón molar de Al/ED oscila entre 10 y 200.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en el que el polipropileno resultante tiene un contenido en cenizas inferior a 100 ppm, preferiblemente inferior a 50 ppm y más preferiblemente inferior a 30 ppm.

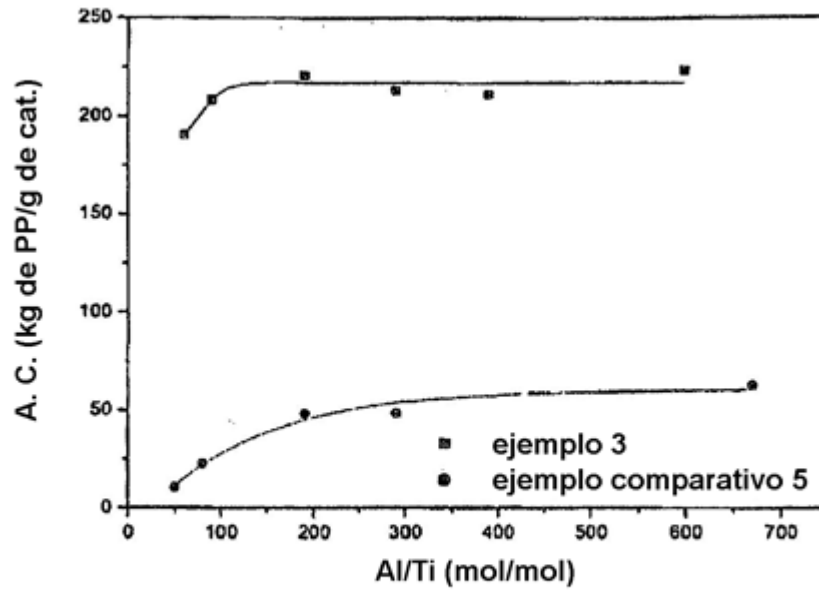


Fig. 1

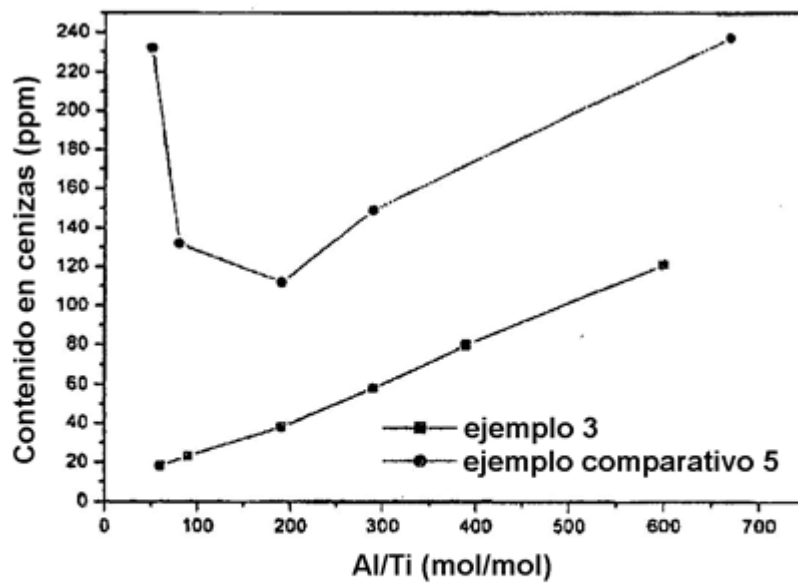


Fig. 2