

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 087**

51 Int. Cl.:

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

B01J 31/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2005 E 05754877 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 1746110**

54 Título: **Componente catalizador para la reacción de polimerización de olefinas y catalizador para la misma**

30 Prioridad:

30.04.2004 CN 200410037418

13.01.2005 CN 200510000481

13.01.2005 CN 200510000482

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

02.06.2015

73 Titular/es:

**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)
6A, HUIXIN DONG STREET, CHAOYANG DISTRICT
BEIJING 100029, CN y
BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GAO, MINGZHI;
LIU, HAITAO;
LI, TIANYI;
LI, XIANZHONG;
LI, CHANGXIU;
LI, JIYU;
XING, LINGYAN;
YANG, JUXIU;
MA, JING;
WANG, XIAODONG y
DING, CHUNMIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 537 087 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 catalizador para la reacción de polimerización de olefinas y catalizador para la misma

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de las solicitudes de patente chinas n.^{os} 2004100374186, presentada el 30 de abril, 2004; 2005100004821, presentada el 13 de enero, 2005; y 2005100004817, presentada el 13 de enero, 2005.

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que comprende un compuesto de éster dibásico que tiene una estructura específica, a un catalizador que lo comprende, y al uso de dicho catalizador en la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un grupo arilo o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$. En particular, cuando el catalizador se emplea en la polimerización del propileno, se puede obtener un polímero con mayor isotacticidad y una distribución de peso molecular más amplia, con mayor rendimiento.

Antecedentes de la invención

15 Se sabe que puede utilizarse un componente catalizador de titanio sólido, con magnesio, titanio, halógeno y un donante de electrones como composiciones básicas, para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en especial para la polimerización de alfa-olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono, y pueden obtenerse polímeros con mayor isotacticidad con mayor rendimiento. Un compuesto donante de electrones (ED) es una de las composiciones indispensables del componente catalizador, y con el desarrollo de un compuesto ED interno, el catalizador de poliolefinas se renueva continuamente. El documento WO 03/068828 divulga un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas.

20 En la actualidad se han descrito un gran número de diversos compuestos ED, por ejemplo, ácidos policarboxílicos, ésteres monocarboxílicos o ésteres policarboxílicos, anhídridos, cetonas, monoéteres o poliéteres, alcoholes, aminas y sus derivados, entre los cuales se emplean habitualmente los ésteres dicarboxílicos aromáticos, tales como ftalato de di-n-butilo o ftalato de diisobutilo (cf. documento CN85100997A). Véanse también los documentos EP 0045977 (ftalatos); CN1042547A, EP0361493, EP0728724 (compuestos de 1,3-diéter); CN1054139A, CN1105671A (compuestos de 1,3-dicetona); CN1236732, CN1236733, CN1236734, CN1292800 (malonatos sustituidos específicos), solicitud de patente internacional PCT WO 0063261 (succinatos), solicitud de patente internacional PCT WO0055215 (glutaratos β -sustituidos), CN1242780 (cianoésteres), CN1087918 (diaminas), 30 solicitud de patente internacional PCT WO03022894 (maleatos), CN1436766A, CN1436796A (un tipo específico de ésteres de poli) para los compuestos ED.

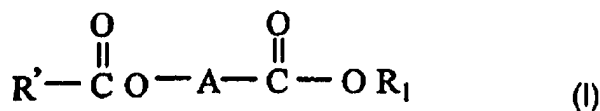
35 Sin embargo, los catalizadores descritos en las publicaciones mencionadas anteriormente tienen algunas desventajas para su utilización en la polimerización de olefinas. Los presentes inventores han descubierto, de modo sorprendente, que pueden obtenerse catalizadores para la polimerización de olefinas que muestran una excelente actuación general empleando un nuevo compuesto de éster dibásico como un ED interno. Cuando se emplean en la polimerización del propileno, los catalizadores muestran una actividad de polimerización satisfactoria y una buena respuesta de hidrógeno, y los polímeros resultantes tienen mayor estereoselectividad y una distribución de peso molecular (MWD) más amplia. Estas propiedades son deseadas para el desarrollo de diferentes calidades de polímeros.

40 Además, en la técnica anterior, una estrategia que se emplea habitualmente para mejorar la actuación general de los catalizadores consiste en emplear más de un compuesto ED en la preparación de los catalizadores. Por ejemplo, el documento CN1268957A divulga el uso de dos compuestos ED en la preparación de catalizadores, en el que un compuesto ED se selecciona del grupo que consiste en compuestos de éter que contienen dos o más enlaces éter, y el otro se selecciona del grupo que consiste en compuestos de éster de ácidos monocarboxílicos o 45 ácidos policarboxílicos. Los catalizadores preparados muestran una mayor actividad de polimerización, y las resinas de polipropileno resultantes tienen un mayor contenido en compuestos insolubles en xileno y una menor cristalinidad, de modo que los polímeros son adecuados para preparar una película de polipropileno biorientada (BOPP). Como otro ejemplo, el documento WO03/002617 propone añadir primero una pequeña cantidad de compuesto monofuncional, por ejemplo, benzoato de etilo, seguido de la adición otros compuesto ED en la preparación de un catalizador. Aunque el catalizador obtenido contiene poca cantidad o una cantidad indetectable de dicho compuesto monofuncional, muestra una mayor actividad catalítica y propiedad de índice de flujo en estado fundido. Aunque las propiedades de los catalizadores mejoran mediante estos procedimientos en cierto grado, los catalizadores siguen sin ser satisfactorios en términos de la MWD de los polímeros.

Los presentes inventores han descubierto que pueden obtenerse componentes catalizadores y catalizadores que muestran una excelente actuación general empleando dicho compuesto de éster dibásico y un compuesto de 1,3-diéter o un compuesto de éster de ftalato como ED interno en el catalizador para la polimerización de olefinas. Cuando se emplean en la polimerización de olefinas, en especial en la polimerización del propileno, los catalizadores muestran una mayor actividad de polimerización, y los polímeros resultantes tienen una MWD más amplia.

Descripción de la invención

Un objeto de la invención es proporcionar un componente catalizador para la polimerización de olefinas CH₂=CHR, en las que R es hidrógeno o un grupo arilo o alquilo C₁-C₁₂, que comprende magnesio, titanio, un halógeno y un compuesto donante de electrones (a), en el que dicho compuesto donante de electrones (a) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos de éster dibásico de fórmula (I):



en la que R₁ se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alqueno C₂-C₁₀, y un grupo aromático condensado C₁₀-C₂₀, sustituidos o no sustituidos; R' se selecciona del grupo que consiste en arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, y un grupo aromático condensado C₁₀-C₂₀, sustituidos o no sustituidos; A es un grupo conector bivalente con una longitud de cadena de 1-10 átomos de carbono, que porta opcionalmente un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, alqueno, y un grupo aromático condensado, teniendo dichos sustituyentes de 1 a 20 átomos de carbono, y estando dos o más de dichos sustituyentes opcionalmente unidos entre sí para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.

El término "polimerización", tal como se emplea en la presente, pretende incluir la homopolimerización y la copolimerización. El término "polímero", tal como se emplea en la presente, pretende incluir homopolímeros, copolímeros y terpolímeros.

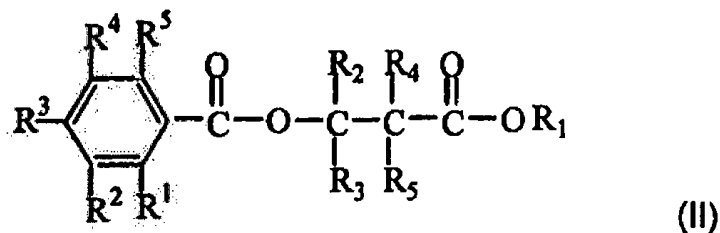
La expresión "componente catalizador", tal como se emplea en la presente, significa el componente catalizador principal o precatalizador, que, junto con el componente cocatalizador y un compuesto ED externo opcional, forma el catalizador para la polimerización de olefinas.

En una realización preferida de la presente invención, en la fórmula (I), R₁ se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, alcarilo C₇-C₁₀, y aralquilo C₇-C₁₀, sustituidos o no sustituidos, y el grupo R' se selecciona del grupo que consiste en arilo C₆-C₁₀, alcarilo C₇-C₁₀, y aralquilo C₇-C₁₀.

En otra realización preferida de la presente invención, en la fórmula (I), A es un grupo conector bivalente con una longitud de cadena entre dos radicales libres del grupo conector bivalente de 1-6 átomos de carbono, y el átomo o átomos de carbono del grupo conector bivalente pueden portar un sustituyente seleccionado de alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, alcarilo C₇-C₁₀, aralquilo C₇-C₁₀, y alqueno C₂-C₁₀.

En otra realización preferida de la presente invención, en los compuestos de éster dibásico de fórmula (I) como compuesto ED (a), A es un grupo conector bivalente con una longitud de cadena entre dos radicales libres del grupo conector bivalente de 2 átomos de carbono, y el grupo R' se selecciona del grupo que consiste en arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, y aralquilo C₇-C₂₀, sustituidos o no sustituidos.

En una realización más preferida de la presente invención, el compuesto ED (a) se selecciona del grupo que



consiste en los compuestos de éster dibásico de fórmula (II):

en la que R₁ es alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con halógeno, o arilo o alcarilo C₆-C₂₀ no sustituido o sustituido con halógeno;

R₂₋₅, que son iguales o diferentes, son hidrógeno o alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado;

R¹⁻⁵, que son iguales o diferentes, son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₁₀ no sustituido o sustituido con halógeno, o arilo, alcarilo o aralquilo C₆-C₂₀ no sustituido o sustituido con halógeno.

El halógeno se selecciona del grupo que consiste en F, Cl y Br.

- 5 En la fórmula (II), R₁ es preferiblemente alquilo lineal o ramificado C₂-C₁₀ o aralquilo C₆-C₂₀, más preferiblemente alquilo lineal o ramificado C₂-C₆, tal como etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, hexilo y similares.

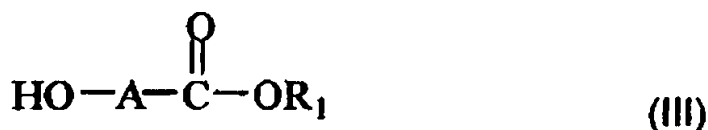
10 En la fórmula (II), los grupos R¹⁻⁵, que son iguales o diferentes, son preferiblemente hidrógeno, o alquilo lineal o ramificado C₁-C₆, no sustituido o sustituido con halógeno, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, hexilo y similares.

Los ejemplos de compuestos de éster dibásico incluyen, pero no se limitan a:

15 3-benzoiloxibutirato de etilo, 2-metil-3-benzoiloxibutirato de etilo, 2-etil-3-benzoiloxibutirato de etilo, 2-n-propil-3-benzoiloxibutirato de etilo, 2-alil-3-benzoiloxibutirato de etilo, 2-isopropil-3-benzoiloxibutirato de etilo, 2-n-butil-3-benzoiloxibutirato de etilo, 2-isobutil-3-benzoiloxibutirato de etilo, 2-terc-butil-3-benzoiloxibutirato de etilo, 2-bencil-3-benzoiloxibutirato de etilo, 2,2-dimetil-3-benzoiloxibutirato de etilo, 3-benzoiloxivalerato de etilo, 2-metil-3-benzoiloxivalerato de etilo, 2-etil-3-benzoiloxivalerato de etilo, 2-n-propil-3-benzoiloxivalerato de etilo, 2-alil-3-benzoiloxivalerato de etilo, 2-isopropil-3-benzoiloxivalerato de etilo, 2-n-butil-3-benzoiloxivalerato de etilo, 2-isobutil-3-benzoiloxivalerato de etilo, 2-terc-butil-3-benzoiloxivalerato de etilo, 2-bencil-3-benzoiloxivalerato de etilo, 2,2-dimetil-3-benzoiloxivalerato de etilo, 3-benzoiloxicaproato de etilo, 2-metil-3-benzoiloxicaproato de etilo, 2-etil-3-benzoiloxicaproato de etilo, 2-n-propil-3-benzoiloxicaproato de etilo, 2-alil-3-benzoiloxicaproato de etilo, 2-isopropil-3-benzoiloxicaproato de etilo, 2-n-butil-3-benzoiloxicaproato de etilo, 2-isobutil-3-benzoiloxicaproato de etilo, 2-terc-butil-3-benzoiloxicaproato de etilo, 2-bencil-3-benzoiloxicaproato de etilo, 3-benzoiloxibutirato de isopropilo, 2-metil-3-benzoiloxibutirato de isopropilo, 2-etil-3-benzoiloxibutirato de isopropilo, 2-n-propil-3-benzoiloxibutirato de isopropilo, 2-alil-3-benzoiloxibutirato de isopropilo, 2-isopropil-3-benzoiloxibutirato de isopropilo, 2-n-butil-3-benzoiloxibutirato de isopropilo, 2-isobutil-3-benzoiloxibutirato de isopropilo, 2-terc-butil-3-benzoiloxibutirato de isopropilo, 2-bencil-3-benzoiloxibutirato de isopropilo, 2,2-dimetil-3-benzoiloxibutirato de isopropilo, 3-benzoiloxibutirato de isobutilo, 2-metil-3-benzoiloxibutirato de isobutilo, 2-etil-3-benzoiloxibutirato de isobutilo, 2-n-propil-3-benzoiloxibutirato de isobutilo, 2-alil-3-benzoiloxibutirato de isobutilo, 2-isopropil-3-benzoiloxibutirato de isobutilo, 2-isobutil-3-benzoiloxibutirato de isobutilo, 2-terc-butil-3-benzoiloxibutirato de isobutilo, 2-bencil-3-benzoiloxibutirato de isobutilo, 2,2-dimetil-3-benzoiloxibutirato de isobutilo, 3-benzoiloxibutirato de metilo, 2-metil-3-benzoiloxibutirato de metilo, 2-etil-3-benzoiloxibutirato de metilo, 2-n-propil-3-benzoiloxibutirato de metilo, 2-alil-3-benzoiloxibutirato de metilo, 2-isopropil-3-benzoiloxibutirato de metilo, 2-n-butil-3-benzoiloxibutirato de metilo, 2-isobutil-3-benzoiloxibutirato de metilo, 2-terc-butil-3-benzoiloxibutirato de metilo, 2-bencil-3-benzoiloxibutirato de metilo, 2,2-dimetil-3-benzoiloxibutirato de metilo, 3-cinamoiloxibutirato de etilo, 2-metil-3-cinamoiloxibutirato de etilo, 2-etil-3-cinamoiloxibutirato de etilo, 2-n-propil-3-cinamoiloxibutirato de etilo, 2-alil-3-cinamoiloxibutirato de etilo, 2-isopropil-3-cinamoiloxibutirato de etilo, 2-n-butil-3-cinamoiloxibutirato de etilo, 2-isobutil-3-cinamoiloxibutirato de etilo, 2-terc-butil-3-cinamoiloxibutirato de etilo, 2-bencil-3-cinamoiloxibutirato de etilo, 2,2-dimetil-3-cinamoiloxibutirato de etilo, 3-cinamoiloxivalerato de etilo, 2-metil-3-cinamoiloxivalerato de etilo, 2-etil-3-cinamoiloxivalerato de etilo, 2-n-propil-3-cinamoiloxivalerato de etilo, 2-alil-3-cinamoiloxivalerato de etilo, 2-isopropil-3-cinamoiloxivalerato de etilo, 2-n-butil-3-cinamoiloxivalerato de etilo, 2-isobutil-3-cinamoiloxivalerato de etilo, 2-terc-butil-3-cinamoiloxivalerato de etilo, 2-bencil-3-cinamoiloxivalerato de etilo, 2,2-dimetil-3-cinamoiloxivalerato de etilo, 3-cinamoiloxicaproato de etilo, 2-metil-3-cinamoiloxicaproato de etilo, 2-etil-3-cinamoiloxicaproato de etilo, 2-n-propil-3-cinamoiloxicaproato de etilo, 2-alil-3-cinamoiloxicaproato de etilo, 2-isopropil-3-cinamoiloxicaproato de etilo, 2-n-butil-3-cinamoiloxicaproato de etilo, 2-isobutil-3-cinamoiloxicaproato de etilo, 2-terc-butil-3-cinamoiloxicaproato de etilo, 2-bencil-3-cinamoiloxicaproato de etilo, 2,2-dimetil-3-cinamoiloxicaproato de etilo, 3-cinamoiloxibutirato de isopropilo, 2-metil-3-cinamoiloxibutirato de isopropilo, 2-etil-3-cinamoiloxibutirato de isopropilo, 2-n-propil-3-cinamoiloxibutirato de isopropilo, 2-alil-3-cinamoiloxibutirato de isopropilo, 2-isopropil-3-cinamoiloxibutirato de isopropilo, 2-n-butil-3-cinamoiloxibutirato de isopropilo, 2-isobutil-3-cinamoiloxibutirato de isopropilo, 2-terc-butil-3-cinamoiloxibutirato de isopropilo, 2-bencil-3-cinamoiloxibutirato de isopropilo, 2,2-dimetil-3-cinamoiloxibutirato de isopropilo, 3-cinamoiloxibutirato de isobutilo, 2-metil-3-cinamoiloxibutirato de isobutilo, 2-etil-3-cinamoiloxibutirato de isobutilo, 2-n-propil-3-cinamoiloxibutirato de isobutilo, 2-alil-3-cinamoiloxibutirato de isobutilo, 2-isopropil-3-cinamoiloxibutirato de isobutilo, 2-isobutil-3-cinamoiloxibutirato de isobutilo, 2-terc-butil-3-cinamoiloxibutirato de isobutilo, 2-bencil-3-cinamoiloxibutirato de isobutilo, 2,2-dimetil-3-cinamoiloxibutirato de isobutilo, 3-cinamoiloxibutirato de metilo, 2-metil-3-cinamoiloxibutirato de metilo, 2-etil-3-cinamoiloxibutirato de metilo, 2-n-propil-3-cinamoiloxibutirato de metilo, 2-alil-3-cinamoiloxibutirato de metilo, 2-isopropil-3-cinamoiloxibutirato de metilo, 2-n-butil-3-cinamoiloxibutirato de metilo, 2-isobutil-3-cinamoiloxibutirato de metilo, 2-terc-butil-3-

cinamoiloxibutirato de metilo, 2-bencil-3-cinamoiloxibutirato de metilo, 2,2-dimetil-3-cinamoiloxibutirato de metilo, 3-acetoxibutirato de etilo.

Los compuestos de éster dibásico son conocidos o pueden sintetizarse mediante procedimientos conocidos per se. Por ejemplo, la esterificación entre los correspondientes compuestos de hidroxieéster de fórmula (III),



en la que R' y R₁ son como se define en la fórmula (I),

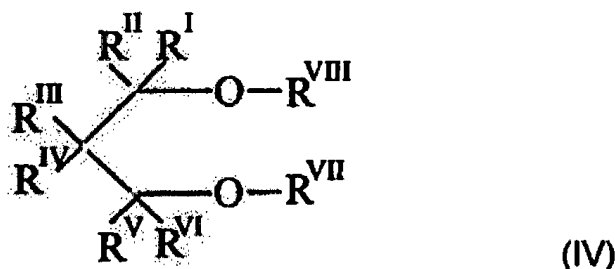
y compuestos de acilo que comprenden un grupo R', por ejemplo, haluro de ácido o acilo, produce los correspondientes ésteres dibásicos.

5 Los compuestos de fórmula (III) son conocidos o pueden sintetizarse mediante procedimientos conocidos per se. Por ejemplo, los compuestos de fórmula (III) pueden sintetizarse reduciendo los correspondientes compuestos de ceto-éster que, a su vez, pueden sintetizarse por medio de muchos procedimientos. Por ejemplo, pueden sintetizarse compuestos de β-ceto-éster condensando un éster carboxílico.

10 Además del compuesto ED (a), el componente catalizador según la invención puede comprender también diversos otros compuestos ED internos conocidos en la técnica.

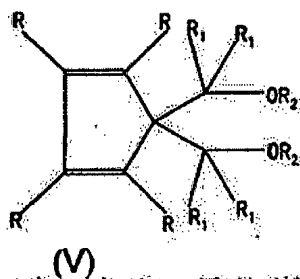
En una realización de la invención, el componente catalizador puede comprender también un compuesto donante de electrones (b) seleccionado del grupo que consiste en ésteres dicarboxílicos alifáticos y ésteres dicarboxílicos aromáticos, preferiblemente ftalatos de dialquilo, por ejemplo, ftalato de dietilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de di-n-octilo, y similares. En esta realización, la proporción molar de compuesto ED (a) a compuesto ED (b) generalmente está en el intervalo de 0,01 a 100, preferiblemente de 0,05 a 1, y más preferiblemente de 0,1 a 0,3.

En otra realización de la invención, el componente catalizador puede comprender también un compuesto donante de electrones (c) seleccionado del grupo que consiste en compuestos de 1,3-diéter de fórmula (IV)

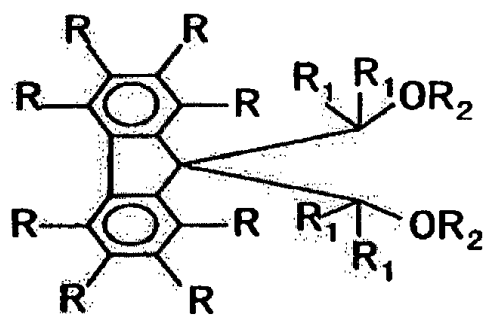


20 en la que R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V y R^{VI}, que son iguales o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀, y R^{VII} y R^{VIII}, que son iguales o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀; y los grupos R^I a R^{VI} pueden unirse entre sí para formar un anillo.

Los compuestos de 1,3-diéter preferiblemente son los que tienen la fórmula (V):



25 y más preferiblemente, los compuestos de 1,3-diéter son los que tienen la fórmula (VI):



(VI)

En las fórmulas (V) y (VI), los grupos R, que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

los grupos R₁, que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₁-C₂₀;

y los grupos R₂, que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀.

Los ejemplos de compuestos de 1,3-diéter 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-cumil-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-(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-terc-butilfenil)-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-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di(2-ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isobutil-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-di(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-(1-metilbutil)-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-(1-metilbutil)-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-bencil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-bencil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclopentil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclopentil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano, 1,1-di(metoximetil)-ciclopentadieno, 1,1-di(metoximetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno, 1,1-di(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafenilciclopentadieno, 1,1-di(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadieno, 1,1-di(metoximetil)-3,4-diciclopentilciclopentadieno, 1,1-di(metoximetil)indeno, 1,1-di(metoximetil)-2,3-dimetoxiindeno, 1,1-di(metoximetil)-4,5,6,7-tetrafluoroindeno, 1,1-di(metoximetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindeno, 1,1-di(metoximetil)-4,7-dimetilindeno, 1,1-di(metoximetil)-3,6-dimetilindeno, 1,1-di(metoximetil)-4-fenilindeno, 1,1-di(metoximetil)-4-fenil-2-metilindeno, 1,1-di(metoximetil)-4-ciclohexilindeno, 1,1-di(metoximetil)-7-(3,3,3-trifluoropropil)indeno, 1,1-di(metoximetil)-7-trimetilsililindeno, 1,1-di(metoximetil)-7-trifluorometilindeno, 1,1-di(metoximetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindeno, 1,1-di(metoximetil)-7-metilindeno, 1,1-di(metoximetil)-7-ciclopentilindeno, 1,1-di(metoximetil)-7-isopropilindeno, 1,1-di(metoximetil)-7-ciclohexilindeno, 1,1-di(metoximetil)-7-terc-butilindeno, 1,1-di(metoximetil)-7-terc-butil-2-metilindeno, 1,1-di(metoximetil)-7-fenilindeno, 1,1-di(metoximetil)-2-fenilindeno, 9,9-di(metoximetil)fluoreno, 9,9-di(metoximetil)-2,3,6,7-tetrametilfluoreno, 9,9-di(metoximetil)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluoreno, 9,9-di(metoximetil)-benzo[2,3]indeno, 9,9-di(metoximetil)-dibenzo[2,3,6,7]indeno, 9,9-di(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno, 9,9-di(metoximetil)-1,8-diclorofluoreno, 9,9-di(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno, 9,9-di(metoximetil)-1,8-difluorofluoreno, 9,9-di(metoximetil)-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno, 9,9-di(metoximetil)-1, 2,3,4,5,6,7,8-octahidrofluoreno, 9,9-di(metoximetil)-4-terc-butilfluoreno, 1,1-di(1'-butoxietyl)-ciclopentadieno, 1,1-di(1'-isopropoxi-n-propil)ciclopentadieno, 1-metoximetil-1-(1'-metoxietyl)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno, 1,1-di(α-metoxibencil)indeno, 1,1-di(fenoximetil)-indeno, 1,1-di(1'-metoxietyl)-5,6-dicloroindeno, 1,1-di(fenoximetil)-3,6-diciclohexilindeno, 1-metoximetil-1-(1'-metoxietyl)-7-terc-butilindeno, 1,1-bis[2-(2'-metoxipropil)]-2-metilindeno, 9,9-di(α-metoxifenil)fluoreno, 9,9-di(1'-isopropoxi-n-butyl)-4,5-difenilfluoreno, 9,9-di(1'-metoxietyl)fluoreno, 9-(metoximetil)-9-(1'-metoxietyl)-2,3,6,7-tetrafluoroindeno, 9-(metoximetil)-9-

5 pentoximetilfluoreno, 9-(metoximetil)-9-etoximetilfluoreno, 9-(metoximetil)-9-(1'-metoxietil)fluoreno, 9-(metoximetil)-9-[2-(2'-metoxipropil)]fluoreno, 1,1-bis(metoximetil)-2,5-ciclohexadieno, 1,1-bis(metoximetil)benzofenileno, 7,7-bis(metoximetil)-2,5-norborandieno, 9,9-bis(metoximetil)-1,4-metandihidronaftaleno, 9,9-bis(metoximetil)-9,10-dihidroantraceno, 1,1-bis(metoximetil)-1,2-dihidroantraceno, 4,4-bis(metoximetil)-1-fenil-1,4-dihidroantraceno, 4,4-bis(metoximetil)-1-fenil-3,4-dihidronaftaleno, 5,5-bis(metoximetil)-1,3,6-cicloheptantrieno.

Estos compuestos de 1,3-diéter se describen en las patentes chinas CN1020448C y CN1141285A.

En esta realización, la proporción molar de compuesto ED (a) a compuesto ED (c) generalmente está en el intervalo de 0,01 a 100, preferiblemente de 0,05 a 1, y más preferiblemente de 0,1 a 0,4.

10 En una realización, los componentes catalizadores sólidos para la polimerización de olefinas según la presente invención comprenden un producto de reacción de un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio, y un compuesto ED (a) seleccionado de los compuestos de éster dibásico de fórmula (I), según se definió anteriormente.

15 En otra realización, los componentes catalizadores sólidos para la polimerización de olefinas según la presente invención comprenden un producto de reacción de un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio, y al menos dos tipos de compuestos ED (a) y (b).

En otra realización, los componentes catalizadores sólidos para la polimerización de olefinas según la presente invención comprenden un producto de reacción de un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio, y al menos dos tipos de compuestos ED (a) y (c).

20 Dicho compuesto de magnesio se selecciona del grupo que consiste en dihaluros de magnesio, alcóxidos de magnesio, alquilos de magnesio, complejos de agua o alcohol de dihaluros de magnesio, y derivados de dihaluros de magnesio, en los que uno o dos átomos de halógeno están reemplazados por alcoxi o alcoxi halogenado, y sus mezclas, preferiblemente dihaluros de magnesio y complejos de alcohol de dihaluros de magnesio, tales como dicloruro de magnesio, dibromuro de magnesio, diioduro de magnesio, y sus complejos de alcohol. De los dihaluros de magnesio, el preferido es $MgCl_2$ en estado activo, el cual, como componente del catalizador de Ziegler-Natta, es muy conocido en la bibliografía.

25 Dichos compuesto de titanio está representado por la fórmula $TiX_n(OR)_{4-n}$, en la que el o los R son independientemente hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, tal como n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, n-octilo, y fenilo; el o los X son independientemente halógeno; y n es un número entero de 1 a 4. Los ejemplos incluyen tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, 30 tetrayoduro de titanio, cloruro de tetrabutoxititanio, tetraetoxititanio y trietoxititanio, dicloruro de dietoxititanio, tricloruro de etoxititanio y sus mezclas, siendo preferido el tetracloruro de titanio.

El componente catalizador según la invención puede prepararse mediante diversos procedimientos.

Por ejemplo, el componente catalizador sólido según la invención puede prepararse mediante un procedimiento descrito a continuación.

35 En primer lugar, un compuesto de magnesio se disuelve en un sistema disolvente que consiste en un compuesto epoxídico orgánico, un compuesto de organofósforo y opcionalmente un diluyente inerte para formar una disolución uniforme, después la disolución se mezcla con un compuesto de titanio, y un sólido precipita en presencia de un adyuvante de la precipitación. El sólido obtenido se trata con dicho compuesto ED (a) y un compuesto ED opcional (b) y/o (c) para depositar dicho compuesto o compuestos ED sobre el sólido y, si es necesario, el sólido puede tratarse de nuevo con tetrahaluro de titanio y diluyente inerte. Dicho adyuvante de la precipitación es uno de entre anhídridos de ácidos orgánicos, ácidos orgánicos, éteres y cetonas, o sus mezclas. Los ejemplos de adyuvantes de la precipitación incluyen anhídrido acético, anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido 1,2,4,5-bencentetracarboxílico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetona, metil etil cetona, benzofenona, éter dimetílico, éter dietílico, éter dipropílico, 40 éter dibutílico, éter dipentílico.

El compuesto epoxídico orgánico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos epoxídicos alifáticos y compuestos diepoxídicos, compuestos epoxídicos y compuestos diepoxídicos alifáticos halogenados, éter glicídico, y éteres internos, que tienen de 2 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a epoxietano, epoxipropano, epoxibutano, vinilepoxietano, dióxido de butadieno, epoxicloropropano, glicidil metil 50 éter, diglicidil éter y THF.

El compuesto de organofósforo es al menos uno de entre ésteres de hidrocarbilo o ésteres de hidrocarbilo halogenados del ácido ortofosfórico o del ácido fosforoso. Los ejemplos incluyen ortofosfato de trimetilo,

ortofosfato de trietilo, ortofosfato de tributilo, ortofosfato de trifenilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tributilo y fosfito de tribencilo.

El compuesto epoxídico orgánico, el compuesto de organofósforo, y el adyuvante de la precipitación se describen en el documento CN85100997.

5 Los materiales brutos individuales pueden emplearse en una cantidad de 0,2 a 10 moles para el compuesto epoxídico orgánico; de 0,1 a 3 moles para el compuesto de organofósforo; de 0 a 1,0 moles, preferiblemente de 0,03 a 0,6 moles para el adyuvante de la precipitación; de 0,5 a 150 moles para el compuesto de titanio; y de 0,02 a 0,4 moles para el compuesto de éster dibásico de fórmula (I) (compuesto ED (a)), por mol de haluro de magnesio. En el caso en el que se emplee un compuesto ED (b), este se utiliza en una cantidad de 0,02 a 0,4 moles, y la proporción de compuesto ED (a) a compuesto ED (b) es como se describió anteriormente. En el caso en el que se emplee un compuesto ED (c), este se utiliza en una cantidad de 0,02 a 0,4 moles, y la proporción de compuesto ED (a) a compuesto ED (c) es como se describió anteriormente.

15 Para disolver mejor el haluro de magnesio se añade opcionalmente un diluyente inerte al sistema disolvente. El diluyente inerte generalmente puede ser un hidrocarburo aromático o alcano, con la condición de que pueda facilitar la disolución del haluro de magnesio. Los ejemplos de hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, clorotolueno, y sus derivados, y los ejemplos de alcanos incluyen alcanos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, tales como butano, pentano, hexano, ciclohexano, heptano y similares. Estos diluyentes inertes pueden emplearse solos o en combinación. La cantidad de diluyente inerte, si se emplea, no es crítica, pero puede estar en el intervalo de 0,2 a 20 10 litros por mol de haluro de magnesio.

Según otro procedimiento, un compuesto de titanio de fórmula $TiX_n(OR)_{4-n}$, en la que R es independientemente un radical hidrógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es independientemente halógeno, y n es un valor entre 1 y 4, preferiblemente $TiCl_4$, se hace reaccionar con un compuesto de adición de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, en la que p es de entre 0,1 y 6, preferiblemente de entre 2 y 3,5, R es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, para preparar el componente catalizador sólido. El compuesto de adición puede prepararse de modo ventajoso en forma de esfera, según el siguiente procedimiento: un alcohol se mezcla con dicloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte que es inmisible con el compuesto de adición, y la emulsión se extingue rápidamente para solidificar el compuesto de adición en forma de una partícula esférica. Este compuesto de adición obtenido puede hacerse reaccionar directamente con el compuesto de titanio, o antes de que se haga reaccionar con el compuesto de titanio puede someterse a una desalcoholización de temperatura controlada a una temperatura de 80 °C a 130 °C para obtener un compuesto de adición, en el que el número molar del alcohol generalmente es menor que 3, preferiblemente de 0,1 a 2,7. El compuesto de adición (desalcoholizado o no) puede suspenderse en $TiCl_4$ frío (en general a 0 °C) y hacerse reaccionar con el compuesto de titanio mediante calentamiento programado hasta una temperatura de 80 °C a 130 °C y manteniendo dicha temperatura durante 0,1 a 2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ puede realizarse una o más veces. Durante el tratamiento con $TiCl_4$ pueden añadirse el compuesto ED (a) y el compuesto ED opcional (b) y/o (c), y este tratamiento también puede repetirse una o más veces. Se remite a los documentos CN1036011C y CN1330086A para una descripción detallada del procedimiento de preparación.

Otro procedimiento para preparar el componente catalizador sólido de la invención comprende disolver un compuesto de magnesio en un compuesto ED, tal como un alcohol, éter y similares, para formar una disolución uniforme, mezclar la disolución con un compuesto de titanio y dejar que reaccionen hasta la reprecipitación. Este procedimiento se ha descrito en el documento CN1057656. Además, se remite a los documentos US4866022 y US4829037 para la descripción del procedimiento para preparar el componente catalizador sólido de la invención. En estos procedimientos, el compuesto ED (a) y el compuesto ED opcional (b) y/o (c) según la invención pueden añadirse al sistema de reacción antes, durante o después de poner en contacto el compuesto de magnesio y el compuesto de titanio.

El compuesto ED (a) y el compuesto ED opcional (b) y/o (c) pueden utilizarse juntos de muchas maneras. Se prefiere emplearlos como una mezcla durante la preparación del componente catalizador. Como alternativa, el compuesto (a) puede añadirse primero, y después se añade el compuesto ED (b) y/o (c), o viceversa.

50 En general, el componente catalizador sólido de la invención comprende del 0,5% al 10% en peso de titanio, del 1% al 30% en peso de magnesio, del 2% al 65% en peso de halógeno, y del 2% al 40% en peso del compuesto o compuestos ED, basándose en el peso total del componente catalizador sólido.

Otro objeto de la invención es proporcionar un catalizador para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en las que R es hidrógeno o un grupo arilo o alquilo C_1-C_{12} , que comprende un productor de reacción de los siguientes componentes:

(a) el componente catalizador sólido tal como se describió anteriormente, que comprenden magnesio, titanio, halógeno, y un compuesto de éster dibásico de fórmula (I), y un compuesto ED opcional (b) y/o (c);

(b) un compuesto de alquilaluminio; y

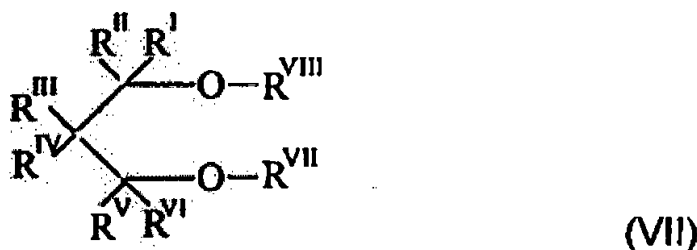
(c) opcionalmente, un compuesto donante de electrones externo.

- 5 El compuesto de alquilaluminio está representado por la fórmula AlR_nX_{3-n} , en la que el o los R son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, el o los X son independientemente halógeno, y n es un valor que cumple la condición de $1 < n \leq 3$. Los ejemplos del compuesto de alquilaluminio incluyen trialquilaluminio, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio, trisoctilaluminio; hidruro de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio; haluros de alquilaluminio, tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de sesquialuminio, y dicloruro de etilaluminio. Se prefieren el trietilaluminio y el triisobutilaluminio.

15 Para una aplicación de polimerización de olefinas que necesite un índice isotáctico del polímero muy alto, es necesario utilizar un componente de compuesto donante externo (3), por ejemplo, un compuesto de organosilicio de fórmula $R_nSi(OR')_{4-n}$, en la que $0 \leq n \leq 3$, R y R', que pueden ser iguales o diferentes, son alquilo, cicloalquilo, arilo, o haloalquilo, y R también puede ser halógeno o hidrógeno. Los ejemplos incluyen trimetildimetoxisilano, trimetiletoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, feniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, metil-terc-butildimetoxisilano, siendo preferidos el ciclohexilmetildimetoxisilano y el difenildimetoxisilano. La proporción del componente (1) al componente (2) al componente (3) está en el intervalo de 1:5-5000:0-500, preferiblemente de 1:20-500:25-100, en una base molar y basado en titanio:aluminio:silicio; además, la proporción molar del alquilaluminio al compuesto ED externo está en el intervalo de 0,1-500, preferiblemente de 1-300, y más preferiblemente de 3-100.

25 El componente ED externo también puede seleccionarse del grupo que consiste en ésteres monocarboxílicos o ésteres policarboxílicos, tales como ésteres monocarboxílicos de benceno o éster policarboxílicos de benceno, preferiblemente ésteres monocarboxílicos de benceno (benzoatos).

El componente ED externo también puede seleccionarse del grupo que consiste en 1,3-diéteres de fórmula (VII):



30 en la que $R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V$ y R^{VI} , que son iguales o diferentes, son hidrógeno, o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y R^{VII} y R^{VIII} , que son iguales o diferentes, son un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y uno o más grupos R^I a R^{VI} pueden formar un anillo. Preferiblemente, R^{VII} y R^{VIII} son alquilo C_1-C_4 , R^{III} y R^{IV} juntos forman un sistema de anillo condensado insaturado, y R^I, R^{II}, R^V y R^{VI} son hidrógeno. Un ejemplo es 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

Estos compuestos ED externos, así como su uso en la polimerización de olefinas, son muy conocidos por los expertos en la técnica.

35 Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de olefinas empleando el catalizador según la invención, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto una olefina $CH_2=CHR$, en la que R es hidrógeno o un grupo arilo o alquilo C_1-C_{12} , y un comonómero opcional, con el catalizador o el catalizador prepolimerizado según la invención, bajo condiciones de polimerización.

40 La polimerización de la olefina u olefinas se realiza en una fase líquida o en una fase gaseosa o en una combinación de fase gaseosa y fase líquida, según procedimientos muy conocidos. Por ejemplo, pueden emplearse técnicas convencionales, tales como las técnicas de polimerización en suspensión o las técnicas de polimerización de lecho fluido en fase gaseosa, y las olefinas pueden seleccionarse del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, y 1-hexeno. En particular, la polimerización de las olefinas puede ser una homopolimerización del propileno o una copolimerización del propileno y otra u otras olefinas. La polimerización se realiza preferiblemente a una temperatura de $0^\circ C$ a $150^\circ C$, preferiblemente de $60^\circ C$ a $90^\circ C$.

45 Los catalizadores de la invención pueden añadirse directamente a los reactores para la polimerización. Como

5 alternativa, los catalizadores pueden prepolimerizarse antes de añadirse a un primer reactor de polimerización. La expresión "catalizador prepolimerizado", tal como se emplea en la presente, pretende indicar que el catalizador se ha sometido a una polimerización a un grado conversión menor. Según la invención, dichos catalizadores prepolimerizados comprenden los prepolímeros obtenidos mediante la prepolimerización de una olefina en presencia de los componentes catalizadores sólidos, estando los tiempos de prepolimerización en el intervalo de 0,1 a 1000 gramos de polímero de olefina por gramo del componente catalizador sólido.

10 Es posible emplear una α -olefina, tal como se definió anteriormente, en la prepolimerización, siendo preferidos el etileno o el propileno. De modo específico, se prefiere especialmente emplear etileno o una mezcla de etileno con una o más α -olefinas en una cantidad de hasta 20% molar en la reacción de prepolimerización. Preferiblemente, el grado de conversión de los componentes catalizadores sólidos prepolimerizados está en el intervalo de 0,2 a 500 gramos de polímero por gramo de componente catalizador sólido.

15 El procedimiento de prepolimerización puede realizarse a una temperatura de -20 °C a 80 °C, preferiblemente de 0 °C a 50 °C, en fase líquida o en fase gaseosa. La presión del procedimiento de prepolimerización puede estar en el intervalo de 0,01 a 10 MPa, y el tiempo de prepolimerización depende de la temperatura de prepolimerización y la presión empleadas y el grado de conversión requerido. La etapa de prepolimerización puede realizarse en línea como parte de un procedimiento de polimerización continuo, o realizarse por separado en una operación discontinua. Para preparar el polímero en una cantidad de 0,5-20 g/g de componente catalizador, se prefiere la prepolimerización discontinua del etileno en presencia de los catalizadores según la invención.

20 Los catalizadores según la invención también son útiles para la producción de polietileno y un copolímero de etileno y otras α -olefinas, tales como propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, y 4-metil-1-penteno.

25 Según la invención, pueden obtenerse catalizadores que muestran una excelente actuación general empleando los nuevos compuestos ED de éster dibásico (compuesto ED interno (a)), y opcionalmente empleando también el compuesto ED interno (b) y/o (c) en combinación. Cuando se emplean en la polimerización del propileno, los catalizadores muestran una actividad de polimerización satisfactoria, y los polímeros resultantes tienen una mayor estereoselectividad y una distribución de peso molecular más amplia. Estas propiedades son deseadas para el desarrollo de diferentes calidades de polímeros.

Realizaciones de la invención

Los siguientes ejemplos describen más a fondo la invención, pero no limitan la invención de ninguna manera.

Procedimientos de ensayo:

30 1. Punto de fusión: instrumento de medición del punto de fusión microscópico XT4A (del tipo de temperatura controlada).

2. Medición de la resonancia magnética nuclear: empleando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker dmX300 para RMN de ^1H (300 MHz, el disolvente es CDCl_3 , se emplea TMS como patrón interno, y la temperatura de medición es de 300K).

35 3. Peso molecular y distribución del peso molecular (MWD) ($\text{MWD} = \text{Pm}/\text{Pn}$) del polímero medido mediante cromatografía de permeación en gel empleando PL-GPC 220 con triclorobenceno como disolvente a 150 °C (muestra patrón: poliestireno, caudal: 1,0 ml/min, columnas: 3xPI gel 10 μm M1 x ED-B 300 x 7,5 nm).

40 4. Isotacticidad del polímero: medida mediante el procedimiento de extracción con heptano (extracción de ebullición del heptano durante 6 horas) según el siguiente procedimiento: 2 g de una muestra de polímero secada se extrae con heptano en ebullición en un extractor durante 6 horas, después la sustancia residual se seca hasta obtener un peso constante, y se considera la proporción del peso del polímero residual (g) hasta 2 como la isotacticidad.

5. Espectro de IR: registrado mediante un procedimiento convencional en un espectrógrafo IR modelo MAGNA-IR 760 disponible en NICOLET Corp.

45 6. Índice de fusión: medido según ASTM D1238-99.

Ejemplo de preparación: Síntesis de compuestos de éster dibásico

Ejemplo de preparación 1: Preparación de 2-bencil-3-benzoiloxibutirato de etilo

(1) Preparación de 2-bencil-3-oxobutirato de etilo

Se agitaron 0,1 moles de acetoacetato de etilo, 0,1 moles de K_2CO_3 , 0,1 moles de bromuro de bencilo, 0,01 mmoles de PEG-400 (polietilenglicol 400) y 100 ml de benceno a 75 °C durante 7 horas. Después de enfriar se añadieron 20 ml de una disolución saturada de NH_4Cl para disolver el sólido, y el producto se extrajo con acetato de etilo. Después de eliminar el disolvente, el residuo se destiló a presión reducida, y se recogió una fracción de corte a 116-118 °C/20 Pa. Rendimiento, 74%.

(2) Preparación de 2-bencil-3-hidroxiobutirato de etilo

Se añadieron 0,05 moles de $NaBH_4$ y 0,4 g de $NaOH$ a 25 ml de agua. Mientras se enfría el reactor en un baño de hielo, se añade gota a gota una mezcla de 0,07 moles de 2-bencil-3-oxobutirato de etilo y 30 ml de metanol con agitación, y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de eliminar el disolvente, el producto se extrajo con acetato de etilo, y el extracto se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. La eliminación del disolvente produjo un líquido incoloro de 0,06 moles. Rendimiento, 85%.

(3) Preparación de 2-bencil-3-benzoiloxibutirato de etilo

Una mezcla de 0,04 moles de 2-bencil-3-hidroxiobutirato de etilo, 0,045 moles de piridina, 0,05 moles de cloruro de benzoilo y 40 ml de tetrahidrofurano secado (THF) se sometió a reflujo calentando durante 8 hr, y después se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 12 hr más. Tras completarse la reacción, la mezcla de reacción se filtró, y el componente sólido se lavó con éter dietílico tres veces. Las fases orgánicas se reunieron, se lavaron bien con disolución salina saturada, y después se secaron sobre sulfato de sodio anhidro. Después de eliminar el disolvente, el residuo se sometió a una cromatografía en columna para producir un líquido incoloro. Rendimiento, 85%.

RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$, TMS como patrón interno): δ 1,0-1,1 (3H, CH_3), 1,41-1,45 (3H, CH_3), 2,9-3,0 (2H, CH), 3,0-3,1 (1H, CH), 4,01-4,05 (2H, CH_2), 5,3-5,4 (1H, CH), 7,1-8,0 (10H, ArH).

Ejemplo de preparación 2: Preparación de 3-benzoiloxibutirato de etilo

1) Preparación de 3-hidroxiobutirato de etilo

A un matraz de tres cuellos equipado con un embudo de adición se le añadieron sucesivamente 1,5 g de borohidruro de sodio, 0,02 g de hidróxido de sodio, y 13 ml de agua, y la mezcla se agitó hasta la homogeneidad. Mientras se enfría en un baño de hielo y se agita, al matraz se le añadió lentamente una mezcla de 0,1 moles de acetoacetato de etilo y 15 ml de metanol anhidro. Tras completar la adición, la reacción continuó durante 2 hr. La mezcla de reacción se evaporó empleando un evaporador rotatorio para eliminar el metanol y la mayor parte del agua hasta que el residuo apareció en fase sólida. La fase sólida se extrajo con éter dietílico anhidro con agitación durante 24 hr. El extracto se filtró y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La evaporación del disolvente produjo 0,052 moles del producto, 3-hidroxiobutirato de etilo. Rendimiento, 52%.

2) Preparación de 3-benzoiloxibutirato de etilo

Bajo una atmósfera de nitrógeno sin agua ni oxígeno se añadieron sucesivamente al reactor 50 ml de THF, 0,04 moles de 3-hidroxiobutirato de etilo, y 0,06 moles de piridina, y después se vertieron gota a gota cuidadosamente 0,05 moles de cloruro de benzoilo. Tras finalizar la adición gota a gota, la reacción se calentó hasta el reflujo durante 8 hr, y después se continuó a temperatura ambiente durante 12 hr. Tras finalizar la reacción, la mezcla de reacción se filtró, y el componente sólido se lavó con éter dietílico anhidro tres veces. La fase orgánica reunida se lavó muy bien con disolución salina saturada, y después se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se evaporó en un evaporador rotatorio, y el residuo se sometió a una cromatografía en columna, para producir 0,32 moles del producto, 3-benzoiloxibutirato de etilo. Rendimiento, 80%.

RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,3 (1H, CH), 4,1 (2H, CH_2), 2,6 (2H, CH_2), 1,3 (3H, CH_3), 1,2 (3H, CH_3).

Ejemplo de preparación 3: Preparación de 2-metil-3-benzoiloxibutirato de etilo

1) Preparación de 2-metil-3-oxobutirato de etilo

Bajo una atmósfera de nitrógeno sin agua ni oxígeno, a un matraz de tres cuellos equipado con un embudo de adición se le añadieron sucesivamente 0,15 moles de terc-butóxido de potasio y 150 ml de THF, y después se puso en marcha el agitador. Se vertieron gota a gota lentamente 0,12 moles de acetoacetato de etilo al reactor enfriado en un baño de agua helada. Tras finalizar la adición gota a gota, la reacción continuó a temperatura ambiente durante 1 hr más. Después se vertieron gota a gota lentamente 0,18 moles de yoduro de metilo a temperatura ambiente y después la reacción continuó a temperatura ambiente durante 24 hr más. Al final de la reacción, el disolvente se evaporó empleando un evaporador rotatorio, y se añadió disolución salina saturada para disolver

justo el sólido. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo con una cantidad adecuada de éter dietílico tres veces. La fase orgánica reunida se lavó muy bien con disolución salina saturada, y después se secó sobre sulfato de sodio. El disolvente se eliminó empleando un evaporador rotatorio, y el residuo se destiló a presión reducida para producir 0,084 moles del producto. Rendimiento, 70%.

5 2) Preparación de 2-metil-3-hidroxiobutirato de etilo

Se preparó el 2-metil-3-hidroxiobutirato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 1) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 2-metil-3-oxobutirato de etilo en lugar de acetoacetato de etilo. Rendimiento, 60%.

3) Preparación de 2-metil-3-benzoiloxibutirato de etilo

10 Se preparó el 2-metil-3-benzoiloxibutirato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 2) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 2-metil-3-hidroxiobutirato de etilo en lugar de 3-hidroxiobutirato de etilo. Rendimiento, 75%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,3 (1H, CH), 4,1 (2H, CH_2), 2,6 (1H, CH), 1,2 (3H, CH_3), 1,0 (6H, CH_3).

15 **Ejemplo de preparación 4: Preparación de 2-etil-3-benzoiloxibutirato de etilo**

1) Preparación de 2-etil-3-oxobutirato de etilo

El producto diana se preparó siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 1) del ejemplo de preparación 3, excepto que se empleó el yoduro de etilo en lugar de yoduro de metilo. Rendimiento, 65%.

2) Preparación de 2-etil-3-hidroxiobutirato de etilo

20 Se preparó el 2-etil-3-hidroxiobutirato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 1) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 2-etil-3-oxobutirato de etilo en lugar de acetoacetato de etilo. Rendimiento, 60%.

3) Preparación de 2-etil-3-benzoiloxibutirato de etilo

25 Se preparó el 2-etil-3-benzoiloxibutirato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 2) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 2-etil-3-hidroxiobutirato de etilo en lugar de 3-hidroxiobutirato de etilo. Rendimiento, 75%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,3 (1H, CH), 4,1 (2H, CH_2), 2,6 (1H, CH), 1,7 (2H, CH_2), 1,3 (3H, CH_3), 1,2 (3H, CH_3), 0,94 (3H, CH_3).

Ejemplo de preparación 5: Preparación de 2-alil-3-benzoiloxibutirato de etilo

30 1) Preparación de 2-alil-3-oxobutirato de etilo

Se preparó el producto diana siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 1) del ejemplo de preparación 3, excepto que se empleó el bromuro de alilo en lugar de yoduro de metilo. Rendimiento, 71 %.

2) Preparación de 2-alil-3-hidroxiobutirato de etilo

35 Se preparó el 2-alil-3-hidroxiobutirato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 1) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 2-alil-3-oxobutirato de etilo en lugar de acetoacetato de etilo. Rendimiento, 60%.

3) Preparación de 2-alil-3-benzoiloxibutirato de etilo

40 Se preparó el 2-alil-3-benzoiloxibutirato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 2) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 2-alil-3-hidroxiobutirato de etilo en lugar de 3-hidroxiobutirato de etilo. Rendimiento, 75%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,0 (2H, $=\text{CH}_2$), 5,8 (1H, CH), 5,3 (1H, CH), 4,1 (2H, CH_2), 2,49 (2H, CH_2), 1,2 (3H, CH_3), 1,1 (3H, CH_3).

Ejemplo de preparación 6: Preparación de 3-benzoiloxivalerato de etilo

1) Preparación de 3-hidroxiivalerato de etilo

Se preparó el 3-hidroxicaproato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 1) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el propionilacetato de etilo en lugar de acetoacetato de etilo. Rendimiento, 50%.

2) Preparación de 3-benzoiloxivalerato de etilo

- 5 Se preparó el 3-benzoiloxivalerato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 2) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 3-hidroxicaproato de etilo en lugar de 3-hidroxicaproatato de etilo. Rendimiento, 72,5%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,1 (5H, ArH), 5,3 (1 H, CH), 4,3 (2H, CH_2), 3,6 (2H, CH_2), 2,6 (2H, CH_2), 1,7 (3H, CH_3), 1,0 (3H, CH_3).

10 **Ejemplo de preparación 7: Preparación de 3-benzoiloxicaproato de etilo**

1) Preparación de 3-hidroxicaproato de etilo

Se preparó el 3-hidroxicaproato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 1) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el butirilacetato de etilo en lugar de acetoacetato de etilo. Rendimiento, 48%.

2) Preparación de 3-benzoiloxicaproato de etilo

- 15 Se preparó el 3-benzoiloxicaproato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 2) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 3-hidroxicaproato de etilo en lugar de 3-hidroxicaproatato de etilo. Rendimiento, 81,5%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,4 (1H, CH), 4,1 (2H, CH_2), 3,6 (2H, CH_2), 2,6 (2H, CH_2), 1,4 (3H, CH_3), 1,1 (3H, CH_3), 0,9 (3H, CH_3).

20 **Ejemplo de preparación 8: Preparación de 2-metil-3-benzoiloxivalerato de etilo**

1) Preparación de 2-metil-3-oxovalerato de etilo

Se preparó el producto diana siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 1) del ejemplo de preparación 3, excepto que se empleó el propionilacetato de etilo en lugar de acetoacetato de etilo. Rendimiento, 45%.

2) Preparación de 2-metil-3-hidroxicaproato de etilo

- 25 Se preparó el 2-metil-3-hidroxicaproato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 1) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 2-metil-3-oxovalerato de etilo en lugar de acetoacetato de etilo. Rendimiento, 60%.

3) Preparación de 2-metil-3-benzoiloxivalerato de etilo

- 30 Se preparó el 2-metil-3-benzoiloxivalerato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 2) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 2-metil-3-hidroxicaproato de etilo en lugar de 3-hidroxicaproatato de etilo. Rendimiento, 75%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,1 (5H, ArH), 5,3 (1H, CH), 4,0 (2H, CH_2), 2,5 (1H, CH), 1,7 (3H, CH_3), 1,5 (2H, CH_2), 1,1 (3H, CH_3), 0,9 (3H, CH_3).

Ejemplo de preparación 9: Preparación de 3-acetoxibutirato de etilo

- 35 Se preparó el 3-acetoxibutirato de etilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 2) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el cloruro de acetilo en lugar de cloruro de benzoílo. Rendimiento, 75%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 5,3 (1H, CH), 4,1 (2H, CH_2), 2,6 (2H, CH_2), 1,4 (3H, CH_3), 1,3 (3H, CH_3), 1,1 (3H, CH_3).

Ejemplo de preparación 10: Preparación de 3-benzoiloxibutirato de isobutilo

- 40 1) Preparación de 3-hidroxicaproatato de isobutilo

El 3-hidroxicaproatato de isobutilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 1) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el acetoacetato de isobutilo en lugar de acetoacetato de etilo. Rendimiento, 52%.

2) Preparación de 3-benzoiloxibutirato de isobutilo

Se preparó el 3-benzoiloxibutirato de isobutilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 2) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 3-hidroxiobutirato de isobutilo en lugar de 3-hidroxiobutirato de etilo. Rendimiento, 75%.

5 RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,3 (1H, CH), 4,3 (2H, CH_2), 2,6 (2H, CH_2), 1,5 (1H, CH), 1,3 (3H, CH_3), 1,2 (6H, CH_3).

Ejemplo de preparación 11: Preparación de 3-benzoiloxibutirato de bencilo

1) Preparación de 3-hidroxiobutirato de bencilo

10 Se preparó el 3-hidroxiobutirato de bencilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 1) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el acetoacetato de bencilo en lugar de acetoacetato de etilo. Rendimiento, 48%.

2) Preparación de 3-benzoiloxibutirato de bencilo

Se preparó el 3-benzoiloxibutirato de bencilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 2) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 3-hidroxiobutirato de bencilo en lugar de 3-hidroxiobutirato de etilo. Rendimiento, 75%.

15 RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (10H, ArH), 5,3 (1H, CH), 4,8 (2H, CH_2), 2,6 (2H, CH_2), 1,3 (3H, CH_3).

Ejemplo de preparación 12: Preparación de 3-benzoiloxibutirato de metilo

1) Preparación de 3-hidroxiobutirato de metilo

20 Se preparó el 3-hidroxiobutirato de metilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 1) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el acetoacetato de metilo en lugar de acetoacetato de etilo. Rendimiento, 52%.

2) Preparación de 3-benzoiloxibutirato de metilo

Se preparó el 3-benzoiloxibutirato de metilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 2) del ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 3-hidroxiobutirato de metilo en lugar de 3-hidroxiobutirato de etilo. Rendimiento, 80%.

25 RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,2 (1H, CH), 3,6 (3H, CH_3), 2,6-2,8 (2H, CH_2), 1,4 (3H, CH_3).

Ejemplo de preparación 13: Preparación de 2-metil-3-benzoiloxibutirato de metilo

Se preparó el producto diana, 2-metil-3-benzoiloxibutirato de metilo, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 3, excepto que se empleó el acetoacetato de metilo en lugar de acetoacetato de etilo como material de partida. Las tres etapas tienen un rendimiento del 70%, 60%, y 77%, respectivamente.

30 RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,3 (1H, CH), 3,6 (3H, CH_3), 2,7-2,8 (1H, CH), 1,3 (3H, CH_3), 1,2 (3H, CH_3).

Ejemplo de preparación 14: Preparación de 3-benzoiloxibutirato de terc-butilo

35 El producto diana, 3-benzoiloxibutirato de terc-butilo, se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el acetoacetato de terc-butilo en lugar de acetoacetato de etilo como material de partida. Las dos etapas tienen un rendimiento del 55% y 82%, respectivamente.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,4 (1H, CH), 2,5-2,7 (2H, CH_2), 1,4 (3H, CH_3), 1,37 (9H, CH_3).

Ejemplo de preparación 15: Preparación de 2-etil-3-benzoiloxibutirato de metilo

1) Preparación de 2-etil-3-oxobutirato de metilo

40 Bajo una atmósfera de nitrógeno sin agua ni oxígeno, a un matraz de tres cuellos equipado con un embudo de adición se le añadieron sucesivamente 0,15 moles de terc-butóxido de potasio y 150 ml de THF, y después se puso en marcha el agitador. Se añadieron lentamente gota a gota 0,12 moles de acetoacetato de metilo al reactor enfriado en un baño de agua helada. Tras finalizar la adición gota a gota, la reacción continuó a temperatura ambiente durante 1 hr más. Después se añadieron lentamente gota a gota 0,18 moles de yoduro de etilo a temperatura ambiente, y después la reacción se calentó a reflujo durante 6 hr. Al final de la reacción, el disolvente se evaporó empleando un evaporador rotatorio, y se añadió disolución salina saturada para disolver justo el sólido.

45

La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo con una cantidad adecuada de éter dietílico tres veces. La fase orgánica reunida se lavó muy bien con disolución salina saturada y después se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó empleando un evaporador rotatorio, y el residuo se destiló a presión reducida para producir 0,072 moles del producto. Rendimiento, 60%.

5) 2) Preparación de 2-etil-3-hidroxiobutirato de metilo

Se preparó el 2-etil-3-hidroxiobutirato de metilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 2) del ejemplo de preparación 4, excepto que se empleó el 2-etil-3-oxobutirato de metilo en lugar de 2-etil-3-oxobutirato de etilo. Rendimiento, 50%.

3) Preparación de 2-etil-3-benzoiloxibutirato de metilo

10) Se preparó el 2-etil-3-benzoiloxibutirato de metilo siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 3) del ejemplo de preparación 4, excepto que se empleó el 2-etil-3-hidroxiobutirato de metilo en lugar de 2-etil-3-hidroxiobutirato de etilo. Rendimiento, 77%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,3 (1H, CH), 3,6 (3H, CH_3), 2,7-2,8 (1H, CH), 1,3 (3H, CH_3), 1,2 (2H, CH_2), 0,9 (3H, CH_3).

15) **Ejemplo de preparación 16: Preparación de 3-benzoiloxivalerato de metilo**

El producto diana, 3-benzoiloxivalerato de metilo, se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 6, excepto que se empleó el propionilacetato de metilo en lugar de propionilacetato de etilo como material de partida. Las dos etapas tienen un rendimiento de 49% y 75%, respectivamente.

20) RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,2 (1H, CH), 3,6 (3H, CH_3), 2,6-2,8 (2H, CH_2), 1,4 (2H, CH_2), 1,0 (3H, CH_3).

Ejemplo de preparación 17: Preparación de 2-metil-3-benzoiloxibutirato de terc-butilo

El producto diana, 2-metil-3-benzoiloxibutirato de terc-butilo, se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 3, excepto que se empleó el acetoacetato de terc-butilo en lugar de acetoacetato de etilo como material de partida. Las tres etapas tienen un rendimiento del 70%, 50%, y 85%, respectivamente.

25) RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,36 (1H, CH), 2,6-2,7 (1H, CH), 1,35 (12H, CH_3), 1,2 (3H, CH_3).

Ejemplo de preparación 18: Preparación de 2-etil-3-benzoiloxibutirato de terc-butilo

30) El producto diana, 2-etil-3-benzoiloxibutirato de terc-butilo, se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 4, excepto que se empleó el acetoacetato de terc-butilo en lugar de acetoacetato de etilo como material de partida. Las tres etapas tienen un rendimiento del 60%, 50%, y 80%, respectivamente.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,4-8,0 (5H, ArH), 5,2 (1H, CH), 2,5 (1H, CH), 1,6 (2H, CH_2), 1,3 (12H, CH_3), 0,9 (3H, CH_3).

Ejemplo de preparación 19: Preparación de 3-benzoiloxi-4,4-dimetilvalerato de etilo

35) El producto diana, 3-benzoiloxi-4,4-dimetilvalerato de etilo, se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 6, excepto que se empleó el 4,4-dimetil-3-oxovalerato de etilo en lugar de propionilacetato de etilo como material de partida. Las dos etapas tienen un rendimiento del 49% y 75%, respectivamente.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,3-8,0 (5H, ArH), 5,2 (1H, CH), 4,3-4,4 (2H, CH_2), 2,0 (2H, CH_2), 1,2 (3H, CH_3), 1,0 (9H, CH_3).

Ejemplo de preparación 20: Preparación de 2-metil-3-fluoreniloxibutirato de etilo

40) Se prepararon 0,01 moles de 2-metil-3-fluoreniloxibutirato de etilo a partir de 0,04 moles de 2-metil-3-hidroxiobutirato de etilo y 0,05 moles de cloruro de fluorenilo (cloruro de 9-fluorenilcarbonilo) siguiendo el procedimiento descrito en la etapa 3) del ejemplo de preparación 3. Rendimiento, 25%.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 1,0 (6H, CH_3), 1,2 (3H, CH_3), 2,6 (1H, CH), 4,1 (2H, CH_2), 5,3 (1H, CH), 6,8 (1H, ArH), 7,4-7,9 (10H, ArH).

45) **Ejemplo de preparación 21: Preparación de 3-benzoiloxibutirato de isopropilo**

Se preparó el producto diana siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el acetoacetato de isopropilo en lugar de acetoacetato de etilo como material de partida. Las dos etapas tienen un rendimiento del 55% y 81%, respectivamente.

5 RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 1,1 (3H, CH_3), 1,3 (6H, CH_3), 2,6 (2H, CH_2), 4,5 (1H, CH), 5,3 (1H, CH), 7,4-8,0 (5H, ArH).

Ejemplo de preparación 22: Preparación de 9-benzoiloxifluoren-9-carboxilato de butilo

1) Preparación de 9-hidroxifluoren-9-carboxilato de butilo

10 A un reactor se le añadieron 0,05 moles de ácido 9-hidroxifluoren-9-carboxílico, 0,075 moles de butanol, 40 ml de tolueno y 0,4 ml de ácido sulfúrico concentrado. La reacción se calentó a reflujo durante 6 hr, mientras que el agua se separó con un separador de agua. Al final de la reacción, la mezcla de reacción se neutralizó con bicarbonato de sodio, se lavó con disolución salina saturada, se extrajo con acetato de etilo, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente produjo el producto con un rendimiento del 80%.

2) Preparación de 9-benzoiloxifluoren-9-carboxilato de butilo

15 Bajo una atmósfera de nitrógeno se añadieron sucesivamente a un reactor 50 ml de THF, 0,04 moles de 9-hidroxifluoren-9-carboxilato de butilo, y 0,06 moles de piridina, y después se añadieron lentamente gota a gota 0,05 moles de cloruro de benzoilo. Tras finalizar la adición gota a gota, la reacción se calentó a reflujo durante 8 hr. Tras finalizar la reacción, la mezcla de reacción se filtró, y el componente sólido se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica reunida se lavó muy bien con disolución salina saturada, y después se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se evaporó, y el residuo se sometió a una cromatografía en columna para producir el producto, 9-benzoiloxifluoren-9-carboxilato de butilo, con un rendimiento del 71%.

20 RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 0,9 (3H, CH_3), 1,2 (4H, CH_2), 2,7 (2H, CH_2), 3,6 (2H, CH_2), 7,3-8,3 (13H, ArH).

Ejemplo de preparación 23: Preparación de 2-isobutil-3-benzoiloxibutirato de isobutilo

25 Se preparó el producto diana siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 3, excepto que se empleó el acetoacetato de isobutilo y el yoduro de isobutilo en lugar del acetoacetato de etilo y del yoduro de metilo, respectivamente. Las tres etapas tienen un rendimiento del 65%, 50%, y 70%, respectivamente.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 1,0 (6H, CH_3), 1,2 (6H, CH_3), 1,3 (3H, CH_3), 1,5 (2H, CH), 2,6 (1H, CH), 4,3 (2H, CH_2), 5,3 (1H, CH), 7,4-8,0 (5H, ArH).

Ejemplo de preparación 24: Preparación de 2-metil-3-benzoiloxivalerato de etilo

30 Se preparó el producto diana siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 3, excepto que se empleó el propionilacetato de etilo en lugar de acetoacetato de etilo como material de partida. Las tres etapas tienen un rendimiento del 45%, 60%, y 75%, respectivamente.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 0,9 (3H, CH_3), 1,1 (H, CH_3), 1,7 (3H, CH_3), 2,5 (1H, CH), 4,0 (2H, CH_2), 5,3 (1H, CH), 7,4-8,1 (5H, ArH).

Ejemplo de preparación 25: Preparación de 2-isobutil-3-benzoiloxivalerato de metilo

35 Se preparó el producto diana siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 3, excepto que se empleó el propionilacetato de metilo y el yoduro de isobutilo en lugar del acetoacetato de etilo y del yoduro de metilo, respectivamente. Las tres etapas tienen un rendimiento del 66%, 55%, y 75%, respectivamente.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 1,0 (6H, CH_3), 1,1 (3H, CH_3), 1,3 (4H, CH_2), 1,5 (1H, CH), 2,6 (1H, CH), 4,4 (3H, CH_3), 5,3 (1H, CH), 7,4-8,1 (5H, ArH).

Ejemplo de preparación 26: Preparación de 4-metil-3-benzoiloxivalerato de butilo

1) Preparación de 4-metil-2-acetil-3-oxovalerato de butilo

45 Bajo una atmósfera de nitrógeno se le añadieron a un reactor 0,22 moles de terc-butóxido de potasio. Después de someter al vacío durante 2 hr, se añadieron 80 ml de THF para disolver el sólido con agitación. Después se añadieron gota a gota lentamente 0,1 moles de acetoacetato de butilo al reactor enfriado en un baño de agua helada, y la reacción continuó durante 2 hr más. Después, mientras se enfriaba en el baño de agua helada, se añadieron lentamente gota a gota 0,12 moles de cloruro de isobutirilo, y la reacción continuó durante 1,5 hr más. Después, mientras se enfriaba en el baño de agua helada, se añadió agua para disolver el sólido resultante, y la

mezcla de reacción se neutralizó con ácido clorhídrico. Se empleó éter dietílico para extraer el producto, y la capa orgánica recogida se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del disolvente mediante un evaporador rotatorio produjo el producto.

2) Preparación de 4-metil-3-oxovalerato de butilo

5 A una disolución de 42 g de NaOH en 50 ml de etanol se le añadieron 0,1 moles de 4-metil-2-acetil-3-oxovalerato de butilo, y la mezcla de reacción se agitó durante 10 hr. Después se le añadieron a la reacción 50 ml de hielo triturado, y la mezcla se neutralizó con ácido clorhídrico. Se empleó éter dietílico para extraer el producto, y la capa orgánica reunida se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El producto se obtuvo mediante destilación a un vacío reducido.

10 3) Preparación de 4-metil-3-benzoiloxivalerato de butilo

Se preparó el producto diana siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 2, excepto que se utilizó el 4-metil-3-oxovalerato de butilo en lugar de acetoacetato de etilo como material de partida. Las dos etapas tienen un rendimiento del 49% y 75%, respectivamente.

15 RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 0,9-1,0 (3H, CH_3), 1,4-1,5 (6H, CH_3), 2,1-2,3 (4H, CH_2), 2,6-2,7 (1H, CH), 3,6-3,7 (2H, CH_2), 4,3-4,4 (2H, CH_2), 5,4-5,5 (1H, CH), 7,3-8,1 (5H, ArH).

Ejemplo de preparación 27: Preparación de 4-metil-3-benzoiloxivalerato de isobutilo

Se preparó el producto diana siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 2, excepto que se empleó el 4-metil-3-oxovalerato de isobutilo en lugar de acetoacetato de etilo como material de partida. Las dos etapas tienen un rendimiento del 50% y 78%, respectivamente.

20 RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 1,2 (6H, CH_3), 1,3 (6H, CH_3), 1,5 (2H, CH), 2,6 (2H, CH_2), 4,3 (2H, CH_2), 5,3 (1H, CH), 7,3-8,1 (5H, ArH).

Ejemplo de preparación 28: Preparación de 3-benzoiloxi-2,4,4-trimetilvalerato de etilo

Se preparó el producto diana siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 3, excepto que se empleó el 4,4-dimetil-3-oxovalerato de etilo en lugar de acetoacetato de etilo como material de partida.

25 RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 1,0 (9H, CH_3), 1,2 (6H, CH_3), 2,0 (2H, CH_2), 4,7-4,8 (1H, CH), 5,2 (1H, CH), 7,3-8,0 (5H, ArH).

Ejemplo de preparación 29: Preparación de 2-isobutil-3-benzoiloxicaproato de etilo

30 Se preparó el producto diana siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 3, excepto que se empleó el butirilacetato de etilo y el yoduro de isobutilo en lugar del acetoacetato de etilo y del yoduro de metilo, respectivamente. Las tres etapas tienen un rendimiento del 62%, 50%, y 75%, respectivamente.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 1,0 (6H, CH_3), 1,2 (6H, CH_3), 1,3 (4H, CH_2), 1,5 (1H, CH), 2,6 (1H, CH), 4,1 (2H, CH_2), 5,3 (1H, CH), 7,4-8,0 (5H, ArH).

Ejemplos 1-29

Preparación del componente catalizador sólido

35 A un reactor en el que la atmósfera había sido completamente sustituida por N_2 muy puro se añadieron sucesivamente 4,8 g de cloruro de magnesio, 95 ml de tolueno, 4 ml de epoxi-cloropropano, y 1,5 ml de fosfato de tributilo. La mezcla se calentó hasta 50 °C con agitación y se mantuvo a esa temperatura durante 2,5 horas para disolver el sólido completamente, después se añadieron 1,4 g de anhídrido ftálico y la reacción continuó a esa temperatura durante una hora más. La disolución se enfrió hasta por debajo de -25 °C y se añadieron gota a gota 40 56 ml de TiCl_4 a lo largo de una hora, y después la reacción se calentó lentamente hasta 80 °C. El sólido precipitó gradualmente durante el calentamiento. Al sistema se le añadieron 6 mmol de los compuestos de éster dibásico sintetizados en los ejemplos de preparación 1-29, respectivamente, y la reacción se mantuvo a esa temperatura durante una hora más. Después de filtrar, el residuo se lavó con 70 ml de tolueno dos veces. El precipitado sólido resultante se trató con 60 ml de tolueno y 40 ml de TiCl_4 a 100 °C durante 2 horas, y después de eliminar el sobrenadante, el residuo se trató con 60 ml de tolueno y 40 ml de TiCl_4 a 100 °C durante 2 horas de nuevo. 45 Después de eliminar el sobrenadante, el residuo se lavó con 60 ml de tolueno en estado de ebullición durante 5 minutos. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo después se lavó con 60 ml de hexano en estado de ebullición dos veces, y con 60 ml de hexano a temperatura normal dos veces, para producir el componente

catalizador sólido.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó el componente catalizador siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1-29, excepto que se empleó el ftalato de dibutilo en lugar de los ésteres dibásicos.

5 Ejemplo comparativo 2

Se preparó el componente catalizador siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1-29, excepto que se empleó el dibenzoato de 2-isopropil-2-isopentil-1,3-propandiol en lugar de los ésteres dibásicos.

Polimerización del propileno

10 A un autoclave de acero inoxidable de 5 l, en el cual la atmósfera había sido reemplazada completamente por propileno gaseoso, se le añadieron 2,5 mmol de $AlEt_3$, 0,1 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMMS), aproximadamente 10 mg del componente catalizador sólido preparado en los ejemplos 1-29 y los ejemplos comparativos 1-2, respectivamente, y 1,2 l de hidrógeno gaseoso, seguido de la introducción de 2,3 l de propileno líquido. El reactor se calentó hasta 70 °C y se realizó la polimerización a esta temperatura durante una hora. Después de reducir la temperatura y aliviar la presión se retiró un polvo de PP. Los resultados de la polimerización se resumen en la siguiente tabla 1.

15

Tabla 1

Cat.	ED	Ti, %	Contenido en ED, %	Actividad kgPP/gcat	Isotacticidad, %	MI g/10 min	DMW Pm/Pn
Ej. 1	2-bencil-3-benzoiloxibutirato de etilo	2,3	12,8	23,0	93,5	5,5	8,7
Ej. 2	3-benzoiloxibutirato de etilo	2,4	9,8	32,0	98,0	0,79	10,3
Ej. 3	2-metil-3-benzoiloxibutirato de etilo	2,3	10,6	28,4	97,6	2,7	11,0
Ej. 4	2-etil-3-benzoiloxibutirato de etilo	2,4	9,6	24,0	96,3	2,3	9,1
Ej. 5	2-alil-3-benzoiloxibutirato de etilo	2,8	9,2	16,0	94,3	4,9	8,0
Ej. 6	3-benzoiloxivalerato de etilo	2,1	10,2	25,8	97,8	1,5	8,3
Ej. 7	3-benzoiloxicaproato de etilo	2,2	9,9	20,2	97,8	2,2	6,7
Ej. 8	2-metil-3-benzoiloxivalerato de etilo	2,3	8,9	32,5	97,3	2,4	8,9
Ej. 9	3-acetoxibutirato de etilo	2,5	10,5	12,2	95,0	6,0	6,7
Ej. 10	3-benzoiloxibutirato de isobutilo	1,9	7,9	26,5	98,0	0,51	6,8
Ej. 11	3-benzoiloxibutirato de bencilo	2,9	11,0	16,6	92,5	10,6	6,5
Ej. 12	3-benzoiloxibutirato de metilo	2,0	9,1	19,3	98,9	1,5	11,9
Ej. 13	2-metil-3-benzoiloxibutirato de metilo	2,0	8,4	25,2	97,0	1,8	8,4
Ej. 14	3-benzoiloxibutirato de terc-butilo	2,1	10,5	17,2	97,3	4,3	7,7
Ej. 15	2-etil-3-benzoiloxibutirato de metilo	2,6	7,8	28,4	97,3	2,2	7,6

Ej. 16	3-benzoiloxivalerato de metilo	2,8	11,9	20,6	98,4	1,4	7,0
Ej. 17	2-metil-3-benzoiloxibutirato de terc-butilo	2,3	9,0	19,4	92,5	8,5	7,4
Ej. 18	2-etil-3-benzoiloxibutirato de terc-butilo	1,9	8,7	12,5	94,5	4,5	8,1
Ej. 19	3-benzoiloxi-4,4-dimetilvalerato de etilo	2,5	10,4	34,6	97,5	2,6	8,5
Ej. 20	2-metil-3-(9-fluorenoiloxi)butirato de etilo	2,6	15,3	20,6	96,1	5,2	7,0
Ej. 21	3-benzoiloxibutirato de isopropilo	2,4	10,4	27,2	98,2	0,37	6,4
Ej. 22	9-benzoiloxifluoren-9-carboxilato de butilo	2,5	12,3	19,2	96,3	4,2	6,3
Ej. 23	2-isobutil-3-benzoiloxibutirato de isopropilo	2,1	9,1	33,3	98,0	0,61	7,2
Ej. 24	2-metil-3-benzoiloxibutirato de etilo	2,0	8,7	33,3	97,5	2,5	8,9
Ej. 25	2-isobutil-3-benzoiloxibutirato de metilo	2,2	10,4	26,0	95,7	5,7	8,2
Ej. 26	4-metil-3-benzoiloxivalerato de butilo	2,5	11,1	34,5	98,1	1,1	8,5
Ej. 27	4-metil-3-benzoiloxivalerato de isobutilo	2,0	9,2	45,7	97,9	0,43	8,3
Ej. 28	2,4,4-trimetil-3-benzoiloxivalerato de etilo	2,1	8,3	27,4	97,8	3,0	6,5
Ej. 29	2-isobutil-3-benzoiloxicaproato de etilo	2,9	11,2	32,5	97,5	3,7	8,1
Ej. comp. 1	ftalato de dibutilo	1,9	9,4	35,0	98,6	3,8	5,3
Ej. comp. 2	dibenzoato de 2-isopropil-2-isopentil-1,3-propandiol	3,1	12,4	38,5	98,1	0,12	6,5

5 A partir de los datos mostrados en la tabla 1 puede observarse que las resinas de polipropileno obtenidas empleando catalizadores según la presente invención tienen una distribución de peso molecular más amplia, generalmente mayor que 6,5, mientras que el polímero obtenido empleando un catalizador de la técnica anterior que contiene ftalato de dibutilo como ED interno tiene un valor de Pm/Pn de 5,3.

Ejemplo 30

10 A un reactor en el cual la atmósfera había sido reemplazada completamente por N₂ muy puro se le añadieron 100 ml de TiCl₄. El contenido se enfrió hasta -20 °C, y se añadieron 7,0 g de un soporte esférico de MgCl₂·2,6EtOH (preparado siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 2 del documento USP 4.399.054, excepto que la operación se realizó a 2800 rpm en lugar de 10000 rpm). La temperatura aumentó hasta 0 °C a lo largo de 1 h, después hasta 20 °C a lo largo de 2 hr, y después hasta 40 °C a lo largo de 1 h. Al reactor se le añadieron 6 mmol del compuesto de éster dibásico sintetizado en el ejemplo de preparación 19, y la reacción se calentó hasta 100 °C a lo largo de 1 h, y se mantuvo a esa temperatura durante 2 hr más. Después de eliminar el licor madre se añadieron 100 ml de TiCl₄ y la reacción se calentó hasta 120 °C a lo largo de 1 h y se mantuvo a esa temperatura durante 2 hr más. Después de retirar el licor madre, el residuo después se lavó con 60 ml de hexano en estado de

ebullición cinco veces, y con 60 ml de hexano a temperatura normal tres veces, para producir 4,9 g del componente catalizador esférico.

Se realizó el experimento de polimerización del propileno. El catalizador mostró una actividad de 38,4 kgPP/gcat.hr, y se determinó que la distribución de peso molecular (MWD) del polímero era de 9,4.

5 Ejemplo 31

Prepolimerización

A un reactor de 250 ml en el cual la atmósfera había sido reemplazada completamente por N₂ muy puro se le añadieron 114 ml de decano, y se introdujo propileno hasta la saturación. Después se añadieron 600 mg del componente catalizador sólido preparado en el ejemplo 3, 30 ml de una disolución 1 M de trietilaluminio en decano, y 6 ml de una disolución 0,25 M de ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDMS) en decano. La reacción se realizó a 15 °C y 1 atm de presión dosificándose el propileno hacia su interior. Tras dosificar una cantidad predeterminada de propileno con la que se obtienen unos tiempos de prepolimerización deseados (tiempos de prepolimerización = peso del propileno introducido/peso del componente catalizador sólido), se detuvo la introducción de propileno. Después la suspensión resultante se agitó a 15 °C durante 1 hora más de modo que el propileno fue suficientemente polimerizado, para producir una suspensión de catalizador que tiene los tiempos de prepolimerización deseados.

Polimerización del propileno

A un autoclave de acero inoxidable de 5 l, en el cual la atmósfera había sido reemplazada completamente por propileno gaseoso, se le añadieron 2,5 mmol de la suspensión de catalizador prepolimerizado anterior que tiene unos tiempos de prepolimerización de 2, 1,2 l de hidrógeno gaseoso y 2,3 l de propileno líquido. El reactor se calentó hasta 70 °C, y la polimerización se realizó a esa temperatura durante una hora. Después de reducir la temperatura y aliviar la presión se retiraron 302 g de polvo de PP. La resina PP muestra una isotacticidad de 98,0% y una distribución de peso molecular de 11,5.

Ejemplo 32

Se siguió el procedimiento descrito en el ejemplo 31, excepto que los tiempos de prepolimerización del catalizador prepolimerizado se cambiaron a 10. La polimerización del propileno produjo 320 g de polímero que tiene una distribución de peso molecular de 10,3.

Ejemplo 33

Polimerización del etileno

A un autoclave de acero inoxidable de 2 l, en el cual la atmósfera había sido retirada al vacío y reemplazada por hidrógeno muy puro, se le añadió 1 l de hexano, 10 mg de un componente catalizador sólido preparado en el ejemplo 3, y 2,5 mmol de un cocatalizador de AlEt₃ bajo una atmósfera de N₂ con agitación. El reactor se calentó hasta 75 °C, se introdujo una cantidad adecuada de hidrógeno muy puro para que la presión parcial del hidrógeno en el autoclave fuese de 0,26 MPa, y después se introdujo etileno gaseoso para que su presión parcial alcanzase 0,75 MPa. La reacción de polimerización continuó durante 2 horas a una temperatura constante de 85 °C, y se introdujo etileno durante la polimerización para mantener sin cambios la presión parcial de etileno. Después se redujo la temperatura del autoclave, se alivió la presión y se descargó el producto. Después de eliminar el disolvente, el polímero se secó completamente, y así se obtuvieron 195 g de polvo de polietileno que tiene un índice de fusión de 0,9 g/10 min.

40 Ejemplo 34

Preparación del componente catalizador sólido

A un reactor en el cual la atmósfera había sido reemplazada completamente por N₂ muy puro se le añadieron sucesivamente 4,8 g de cloruro de magnesio, 95 ml de tolueno, 4 ml de epoxicloropropano, 12,5 ml de fosfato de tributilo y 0,7 mmol de 3-benzoiloxibutirato de etilo. La mezcla se calentó hasta 50 °C con agitación y se mantuvo a esa temperatura durante 2,5 horas para disolver completamente el sólido, después se añadieron 1,4 g de anhídrido ftálico y la reacción continuó a esa temperatura durante una hora más. La disolución se enfrió hasta por debajo de -25 °C y se añadieron gota a gota 56 ml de TiCl₄ a lo largo de una hora, y después la reacción se calentó lentamente hasta 80 °C. Un sólido precipitó gradualmente durante el calentamiento. Al sistema se le añadieron 6 mmol de 9,9-di(metoximetil)fluoreno, y la reacción se mantuvo a esa temperatura durante una hora más. Después de filtrar, el residuo se lavó con 70 ml de tolueno dos veces. El precipitado sólido resultante se trató con 60 ml de tolueno y 40 ml de TiCl₄ a 100 °C durante 2 horas, y después de eliminar el sobrenadante, el residuo se trató con

60 ml de tolueno y 40 ml de $TiCl_4$ a 100 °C durante 2 horas de nuevo. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo se lavó con 60 ml de tolueno en estado de ebullición durante 5 minutos. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo después se lavó con 60 ml de hexano en estado de ebullición dos veces, y con 60 ml de hexano a temperatura normal dos veces, para producir el componente catalizador sólido.

5 El experimento de polimerización del propileno se realizó siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1-29, y los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

Ejemplo 35

10 El componente catalizador se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 34, excepto que se empleó el 3-benzoiloxibutirato de isobutilo en lugar del 3-benzoiloxibutirato de etilo, y se empleó el 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano en lugar de 9,9-di(metoximetil)fluoreno.

El experimento de polimerización del propileno se realizó siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1-29, y los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

Ejemplo 36

15 El componente catalizador se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 34, excepto que se emplearon 2,0 mmol de 2-metil-3-benzoiloxivalerato de etilo en lugar de los 0,7 mmol de 3-benzoiloxibutirato de etilo.

El experimento de polimerización del propileno se realizó siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1-29, y los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

Ejemplo 37

20 El componente catalizador se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 34, excepto que se empleó el 5-isobutil-4-benzoiloxicaproato de etilo en lugar del 3-benzoiloxibutirato de etilo.

El experimento de polimerización del propileno se realizó siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1-29, y los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

Ejemplo comparativo 2

25 El componente catalizador se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 34, excepto que no se empleó el 3-benzoiloxibutirato de etilo.

El experimento de polimerización del propileno se realizó siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1-29, y los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

30 El componente catalizador se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 35, excepto que no se empleó el 3-benzoiloxibutirato de isobutilo.

El experimento de polimerización del propileno se realizó siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1-29, y los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

Tabla 2 - Resultados de la polimerización de los catalizadores

Catalizador	Actividad de polimerización kgPP/gcat	MI g/10 min	II, %	Pm/Pn
Ejemplo 34	41,9	4,1	98,9	6,8
Ejemplo 35	39,8	4,0	99,1	6,6
Ejemplo 36	38,5	3,6	98,7	7,5
Ejemplo 37	45,8	4,1	98,5	6,4
Ejemplo comparativo 2	58,1	4,2	99,2	4,0
Ejemplo comparativo 3	55,4	4,5	99,5	4,1

35

A partir de los datos mostrados en la tabla 2 puede observarse que los polímeros obtenidos empleando catalizadores según la presente invención, que emplean dos tipos de compuestos ED, tienen una distribución de peso molecular notablemente más amplia.

Ejemplo 38

- 5 El componente catalizador se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 34, excepto que se empleó el ftalato de diisobutilo en lugar del 9,9-di(metoximetil)fluoreno.

El experimento de polimerización del propileno se realizó siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1-29, y los resultados se muestran en la siguiente tabla 3.

Ejemplo 39

- 10 A un reactor en el cual la atmósfera había sido reemplazada completamente por N₂ muy puro se le añadieron sucesivamente 4,8 g de cloruro de magnesio, 95 ml de tolueno, 4 ml de epoxiclopropano, y 12,5 ml de fosfato de tributilo. La mezcla se calentó hasta 50 °C con agitación y se mantuvo a esa temperatura durante 2,5 horas para disolver completamente el sólido, después se añadieron 1,4 g de anhídrido ftálico y la reacción continuó a esa temperatura durante una hora más. La disolución se enfrió hasta por debajo de -25 °C y se añadieron gota a gota 15 56 ml de TiCl₄ a lo largo de una hora, y después la reacción se calentó lentamente hasta 80 °C. Un sólido precipitó gradualmente durante el calentamiento. Al sistema se le añadieron 4,4 mmol de ftalato de diisobutilo, y la reacción se mantuvo a esa temperatura durante una hora más. Después de filtrar, el residuo se lavó con 70 ml de tolueno dos veces. El precipitado sólido resultante se trató con 60 ml de tolueno, 40 ml de TiCl₄ y 2,2 mmol de 3-benziloxibutirato de isobutilo a 100 °C durante 2 horas. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo se trató 20 con 60 ml de tolueno y 40 ml de TiCl₄ a 100 °C durante 2 horas. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo se trató con 60 ml de tolueno en estado de ebullición durante 5 minutos. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo después se lavó con 60 ml de hexano en estado de ebullición dos veces, y a 60 ml de hexano a temperatura normal dos veces, para producir el componente catalizador sólido.

- 25 El experimento de polimerización del propileno se realizó siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1-29, y los resultados se muestran en la siguiente tabla 3.

Ejemplo comparativo 4

El componente catalizador se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 38, excepto que no se empleó el 3-benziloxibutirato de etilo.

- 30 El experimento de polimerización del propileno se realizó siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1-29, y los resultados se muestran en la siguiente tabla 3.

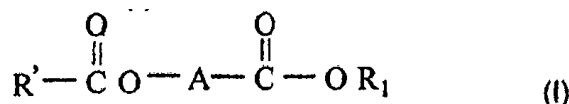
Tabla 3 - Resultados de la polimerización de los catalizadores

Catalizador	Actividad de polimerización kgPP/gcat	MI g/10 min	II, %	Pm/Pn
Ejemplo 38	45	2,7	98,2	8,0
Ejemplo 39	28	2,4	98,6	6,2
Ejemplo comparativo 4	33	3,2	98,8	5,0

- 35 A partir de la comparación de los datos mostrados en la tabla 3, puede observarse que el uso de dos tipos de compuestos ED en los catalizadores según la presente invención no disminuye, sino que en algún caso aumenta, la actividad de los catalizadores, y que los polímeros obtenidos tienen una distribución de peso molecular notablemente más amplia.

REIVINDICACIONES

1.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende magnesio, titanio, halógeno y un compuesto donante de electrones (a), en el que dicho compuesto donante de electrones (a) es al menos uno



seleccionado del grupo que consiste en compuestos de éster dibásico de fórmula (I):

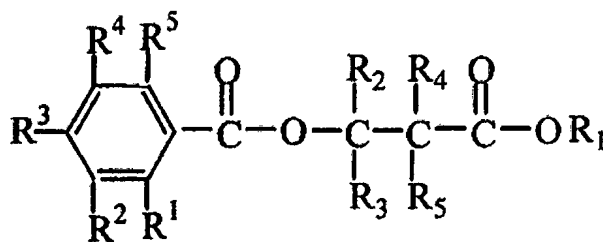
5 en la que R₁ es seleccionado del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, alqueno C₂-C₁₀, y un grupo aromático condensado C₁₀-C₂₀, sustituidos o no sustituidos; R' es seleccionado del grupo que consiste en arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, y un grupo aromático condensado C₁₀-C₂₀, sustituidos o no sustituidos; A es un grupo conector bivalente con una longitud de cadena de 1-10 átomos de carbono, que porta opcionalmente un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, alqueno, y un grupo aromático condensado, teniendo dichos sustituyentes de 1 a 20 átomos de carbono, y estando dos o más de dichos sustituyentes opcionalmente unidos entre sí para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.

2.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en el que, en la fórmula (I), A es un grupo conector bivalente con una longitud de cadena entre dos radicales libres del grupo conector bivalente de 1-6 átomos de carbono, y el átomo o átomos de carbono del grupo conector bivalente pueden portar un sustituyente seleccionado de alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, alcarilo C₇-C₁₀, aralquilo C₇-C₁₀, y alqueno C₂-C₁₀.

3.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en el que, en la fórmula (I), los grupos R₁ y R', que son iguales o diferentes, son seleccionados del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, alcarilo C₇-C₁₀, y aralquilo C₇-C₁₀, sustituidos o no sustituidos.

4.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 3, en el que, en la fórmula (I), el grupo R' se selecciona del grupo que consiste en arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀, y aralquilo C₇-C₂₀.

5.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 3, en el que el compuesto donante de electrones (a) es un compuesto de éster dibásico de fórmula (II):



(II)

25 en la que R₁ es alquilo C₁-C₂₀ no sustituido o sustituido con halógeno, o arilo o alcarilo C₆-C₂₀ no sustituido o sustituido con halógeno;

R₂₋₅, que son iguales o diferentes, son hidrógeno o alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado;

R¹⁻⁵, que son iguales o diferentes, son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₁₀ no sustituido o sustituido con halógeno, o arilo, alcarilo o aralquilo C₆-C₂₀ no sustituido o sustituido con halógeno,

30 y dicho halógeno es seleccionado del grupo que consiste en F, Cl y Br.

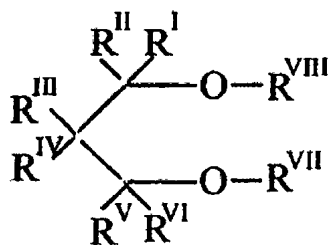
6.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 5, en el que, en la fórmula (II), R₁ es alquilo lineal o ramificado C₂-C₁₀, o alcarilo C₆-C₂₀.

7.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 5, en el que, en la fórmula (II), R₁ es alquilo lineal o ramificado C₂-C₆.

35 8.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 5, en el que, en la fórmula (II), los grupos R¹⁻⁵, que son iguales o diferentes, son hidrógeno, o alquilo lineal o ramificado C₁-C₆, no sustituido o

sustituido con halógeno.

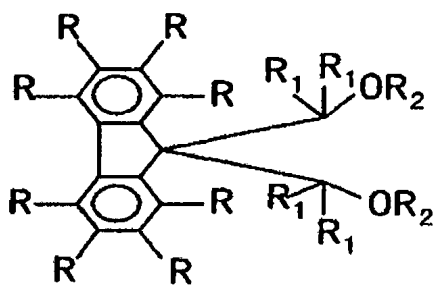
9.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, que comprende además un compuesto donante de electrones (c) seleccionado del grupo que consiste en compuestos de 1,3-diéter de fórmula (IV):



(IV)

5 en la que R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V y R^{VI}, que son iguales o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀, y R^{VII} y R^{VIII}, que son iguales o diferentes, son seleccionados del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀; y los grupos R^I a R^{VI} pueden unirse entre sí para formar un anillo.

10 10.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 9, en el que el compuesto donante de electrones (c) es seleccionado del grupo que consiste en compuestos de 1,3-diéter de



(VI)

fórmula (VI):

en la que los grupos R, que son idénticos o diferentes, son seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

15 los grupos R₁, que son idénticos o diferentes, son seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀;

y los grupos R₂, que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₀.

20 11.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 9, en el que la proporción molar del compuesto donante de electrones (a) al compuesto donante de electrones (c) está en el intervalo de 0,01 a 100.

12.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 11, en el que la proporción molar del compuesto donante de electrones (a) al compuesto donante de electrones (c) está en el intervalo de 0,05 a 1.

25 13.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 12, en el que la proporción molar del compuesto donante de electrones (a) al compuesto donante de electrones (c) está en el intervalo de 0,1 a 0,4.

30 14.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, que comprende además un compuesto donante de electrones (b) seleccionado del grupo que consiste en éster dicarboxílicos alifáticos y ésteres dicarboxílicos aromáticos.

- 15.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 14, en el que el compuesto donante de electrones (b) es seleccionado del grupo que consiste en ftalatos de dialquilo.
- 5 16.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 14, en el que la proporción molar del compuesto donante de electrones (a) al compuesto donante de electrones (b) está en el intervalo de 0,01 a 100.
- 17.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 16, en el que la proporción molar del compuesto donante de electrones (a) al compuesto donante de electrones (b) está en el intervalo de 0,05 a 1.
- 10 18.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 17, en el que la proporción molar del compuesto donante de electrones (a) al compuesto donante de electrones (b) está en el intervalo de 0,1 a 0,3.
- 15 19.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18, que comprende un producto de reacción de un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio, el compuesto donante de electrones (a), y el compuesto donante de electrones opcional (b) y el compuesto donante de electrones opcional (c);
- seleccionándose dicho compuesto de magnesio del grupo que consiste en dihaluros de magnesio, alcóxidos de magnesio, alquilos de magnesio, complejos de agua o alcohol de dihaluros de magnesio, y derivados de dihaluros de magnesio, en los que uno o dos átomos de halógeno están reemplazados por alcoxi o alcoxi halogenado, y sus mezclas;
- 20 y dicho compuesto de titanio está representado por la fórmula $TiX_n(OR)_{4-n}$, en la que el o los R son independientemente hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; el o los X son independientemente halógeno; y n es un número entero de 1 a 4.
- 25 20.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 19, en el que en el transcurso de la preparación del componente catalizador, el compuesto de magnesio utilizado se disuelve en un sistema disolvente que comprende un compuesto epoxídico orgánico y un compuesto de organofósforo.
- 21.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 20, en el que el compuesto epoxídico orgánico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos epoxídicos alifáticos y compuestos diepoxídicos, compuestos epoxídicos y compuestos diepoxídicos alifáticos halogenados éter glicidílico, y éteres cíclicos, que tienen de 2 a 8 átomos de carbono.
- 30 22.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 20, en el que el compuesto de organofósforo es seleccionado del grupo que consiste en ésteres de hidrocarbilo y ésteres de hidrocarbilo halogenados del ácido ortofosfórico y del ácido fosforoso.
- 23.- Un componente catalizador para la polimerización de olefinas según la reivindicación 20, en el que el compuesto de magnesio utilizado es un complejo de alcohol de dihaluros de magnesio.
- 35 24.- Un catalizador para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en las que R es hidrógeno o un grupo arilo o alquilo C_1-C_{12} , que comprende un producto de reacción con los siguientes componentes:
- (a) el componente catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-23;
- (b) un compuesto de alquilaluminio; y
- (c) opcionalmente, un compuesto donante de electrones externo.
- 40 25.- Un catalizador prepolimerizado para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en las que R es hidrógeno o un grupo arilo o alquilo C_1-C_{12} , que comprende un prepolímero obtenido prepolimerizando una olefina en presencia del catalizador según la reivindicación 24, y que tiene unos tiempos de prepolimerización de 0,1-1000 gramos de polímero de olefina por gramo de componente catalizador sólido.
- 45 26.- Un procedimiento para la polimerización de olefinas $CH_2=CHR$, en las que R es hidrógeno o un grupo arilo o alquilo C_1-C_{12} , comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto dicha olefina y un comonomero o comonomeros opcionales con el catalizador según la reivindicación 24 o el catalizador prepolimerizado según la reivindicación 25 bajo condiciones de polimerización.