

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 188**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 110/06** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2012 E 12736394 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2666790**

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

30 Prioridad:

**19.01.2011 CN 201110021246**

**19.01.2011 CN 201110021247**

**19.01.2011 CN 201110021250**

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

**03.06.2015**

73 Titular/es:

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

**22 Chaoyangmen North Street Chaoyang District  
Beijing 100728, CN y**

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

72 Inventor/es:

**TAN, ZHONG;**

**XIE, LUNJIA;**

**XU, XIUDONG;**

**TIAN, YU;**

**ZHOU, QILONG;**

**FENG, ZAIXING;**

**YAN, LI'AN;**

**ZHAO, SIYUAN;**

**YU, JINHUA;**

**SUN, ZHUFANG;**

**LI, FENGKUI;**

**YIN, SHANSHAN y**

**SONG, WEIWEI**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 537 188 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Componente de catalizador sólido y catalizador para la polimerización de olefinas

### 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas y a un catalizador de la misma, que pertenece al campo de la polimerización de olefinas.

### 10 Antecedentes técnicos

Los catalizadores de Ziegler-Natta que comprenden compuestos de titanio y compuestos de organo-aluminio se usan generalmente para obtener polímeros de olefina en el campo de la polimerización de olefinas. Por ejemplo, en los documentos CN85100997A y CN1453298A, se cita el uso de un catalizador en la preparación de polipropileno para obtener un polímero de propileno, en el que dicho catalizador comprende un componente de catalizador sólido, un compuesto de organo-aluminio como componente de cocatalizador y un compuesto donador de electrones externos de organo-silicio como agente de mejora para la estereoespecificidad, y dicho componente de catalizador sólido se compone principalmente de titanio, magnesio, cloro y un compuesto donador de electrones internos. Actualmente, la investigación sobre catalizadores se centra principalmente en los siguientes aspectos: potenciar la actividad de polimerización de los catalizadores, potenciar la estereoespecificidad de poliolefinas, mejorar la sensibilidad de regulación de hidrógeno de los catalizadores, mejorar la forma de partícula de polímeros de olefina, reducir el CI residual en los polímeros, etcétera.

Cuando se usa un componente de catalizador soportado con un soporte de dialcoximagnesio, el polímero de propileno obtenido tiene las ventajas de una buena forma de partícula, bajo contenido de polvos finos y buena estereoespecificidad. Para obtener un componente de catalizador con buen rendimiento para la polimerización de olefinas, debe prepararse en primer lugar un soporte de dialcoximagnesio con buen rendimiento.

Existen muchas investigaciones sobre el uso de un soporte de dialcoximagnesio para preparar un componente de catalizador para la polimerización de olefinas. El documento EP0459009 da a conocer un componente de catalizador para la polimerización de olefinas, y la preparación del mismo que comprende dispersar dietoximagnesio en un alquilbenceno para formar una suspensión, poner en contacto dicha suspensión con tetracloruro de titanio y dicloruro de ftalilo a 80-125°C, lavar el material resultante con un alquilbenceno, y finalmente obtener un componente de catalizador que contiene titanio. El catalizador obtenido a partir de dicho componente de catalizador tiene una alta actividad de polimerización y actividad duradera, pero el polímero de propileno obtenido tiene una menor densidad aparente.

El documento EP 0811639 da a conocer principalmente un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que se prepara haciendo reaccionar un haluro de titanio, un éster dicarboxílico aromático con un alcoximagnesio. Controlando los índices tales como la densidad aparente y la forma de partícula promedio y controlando la velocidad de calentamiento desde la primera temperatura de contacto hasta la temperatura de reacción del haluro de titanio y el alcoximagnesio (se controla la velocidad de calentamiento dentro de 0,5-20°C/min), se obtiene un componente de catalizador sólido, y luego puede obtenerse una poliolefina con alta isotacticidad y densidad aparente, pero el polímero obtenido tiene un alto contenido de polvos finos.

El documento CN101054424A da a conocer que, el dialcoximagnesio preparado se suspende en tolueno, y se añade tetracloruro de titanio tras disminuir la temperatura de la suspensión hasta 0°C. Se eleva la temperatura de la suspensión, y se añade un donador de electrones internos. Se añade tolueno para lavado después de la reacción completa, luego se añaden tolueno y compuestos de titanio para tratamiento, y finalmente se usa hexano para lavado. El componente de catalizador sólido obtenido tiene alta actividad de polimerización y buen grado de esfericidad, pero la distribución del tamaño de partícula del mismo no se concentra.

El ejemplo 77 del documento EP-A-1908767 da a conocer un componente de catalizador sólido que comprende Mg(OEt)<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> y 2,3-n-propilsuccinato de dietilo.

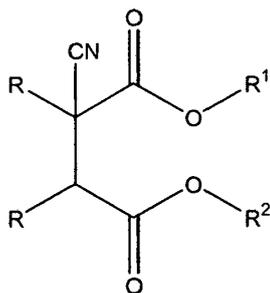
En un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas con magnesio, titanio y donadores de electrones internos como componentes básicos, un compuesto donador de electrones internos es esencial para obtener un polímero con alta estereoespecificidad. Los compuestos donadores de electrones usados comúnmente dados a conocer son multi-ésteres carboxílicos. Por ejemplo, se dan a conocer ftalatos en muchas patentes, siendo los compuestos específicos ftalato de di-n-butilo y ftalato de di-iso-butilo. Cuando se usa un componente de catalizador sólido obtenido a partir de tales compuestos con un componente de cocatalizador y un donador de electrones externos para formar un catalizador, y cuando se usa dicho catalizador para la polimerización de olefinas, tiene alta actividad de polimerización y buena estereoespecificidad del polímero, pero el polímero obtenido tiene una amplia distribución de peso molecular no satisfactoria y escasa procesabilidad.

65

### Sumario de la invención

5 Para superar el inconveniente de la técnica anterior, la presente invención proporciona un componente de catalizador sólido y un catalizador para la polimerización de olefinas. Cuando se usa para la polimerización de olefinas, particularmente para la polimerización de propileno, el polímero obtenido tiene las ventajas de amplia distribución de peso molecular, buena estereoespecificidad, buena forma de partícula y buena procesabilidad.

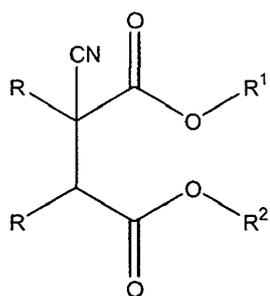
10 La presente invención proporciona un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, comprendiendo dicho componente de catalizador un producto de reacción de un soporte de dialcoximagnesio esférico, un compuesto de titanio y un donador de electrones internos en un disolvente inerte, comprendiendo dicho compuesto donador de electrones internos un diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico tal como se muestra en la fórmula I:



(I)

15 en la que,  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo  $C_1-C_4$  lineales o ramificados, R se selecciona de grupos iso-alquilo, sec-alquilo o cicloalquilo  $C_3-C_6$ .

20 La presente invención proporciona otro componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, comprendiendo dicho componente de catalizador un producto de reacción de un soporte de dialcoximagnesio esférico, un compuesto de titanio y un donador de electrones internos en un disolvente inerte, comprendiendo dicho compuesto donador de electrones internos un diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico tal como se muestra en la fórmula I, 2-isopropil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano y/o un compuesto de éster carboxílico:



(I)

25 en la que,  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo  $C_1-C_4$  lineales o ramificados, R se selecciona de grupos iso-alquilo, sec-alquilo o cicloalquilo  $C_3-C_6$ .

30 En dicho componente de catalizador sólido de la presente invención, dicho dialcoximagnesio esférico se da a conocer en el documento CN201010522125.2.

35 En dicho componente de catalizador sólido según la presente invención, dicho diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico se prepara mediante el procedimiento dado a conocer en el documento PCT/CN2010/000202. La cantidad de dicho compuesto de diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico es generalmente de 0,005-10 mol, preferiblemente de 0,01-1 mol, basándose en 1 mol de magnesio en el compuesto de dialcoximagnesio esférico.

En dicho componente de catalizador sólido según la presente invención, dicho diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico puede seleccionarse de al menos uno de los siguientes compuestos, éster dimetilico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico, éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico, éster di-n-propílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico, éster di-n-butílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico, éster di-iso-butílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico, éster 1-metil-4-etilico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo metilo y R<sup>2</sup> es un grupo etilo), éster 1-etil-4-metilico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo etilo y R<sup>2</sup> es un grupo metilo), éster 1-n-butil-4-etílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo n-butilo y R<sup>2</sup> es un grupo etilo), éster 1-etil-4-n-butílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo etilo y R<sup>2</sup> es un grupo n-butilo), éster dimetilico del ácido 2,3-di-iso-butil-2-cianosuccínico, éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-butil-2-cianosuccínico, éster di-n-propílico del ácido 2,3-di-iso-butil-2-cianosuccínico, éster di-isopropílico del ácido 2,3-di-iso-butil-2-cianosuccínico, éster di-n-butílico del ácido 2,3-di-iso-butil-2-cianosuccínico, éster di-iso-butílico del ácido 2,3-di-iso-butil-2-cianosuccínico, éster 1-metil-4-etilico del ácido 2,3-di-iso-butil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo metilo y R<sup>2</sup> es un grupo etilo), éster 1-etil-4-metilico del ácido 2,3-di-iso-butil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo etilo y R<sup>2</sup> es un grupo metilo), éster 1-n-butil-4-etílico del ácido 2,3-di-iso-butil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo n-butilo y R<sup>2</sup> es un grupo etilo), éster 1-etil-4-n-butílico del ácido 2,3-di-iso-butil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo etilo y R<sup>2</sup> es un grupo n-butilo), éster dimetilico del ácido 2,3-di-sec-butil-2-cianosuccínico, éster dietílico del ácido 2,3-di-sec-butil-2-cianosuccínico, éster di-n-propílico del ácido 2,3-di-sec-butil-2-cianosuccínico, éster di-iso-propílico del ácido 2,3-di-sec-butil-2-cianosuccínico, éster di-n-butílico del ácido 2,3-di-sec-butil-2-cianosuccínico, éster di-iso-butílico del ácido 2,3-di-sec-butil-2-cianosuccínico, éster 1-metil-4-etilico del ácido 2,3-di-sec-butil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo metilo y R<sup>2</sup> es un grupo etilo), éster 1-etil-4-metilico del ácido 2,3-di-sec-butil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo etilo y R<sup>2</sup> es un grupo metilo), éster 1-n-butil-4-etílico del ácido 2,3-di-sec-butil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo n-butilo y R<sup>2</sup> es un grupo etilo), éster 1-etil-4-n-butílico del ácido 2,3-di-sec-butil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo etilo y R<sup>2</sup> es un grupo n-butilo), éster dimetilico del ácido 2,3-di-ciclopentil-2-cianosuccínico, éster dietílico del ácido 2,3-di-ciclopentil-2-cianosuccínico, éster di-n-propílico del ácido 2,3-di-ciclopentil-2-cianosuccínico, éster di-iso-propílico del ácido 2,3-di-ciclopentil-2-cianosuccínico, éster di-n-butílico del ácido 2,3-di-ciclopentil-2-cianosuccínico, éster di-iso-butílico del ácido 2,3-di-ciclopentil-2-cianosuccínico, éster 1-metil-4-etilico del ácido 2,3-di-ciclopentil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo metilo y R<sup>2</sup> es un grupo etilo), éster 1-etil-4-metilico del ácido 2,3-di-ciclopentil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo etilo y R<sup>2</sup> es un grupo metilo), éster 1-n-butil-4-etílico del ácido 2,3-di-ciclopentil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo n-butilo y R<sup>2</sup> es un grupo etilo), éster 1-etil-4-n-butílico del ácido 2,3-di-ciclopentil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo etilo y R<sup>2</sup> es un grupo n-butilo), éster dimetilico del ácido 2,3-di-ciclohexil-2-cianosuccínico, éster dietílico del ácido 2,3-di-ciclohexil-2-cianosuccínico, éster di-n-propílico del ácido 2,3-di-ciclohexil-2-cianosuccínico, éster di-iso-propílico del ácido 2,3-di-ciclohexil-2-cianosuccínico, éster di-n-butílico del ácido 2,3-di-ciclohexil-2-cianosuccínico, éster di-iso-butílico del ácido 2,3-di-ciclohexil-2-cianosuccínico, éster 1-metil-4-etilico del ácido 2,3-di-ciclohexil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo metilo y R<sup>2</sup> es un grupo etilo), éster 1-etil-4-metilico del ácido 2,3-di-ciclohexil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo etilo y R<sup>2</sup> es un grupo metilo), éster 1-n-butil-4-etílico del ácido 2,3-di-ciclohexil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo n-butilo y R<sup>2</sup> es un grupo etilo) y éster 1-etil-4-n-butílico del ácido 2,3-di-ciclohexil-2-cianosuccínico (R<sup>1</sup> es un grupo etilo y R<sup>2</sup> es un grupo n-butilo). Preferiblemente, el diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico se selecciona de éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico, éster di-n-propílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico, éster di-iso-propílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico, éster di-n-butílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico y éster di-iso-butílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico. En un ejemplo específico, dicho compuesto de diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico es éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico.

En dicho componente de catalizador sólido según la presente invención, se prepara 2-isopropil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano mediante el método dado a conocer en el documento ZL91108297.2. Generalmente, la cantidad de 2-isopropil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano es de 0,005-10 mol, preferiblemente 0,01-1 mol, basándose en 1 mol de magnesio en el compuesto de dialcoximagnesio esférico.

En dicho componente de catalizador sólido de la presente invención, dichos compuestos de éster carboxílico pueden seleccionarse de ésteres alquílicos monocarboxílicos alifáticos o aromáticos, ésteres alquílicos policarboxílicos alifáticos o aromáticos, éteres alifáticos, éteres alifáticos cíclicos y/o cetonas alifáticas. Basándose en 1 mol de magnesio en dicho dialcoximagnesio esférico, dicho compuesto de éster carboxílico tiene una cantidad de 0,005-10 mol, preferiblemente 0,01-1 mol. Dicho compuesto de éster de ácido carboxílico puede seleccionarse preferiblemente de ésteres alquílicos carboxílicos alifáticos saturados C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ésteres alquílicos carboxílicos aromáticos C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, éteres alifáticos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, éteres cíclicos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> y cetonas alifáticas saturadas C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>. Los compuestos de éster carboxílico comprenden específicamente formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, ftalato de di-iso-butilo, ftalato de di-n-butilo y ftalato de di-iso-octilo, éster 1,3-diamilbenceno-dicarboxílico, etil éter, hexil éter, tetrahidrofurano (THF), acetona y metil isobutil cetona, preferiblemente seleccionarse de ftalato de di-n-butilo, ftalato de di-iso-butilo y éster 1,3-diamilbenceno-dicarboxílico. Dichos compuestos de éster carboxílico donadores de electrones pueden usarse solos o de manera cooperativa.

En dicho componente de catalizador sólido de la presente invención, dicho compuesto de titanio tiene una fórmula de Ti(OR)<sub>4-n</sub>X<sub>n</sub> en la que R, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, pueden ser grupos hidroxilo alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub> o grupos hidroxilo aromáticos, X es un átomo de halógeno, y n es un número entero de 0-4. X es preferiblemente un átomo de cloro o bromo, más preferiblemente un átomo de cloro. R pueden ser grupos saturados o insaturados,

grupos de cadena lineal o de cadena ramificada o grupos cíclicos, preferiblemente grupos alquilo, alqueno, cicloalqueno o aralquilo, y más preferiblemente grupos alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada. Cuando existen múltiples R, pueden ser iguales o diferentes entre sí. Los ejemplos específicos de R pueden seleccionarse de un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo alilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo isobutilo, un grupo n-amilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo alilo, un grupo butenilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexenilo, un grupo fenilo, un grupo toloilo, un grupo bencilo, un grupo fenetilo, etcétera. Los ejemplos específicos de compuestos de titanio comprenden pero no se limitan a, tetraalcoxitanios tales como tetrametoxititanio, tetraetoxititanio, tetra-n-propoxititanio, tetra-iso-propoxititanio, tetra-n-butoxititanio, tetra-iso-butoxititanio, tetraciclohexiloxititanio y tetrafenoxititanio, tetrahaluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio, trihaluros de alcoxititanio tales como tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de propoxititanio, tricloruro de n-butoxititanio y tribromuro de etoxititanio, dihaluros de dialcoxititanio tales como dicloruro de dimetoxititanio, dicloruro de dietoxititanio, dicloruro de di-n-propoxititanio, dicloruro de di-iso-propoxititanio y dibromuro de dietoxititanio, y haluros de trialcoxititanio tales como cloruro de trimetoxititanio, cloruro de trietoxititanio, cloruro de tri-n-propoxititanio, cloruro de tri-iso-propoxititanio, en los que se prefiere tetrahaluro de titanio. En un ejemplo específico, dicho compuesto de titanio es tetracloruro de titanio. La cantidad de dicho compuesto de titanio es de 0,5-100 mol, preferiblemente de 1-50 mol, basándose en 1 mol de magnesio en dicho dialcoximagnesio esférico.

En dicho componente de catalizador sólido de la presente invención, dicho disolvente inerte puede ser uno o más de hexano, heptano, octano, decano, benceno, tolueno y xileno. La cantidad de dicho disolvente inerte es de 0,5-100 mol, preferiblemente de 1-50 mol, basándose en 1 mol de magnesio en dicho dialcoximagnesio esférico. En un ejemplo específico, dicho disolvente inerte es tolueno.

En un ejemplo específico de dicho componente de catalizador sólido en la presente invención, el dialcoximagnesio esférico como soporte entra en contacto con un compuesto donador de electrones internos de diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico tal como se muestra en la fórmula I en un disolvente inerte como dispersante. El material resultante se hace reaccionar entonces con un compuesto de titanio, y se trata con un compuesto de titanio, y finalmente puede obtenerse dicho componente de catalizador sólido.

En dicho componente de catalizador sólido de la presente invención, la temperatura de contacto o temperatura de reacción entre todos los componentes es generalmente de -40-200°C, preferiblemente de -20-150°C. El tiempo de contacto o tiempo de reacción es generalmente de 1 min-20 h, preferiblemente de 5 min-8 h. No existe ninguna limitación especial en el orden de contacto de cada componente. Por ejemplo, los componentes pueden entrar en contacto unos con otros en presencia de un agente diluido inerte o tras haberse diluido por separado mediante el disolvente inerte. No existe ninguna limitación especial tampoco en los tiempos de contacto, que pueden ser una vez o muchas veces.

El componente de catalizador sólido obtenido a partir de la reacción anterior puede lavarse mediante un disolvente inerte. Por ejemplo, pueden usarse uno o más seleccionados de hexano, heptano, octano, decano, benceno, tolueno y xileno. Se prefiere hexano para el lavado en la presente invención. No existe ninguna limitación especial en los métodos de lavado, pero se prefieren decantación, destilación, etc. No existe ninguna limitación especial en la cantidad del disolvente inerte, el tiempo de lavado o las veces de lavado. En general, basándose en 1 mol de un compuesto de magnesio, se usan 1-1000 mol, preferiblemente 10-500 mol de un disolvente para el lavado durante 1-20 h, preferiblemente 6-10 h. Además, teniendo en cuenta la homogeneidad y la eficacia de lavado, se prefiere agitar la disolución durante la operación de lavado. Debe observarse que el componente de catalizador sólido obtenido puede guardarse en un estado seco o en un disolvente inerte.

La presente invención también proporciona un catalizador para la polimerización de olefinas, comprendiendo dicho catalizador un producto de reacción de los siguientes componentes:

- a. el componente de catalizador sólido anterior;
- b. un compuesto de organo-aluminio con una fórmula de  $AlR_nX_{3-n}$ , en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$ , X es un átomo de halógeno,  $0 < n \leq 3$ , y n es un número entero; y
- c. opcionalmente, un compuesto de organo-silicio con una fórmula de  $R_1R_2Si(OR')_2$ , en la que  $R_1$  y  $R_2$ , iguales o diferentes entre sí, pueden ser grupos alquilo  $C_1-C_{20}$ , grupos cicloalquilo  $C_3-C_{20}$  o grupos arilo  $C_3-C_{20}$ , y R' es un grupo alquilo  $C_1-C_4$ .

En el catalizador anterior, la razón de componente b con respecto a componente a es de 5-5000 basándose en la razón molar de aluminio con respecto a titanio, y la razón de componente b con respecto a componente c es de 5-30 basándose en la razón molar de aluminio con respecto a silicio. Preferiblemente, la razón de componente b con respecto a componente a es de 20-500 basándose en la razón molar de aluminio con respecto a titanio.

En el catalizador anterior, los ejemplos específicos de dicho compuesto de organo-silicio comprenden pero no se limitan a, tri-metilaluminio, tri-etilaluminio, tri-iso-butilaluminio, tri-octilaluminio y haluros de alquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-iso-butilaluminio y dicloruro de etilaluminio, en los que se prefiere tri-etilaluminio o tri-iso-butilaluminio.

En el catalizador anterior, los ejemplos específicos de dicho compuesto de organo-silicio comprenden pero no se limitan a tri-metilmtoxosilano, tri-metiletoxosilano, tri-metilfenoxosilano, di-metildi-metoxosilano, di-metildi-etoxosilano, metilciclohexildi-etoxosilano, metilciclohexildi-metoxosilano, di-fenildi-metoxosilano, di-fenildi-etoxosilano, feniltri-etoxosilano, feniltri-metoxosilano, viniltri-metoxosilano, etcétera.

La presente invención también proporciona un procedimiento para la polimerización de olefinas, y dicha olefina se polimeriza en presencia del componente de catalizador sólido anterior o el catalizador anterior. Dicha olefina es preferiblemente propileno.

El catalizador sólido proporcionado por la presente invención se usa para preparar un catalizador. Cuando se usa el catalizador obtenido para la polimerización de olefinas, particularmente para la polimerización de propileno, tiene buena actividad de polimerización. Mientras tanto, el polímero obtenido tiene las ventajas de amplia distribución de peso molecular, buena forma de partícula, distribución de partícula uniforme y bajo contenido de polvos finos. Como el polímero preparado mediante el catalizador proporcionado por la presente invención tiene buena procesabilidad, el catalizador es particularmente adecuado para el producto que tiene el requisito de alta procesabilidad para polímeros.

### Realización

La presente invención se describirá a continuación pero no estará limitada por los siguientes ejemplos.

Proceso de evaluación para poliolefinas:

(1) se mide el contenido en titanio en el catalizador mediante un espectrofotómetro 721;

(2) se mide la isotacticidad (II) de un polímero mediante el método de extracción con n-heptano en ebullición;

(3) se mide el índice de fusión (MI) de un polímero según la norma GB/T3682-2000;

(4) se miden el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula de dialcoximagnesio y catalizadores mediante métodos de difracción láser con el instrumento Malvern Mastersizer™ 2000 usando n-hexano como dispersante;

(5) se mide la densidad aparente mediante el método de peso sólido perdido por volumen unitario.

### La preparación de compuestos

1. La preparación de éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico

Se prepara según el método dado a conocer en el ejemplo 1 del documento PCT/CN2010/000202. Las cantidades de los reactantes y el disolvente son 10 veces las cantidades de los del ejemplo 1 del documento PCT/CN2010/000202, y se cambian la separación y purificación del producto en bruto de éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico de una columna cromatográfica con gel de sílice a destilación a presión reducida, y se recogen las fracciones a 124-127°C a 110-120 Pa. El resultado del análisis con infrarrojos del producto es el mismo que el del éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico en el ejemplo 1 del documento PCT/CN2010/000202, denominado a continuación en el presente documento JS-1.

IR (cm<sup>-1</sup>): 2979, 2881, 2246, 1733, 1469, 1394, 1371, 1299,6, 1141.

2. La preparación de 2-iso-propil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano

Se prepara según el método dado a conocer en el documento ZL91108297.2, y se denomina éter-1.

### El componente de catalizador y el catalizador

#### Ejemplo 1

(1) La preparación del componente de catalizador

Se seleccionan 10 g de dietoximagnesio (d<sub>0,5</sub> es de 26,4 μm y el valor de Span es de 0,85), 50 ml de tolueno y 3,0 ml del éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico preparado anteriormente (que se denomina JS-1 en la

5 tabla 1) para preparar una suspensión. En un reactor de 300 ml en el que se sustituye el gas repetidamente por nitrógeno de alta pureza, se añaden 10 ml de tolueno y 90 ml de tetracloruro de titanio. Tras aumentar la temperatura de la mezcla de tolueno y tetracloruro de titanio hasta 80°C, se añade la suspensión preparada a dicho reactor. Tras mantenerse la temperatura de la mezcla en el reactor durante 1 h, se aumenta la temperatura hasta 110°C, y se filtra el líquido en el reactor a presión tras mantenerse la temperatura a 110°C durante 2 h. Se añade una mezcla de 120 ml de tolueno y 30 ml de tetracloruro de titanio, y se agita durante 1 h a 110°C. Se repite tal tratamiento 3 veces, y se separa el líquido. Se lava el sólido obtenido mediante 150 ml de hexano 4 veces. Se separa el líquido, y puede obtenerse un componente de catalizador sólido tras secarse. En la tabla 1, se muestran los datos del componente de catalizador sólido.

## 10 (2) Polimerización de olefinas

Se usa propileno como olefina y se polimeriza según las siguientes etapas.

15 En un autoclave de acero de 5 l equipado con un agitador, en el que se sustituye el gas por nitrógeno, se introducen 5 ml de disolución de trietilaluminio en hexano (la concentración de trietilaluminio es de 0,5 mmol/ml), 1 ml de disolución de ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMMS) en hexano (la concentración de CHMMS es de 0,10 mmol/ml), 10 ml de hexano anhidro y 10 mg del componente de catalizador sólido bajo nitrógeno. Tras cerrarse el autoclave, se introducen 1 l de hidrógeno (estado estándar) y 2,0 l de propileno líquido, y se aumenta la temperatura en el mismo hasta 70°C en un plazo de 10 min con agitación. Tras llevarse a cabo la reacción de polimerización durante 20 2 h a 70°C, se detiene la agitación, se retira el monómero de propileno sin polimerizar, y se recoge el polímero. En la tabla 1, se muestran los datos.

### 25 Ejemplo 2

Las etapas son similares a las del ejemplo 1, excepto porque la cantidad de adición de éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico denominado JS-1 es de 4,5 ml. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

### 30 Ejemplo 3

Las etapas son similares a las del ejemplo 1, excepto porque el éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico denominado JS-1 tiene una cantidad de adición de 2,0 ml. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

### 35 Ejemplo 4

Las etapas son similares a las del ejemplo 1, excepto porque se introducen 4,5 l de hidrógeno (estado estándar) durante el procedimiento de polimerización de olefinas. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

### 40 Ejemplo 5

Las etapas son similares a las del ejemplo 2, excepto porque se introducen 4,5 l de hidrógeno (estado estándar) durante el procedimiento de polimerización de olefinas. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

### 45 Ejemplo 6

Las etapas son similares a las del ejemplo 3, excepto porque se introducen 4,5 l de hidrógeno (estado estándar) durante el procedimiento de polimerización de olefinas. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

### 50 Ejemplo 7

Las etapas son similares a las del ejemplo 4, excepto porque se añaden 1,25 ml de éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico (JS-1) y 1,25 ml de 2-iso-propil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano (éter-1) para preparar una suspensión. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

### 55 Ejemplo 8

60 Las etapas son similares a las del ejemplo 7, excepto porque el éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico (JS-1) tiene una cantidad de 1,9 ml, y el 2-iso-propil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano (éter-1) tiene una cantidad de 0,6 ml. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

### Ejemplo 9

65 Las etapas son similares a las del ejemplo 7, excepto porque el éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico (JS-1) tiene una cantidad de 0,6 ml, y el 2-iso-propil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano (éter-1) tiene una cantidad de 1,9 ml. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

Ejemplo 10

5 Las etapas son similares a las del ejemplo 4, excepto porque se añaden 0,6 ml de éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico (JS-1) y 1,9 ml de ftalato de di-n-butilo (DNBP) para preparar una suspensión. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

Ejemplo 11

10 Las etapas son similares a las del ejemplo 4, excepto porque se añaden 0,6 ml de éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico (JS-1), 1,9 ml de ftalato de di-n-butilo (DNBP) y 0,6 ml de 2-iso-propil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano (éter-1) para preparar una suspensión. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

Ejemplo 12

15 Las etapas son similares a las del ejemplo 11, excepto porque se añaden 0,9 ml de éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico (JS-1) y 0,3 ml de 2-iso-propil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano (éter-1) para preparar una suspensión. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

20 Ejemplo 13

Las etapas son similares a las del ejemplo 11, excepto porque se añaden 0,3 ml de éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico (JS-1) y 0,9 ml de 2-iso-propil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano (éter-1) para preparar una suspensión. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

25

Ejemplo comparativo 1

(1) La preparación del componente de catalizador

30 Se usan 10 g de dietoximagnesio que tiene el mismo tamaño que el del ejemplo 4, 50 ml de tolueno y 2,5 ml de ftalato de di-n-butilo para preparar una suspensión. En un reactor de 300 ml en el que se sustituye el gas de manera repetida por nitrógeno de alta pureza, se añaden 10 ml de tolueno y 90 ml de tetracloruro de titanio. Tras aumentarse la temperatura en el reactor hasta 80°C, se añade la suspensión preparada a dicho reactor. Tras mantenerse la temperatura durante 1 h, se aumenta la temperatura hasta 115°C, y se filtra el líquido a presión tras mantenerse dicha temperatura durante 2 h. Se añade una mezcla de 120 ml de tolueno y 30 ml de tetracloruro de titanio, y se agita durante 1 h a 110°C. Se repite tal tratamiento 3 veces, y se separa el líquido. Se lava el sólido obtenido mediante 150 ml de hexano 4 veces. Se separa el líquido, y puede obtenerse un componente de catalizador sólido tras secarse. En la tabla 1, se muestran los datos.

35

40 (2) Polimerización de olefinas

Las etapas son similares a las del ejemplo 4. En la tabla 1, se muestran los datos específicos.

45 Puede observarse a partir de la tabla 1 que, el catalizador obtenido en la presente invención tiene buena actividad, y que el polímero obtenido tiene amplia distribución de peso molecular, buena estereoespecificidad, bajo contenido de polvos finos, y buena procesabilidad debido a la amplia distribución de peso molecular.

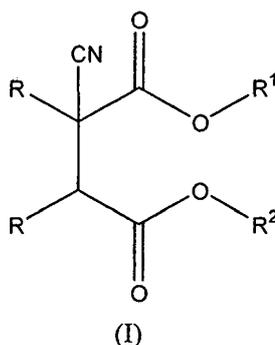
Tabla 1

Artículo Núm.	Donador de electrones internos		Componente de catalizador				Evaluación de la polimerización de propileno						
	Tipo	Cantidad de adición de ml	Ti (%)	Distribución del tamaño de partícula				Actividad (kg/g de cat.)	MWD	BD (g/cm <sup>3</sup> )	MI (g/10 min)	II (%)	Contenido de polvos finos del polímero < 0,18 μm (%)
				d(0,1) μm	d(0,5) μm	d(0,9) μm	Span						
Ejemplo 1	JS-1	3,0	3,16	16,6	24,4	37,5	0,86	35,1	12,3	0,43	0,33	98,2	0,3
Ejemplo 2	JS-1	4,5	3,26	15,2	22,3	36,9	0,97	36,0	12,9	0,43	0,28	98,7	0,5
Ejemplo 3	JS-1	2,0	2,93	16,9	25,1	38,2	0,85	34,8	11,7	0,43	0,52	98,0	0,2
Ejemplo 4	JS-1	3,0	3,16	16,6	24,4	37,5	0,86	29,6	12,1	0,43	6,15	97,3	0,3
Ejemplo 5	JS-1	4,5	3,26	15,2	22,3	36,9	0,97	30,8	12,5	0,43	5,50	97,6	0,5
Ejemplo 6	JS-1	2,0	2,93	16,9	25,1	38,2	0,85	28,9	11,2	0,43	9,12	96,2	0,2
Ejemplo 7	JS-1 Éter 1	1,25 1,25	3,38	16,2	24,4	37,2	0,86	49,0	7,5	0,46	29,1	96,3	0,3
Ejemplo 8	JS-1 Éter 1	1,9 0,6	3,15	17,0	25,2	39,1	0,88	45,1	8,3	0,45	26,5	96,0	0,4
Ejemplo 9	JS-1 Éter 1	0,6 1,9	3,53	16,7	24,8	38,3	0,87	52,2	6,8	0,46	35,2	95,8	0,3

Ejemplo 10	DBNP JS-1	1,9 0,6	3,34	14,9	25,2	39,4	0,97	62,4	8,2	0,43	24,51	92,9	0,6
Ejemplo 11	DBNP JS-1 Éter 1	1,9 0,6 0,6	3,51	13,6	23,6	34,8	0,90	61,5	8,0	0,43	22,6	95,5	0,4
Ejemplo 12	DBNP JS-1 Éter 1	1,9 0,9 0,3	3,15	17,0	25,2	39,1	0,88	59,1	8,5	0,43	20,7	96,3	0,5
Ejemplo 13	DBNP JS-1 Éter 1	1,9 0,3 0,9	3,53	16,7	24,8	38,3	0,87	63,6	7,6	0,44	25,8	95,2	0,5
Ejemplo comparativo 1	DBNP	2,5	2,52	16,5	25,2	38,6	0,88	53,5	5,7	0,43	21,25	96,2	0,5

## REIVINDICACIONES

1. Componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, comprendiendo dicho componente de catalizador un producto de reacción de un soporte de dialcoximagnesio esférico, un compuesto de titanio y un donador de electrones internos en un disolvente inerte, comprendiendo dicho compuesto donador de electrones internos un diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico tal como se muestra en la fórmula I:



- en la que, los radicales  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo  $C_1-C_4$  lineales o ramificados, R se elige de grupos iso-alquilo, sec-alquilo y cicloalquilo  $C_3-C_6$ .
2. Componente de catalizador sólido según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto donador de electrones internos comprende 2-isopropil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano y/o un compuesto de éster carboxílico.
3. Componente de catalizador sólido según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico se selecciona de éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico, éster di-n-propílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico, éster di-iso-propílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico, éster di-n-butílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico y éster di-iso-butílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico; preferiblemente, dicho diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico es éster dietílico del ácido 2,3-di-iso-propil-2-cianosuccínico.
4. Componente de catalizador sólido según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho compuesto de titanio tiene una fórmula de  $Ti(OR)_{4-n}X_n$ , en la que R, que pueden ser iguales o diferentes entre sí, pueden ser grupos hidrocarbilo alifáticos  $C_1-C_{14}$  o grupos hidrocarbilo aromáticos, X es un átomo de halógeno, y N es un número entero de 0-4.
5. Componente de catalizador sólido según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho compuesto de titanio es tetracloruro de titanio, y dicho disolvente inerte es tolueno.
6. Componente de catalizador sólido según la reivindicación 1 ó 2, en el que basándose en 1 mol de magnesio en dicho dialcoximagnesio esférico, la cantidad de dicho diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico es de 0,005-10 mol, la cantidad de dicho compuesto de titanio es de 0,5-100 mol y la cantidad de dicho disolvente inerte es de 0,5-100 mol; preferiblemente, dicho diéster de ácido 2,3-di-(alquil no lineal)-2-cianosuccínico tiene una cantidad de 0,01-1 mol, dicho compuesto de titanio tiene una cantidad de 1-50 mol y dicho disolvente inerte tiene una cantidad de 1-50 mol.
7. Componente de catalizador sólido según la reivindicación 2, en el que basándose en 1 mol de magnesio en dicho dialcoximagnesio esférico, 2-isopropil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano tiene una cantidad de 0,005-10 mol; preferiblemente, 2-isopropil-2-(3-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano tiene una cantidad de 0,01-1 mol.
8. Componente de catalizador sólido según la reivindicación 2, en el que dicho compuesto de ácido carboxílico se selecciona de ésteres alquílicos monocarboxílicos alifáticos o aromáticos, ésteres alquílicos policarboxílicos alifáticos o aromáticos, éteres alifáticos, éteres alifáticos cíclicos y/o cetonas alifáticas.
9. Componente de catalizador sólido según la reivindicación 8, en el que dicho compuesto de ácido carboxílico se selecciona de ésteres alquílicos carboxílicos alifáticos saturados  $C_1-C_4$ , ésteres alquílicos carboxílicos aromáticos  $C_7-C_8$ , éteres alifáticos  $C_2-C_6$ , éteres cíclicos  $C_3-C_4$  y cetonas alifáticas saturadas  $C_3-C_6$ .
10. Componente de catalizador sólido según la reivindicación 9, en el que dicho compuesto de ácido carboxílico

se selecciona de ftalato de di-n-butilo, ftalato de di-iso-butilo y éster 1,3-diamilbenceno-dicarboxílico.

- 5
11. Componente de catalizador sólido según la reivindicación 2, en el que basándose en 1 mol de magnesio en dicho dialcoximagnesio esférico, dicho compuesto de éster carboxílico tiene una cantidad de 0,005-10 mol.
12. Componente de catalizador sólido según la reivindicación 11, en el que basándose en 1 mol de magnesio en dicho dialcoximagnesio esférico, dicho compuesto de éster carboxílico tiene una cantidad de 0,01-1 mol.
- 10
13. Catalizador para la polimerización de olefinas, comprendiendo dicho catalizador un producto de reacción de los siguientes componentes:
- a. dicho componente de catalizador sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12;
- 15
- b. un compuesto de organo-aluminio con una fórmula de  $AlR_nX_{3-n}$ , en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$ , X es un átomo de halógeno,  $0 < n \leq 3$ , y n es un número entero; y
- 20
- c. opcionalmente, un compuesto de organo-silicio con una fórmula de  $R_1R_2Si(OR')_2$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$ , que son iguales o diferentes entre sí, pueden ser grupos alquilo  $C_1-C_{20}$ , grupos cicloalquilo  $C_3-C_{20}$  o grupos arilo  $C_3-C_{20}$ , y R' es un grupo alquilo  $C_1-C_4$ .
14. Catalizador según la reivindicación 13, en el que la razón de componente b con respecto a componente a es de 5-5000 basándose en la razón molar de aluminio con respecto a titanio, y la razón de componente b con respecto a componente c es de 5-30 basándose en la razón molar de aluminio con respecto a silicio.
- 25
15. Procedimiento para la polimerización de olefinas, polimerizándose dicha olefina en presencia de dicho componente de catalizador sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 o dicho catalizador según la reivindicación 13 ó 14.