

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 297**

51 Int. Cl.:

C08F 4/643 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2011 E 11771486 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2015 EP 2562189**

54 Título: **Componente catalítico para la reacción de polimerización de olefinas y catalizador que comprende el mismo**

30 Prioridad:

22.04.2010 CN 201010152784

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

22.09.2015

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:

**GAO, MINGZHI;
LI, CHANGXIU;
LIU, HAITAO;
ZHANG, XIAOFAN;
CHEN, JIANHUA;
MA, JING;
CAI, XIAOXIA;
LI, XIANZHONG y
MA, JIXING**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 546 297 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 catalítico para la reacción de polimerización de olefinas y catalizador que comprende el mismo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un componente catalítico sólido que comprende un compuesto de diéster de diol con una estructura especial y a su preparación. La presente invención también se refiere a un catalizador que comprende dicho componente catalítico sólido y su uso en la polimerización de olefinas, en particular en la polimerización de propileno.

Antecedentes de la invención

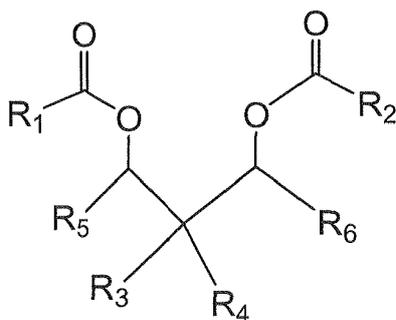
Es bien sabido que el componente catalítico de Ti sólido que comprende magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones como ingredientes básicos se puede usar en la polimerización de olefinas, y en particular se puede usar en la polimerización de alfa-olefinas que tienen tres o más átomos de carbono para la obtención de polímeros con una mayor estereorregularidad con un mayor rendimiento. El compuesto donador de electrones es uno de los ingredientes esenciales del componente catalítico. Con el desarrollo del compuesto donador de electrones interno hay un desarrollo constante de nuevos catalizadores para poliolefinas. Hasta la fecha, se han desvelado una gran cantidad de compuestos donadores de electrones, por ejemplo, ácido policarboxílico, éster monocarboxílico o éster policarboxílico, anhídrido, cetona, monoéter o poliéter, alcohol, amina y sus derivados.

Un tipo de compuesto de diéster de 1,3-diol se desvela en el documento CN 1453298 A y CN 1580034 A. Se puede obtener un catalizador con unas propiedades integrales excelentes mediante el uso de dicho compuesto de diéster de 1,3-diol como donador de electrones en el catalizador para la polimerización de olefinas. Cuando el catalizador se usa para la polimerización de propileno, se puede obtener una mayor actividad de polimerización y una mayor estereoespecificidad, y la distribución de pesos moleculares del polímero obtenido también es amplia. No obstante, la actividad y estereoespecificidad del catalizador no son satisfactorias. Y en particular en la producción de polímeros con un alto índice de fusión, el índice isotáctico de los polímeros obtenidos no es suficientemente alto, y así es necesaria una mejora adicional.

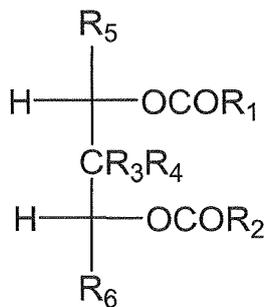
En cuanto al compuesto de diéster de 1,3-diol desvelado, cuando los cuatro grupos conectados a un átomo de carbono son diferentes entre sí, se dan dos tipos de conexión espacial para los cuatro grupos conectados al átomo de carbono. Los dos tipos de conexiones son imágenes especulares entre sí, como la mano izquierda y la mano derecha, y no se pueden superponer completamente la una sobre la otra. Este tipo de compuesto se conoce como "compuesto quiral". El inventor ha comprobado de forma sorprendente que, si se usan compuestos de diéster de diol como los mostrados en la Fórmula (I) con varios isómeros conformacionales como donador de electrones interno para preparar el catalizador, la actividad y estereoespecificidad del catalizador solo serán satisfactorias cuando el catalizador contenga una cierta cantidad de isómero con la fórmula de proyección de Fischer que se muestra en la Fórmula (II). Y en particular en la producción de polímeros con un alto índice de fusión, el índice isotáctico de los polímeros obtenidos se incrementa sustancialmente.

Sumario de la invención

Un objeto de la invención es proporcionar un componente catalítico para la polimerización de olefinas, que comprende magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones, en el que el donador de electrones se selecciona entre al menos uno de los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I), y en dichos compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I), el contenido del compuesto de diéster de diol con la fórmula de proyección de Fischer que se muestra en la Fórmula (II) es superior o igual al 35 % en peso:



(I)



(II)

tanto en la Fórmula (I) como en la Fórmula (II):

R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí, pueden ser un grupo cicloalquilo (C_3-C_{20}), arilo (C_6-C_{20}) o alcarilo o aralquilo (C_7-C_{20}), y el átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono en dicho grupo cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo puede estar opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno, pero R_1 y R_2 no pueden ser

5 simultáneamente cicloalquilo (C_3-C_{20});

R_3 y R_4 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí, pueden ser un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadena lineal, alquilo (C_3-C_{10}) de cadena ramificada, cicloalquilo (C_3-C_{10}), arilo (C_6-C_{10}) o alcarilo o aralquilo (C_7-C_{10}), y R_3 y R_4 pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar un anillo; y

10 R_5 y R_6 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí, pueden ser un átomo de halógeno, un grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadena lineal, alquilo (C_3-C_{10}) de cadena ramificada, cicloalquilo (C_3-C_{10}), arilo (C_6-C_{10}) o alcarilo o aralquilo (C_7-C_{10}), y el átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono en dicho cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo puede estar opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno.

15 En cuanto a la síntesis de los compuestos que tienen un átomo de carbono quiral, en particular más de dos átomos de carbono quirales, a menos que se use un método especial, los compuestos sintetizados en general son una mezcla de varios isómeros conformacionales, que comprenden isómeros levógiros, isómeros dextrógiros, compuestos simétricos y mesómeros, en la que la mezcla del isómero levógiro e isómero dextrógiro en la misma cantidad es un racemato. Debido a los diferentes procesos o condiciones de síntesis, el contenido de los isómeros conformacionales obtenidos es diferente. La capacidad de unión de la reacción entre diferentes isómeros

20 conformacionales y el compuesto de magnesio y/o compuesto de titanio es diferente. Así, en la preparación del catalizador, incluso en caso de que se use un único tipo de compuesto de diéster de diol y su cantidad sea idéntica, las propiedades del catalizador final serán muy diferentes entre sí debido al diferente contenido de cada isómero conformacional.

25 En la presente invención, la fórmula de proyección de Fischer y su nomenclatura se determinan de acuerdo con las reglas expuestas en las páginas 40-44 de "*System Organic Chemistry*" de YANG Fengke, LI Ming y LI Fengqi. Los principios son los siguientes: una cruz representa la estructura del esqueleto tridimensional de la molécula, en la que el centro de la cruz es el átomo de carbono quiral, los enlaces verticales se extienden hacia la parte posterior del plano de la hoja, y los enlaces transversales se extienden hacia la parte anterior del plano de la hoja; la fórmula de proyección de Fischer no puede girar libremente, y la configuración se modificará si la fórmula de proyección de Fischer gira 90° , pero permanece inalterada si gira 180° ; y dos grupos cualquiera del átomo quiral no se pueden intercambiar libremente entre sí, y su configuración se modificará si se intercambian una vez, pero permanecerá inalterada si se intercambian dos veces.

30

35 La capacidad de unión entre diferentes isómeros conformacionales de un único compuesto y un compuesto de magnesio o un compuesto de titanio es diferente, y la distancia entre los átomos de diferentes isómeros conformacionales a unir con magnesio o titanio es diferente. Sorprendentemente se ha comprobado que cuando se usa el compuesto de diéster de diol que se muestra en la Fórmula (I) como donador de electrones para preparar un componente catalítico para la polimerización de olefinas, la capacidad de unión entre el diéster de diol con la fórmula de eyección de Fischer que se muestra en la Fórmula (II) y el compuesto de magnesio y/o el compuesto de titanio y la distancia entre los átomos de dicho diéster de diol a unir con magnesio o titanio son las más adecuadas, y las propiedades integrales del catalizador obtenido también son las mejores. Por tanto, cuanto mayor es el contenido del compuesto de diéster de diol con la fórmula de proyección de Fischer que se muestra en la Fórmula (II), mejores son las propiedades integrales del catalizador, y mayores son la actividad y estereoespecificidad del catalizador. Por otra parte, el índice isotáctico de los polímeros obtenidos es mayor, en especial en la producción de polímeros con un alto índice de fusión, de manera que las propiedades mecánicas, en particular la resistencia, etc., del polímero obtenido se incrementarán adicionalmente. El catalizador es adecuado para producir los polímeros que se requiere que tengan una resistencia aún mayor. En la presente invención, se usan diferentes métodos sintéticos para sintetizar el isómero levógiro, el isómero dextrógiro y el mesómero (a continuación, meso se refiere a mesómero, es decir, $R_1 = R_2$ y $R_5 = R_6$ en la Fórmula (II) de la proyección de Fischer) y dicho compuesto se añade en diferentes proporciones en la preparación del catalizador, de manera que el contenido del compuesto con la Fórmula (II) de la proyección de Fischer pueda satisfacer los requisitos experimentales. Si el diéster de diol que se muestra en la Fórmula (I) se usa como donador de electrones para preparar dicho componente catalítico para la polimerización de olefinas, solo cuando el contenido del compuesto de diéster de diol con la fórmula de proyección de Fischer que se muestra en la Fórmula (II) sea superior o igual al 35 % en peso, la actividad y capacidad estereotáctica del catalizador podrán ser superiores, y en particular en la producción de polímeros con un alto índice de fusión, se podría mejorar significativamente el índice isotáctico indicado por ebullición de compuestos insolubles extraídos en n-heptano, y así el catalizador se puede usar para producir polímeros con un alto índice de fusión, un alto índice isotáctico y una alta resistencia. Para mejorar adicionalmente la actividad y capacidad estereotáctica del catalizador, en la presente invención el contenido del compuesto de diéster de diol con la fórmula de proyección de Fischer que se muestra en la Fórmula (II) preferentemente es superior o igual al 51 % en peso, más preferentemente superior o igual al 60 % en peso, e incluso más preferentemente superior o igual al 80 % en peso.

40

45

50

55

60

65 En las Fórmulas I y II: los grupos R_1 y R_2 preferentemente se seleccionan entre un grupo fenilo, fenilo halogenado, alquilfenilo, alquilfenilo halogenado, indenilo, bencilo y fenetilo; los grupos R_3 y R_4 preferentemente se seleccionan entre un grupo hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo; los grupos R_5 y R_6

preferentemente se seleccionan entre un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo.

Más preferentemente, al menos uno de los grupos R_1 y R_2 se selecciona entre un grupo fenilo, fenilo halogenado, alquilfenilo (C_1-C_5), y alquilfenilo halogenado (C_1-C_5).

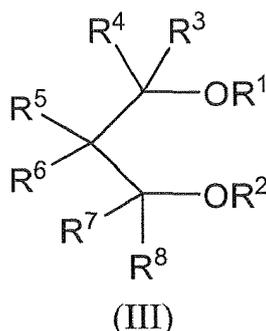
5 Aún más preferentemente, el grupo R_1 es idéntico al grupo R_2 .

10 Para dicho diéster de diol de acuerdo con la presente invención, algunos ejemplos específicos de los compuestos de diéster de diol con la fórmula de proyección de Fischer que se muestra en la Fórmula (II) se pueden seleccionar, pero no están limitados a, los siguientes:

dibenzoato de meso-2,4-pentanodiol,
 dibenzoato de meso-3-metil-2,4-pentanodiol,
 15 dibenzoato de meso-3-etil-2,4-pentanodiol,
 dibenzoato de meso-3-propil-2,4-pentanodiol,
 dibenzoato de meso-3-butil-2,4-pentanodiol,
 dibenzoato de meso-3,3-dimetil-2,4-pentanodiol,
 di(p-metilbenzoato) de meso-2,4-pentanodiol,
 20 dibenzoato de meso-3-cloro-2,4-pentanodiol,
 dibenzoato de meso-3-bromo-2,4-pentanodiol,
 di(m-metilbenzoato) de meso-2,4-pentanodiol,
 di(o-metilbenzoato) de meso-2,4-pentanodiol,
 di(p-etilbenzoato) de meso-2,4-pentanodiol,
 25 di(p-butilbenzoato) de meso-2,4-pentanodiol,
 di(p-clorobenzoato) de meso-2,4-pentanodiol,
 dibenzoato de meso-3,5-heptanodiol,
 dibenzoato de meso-4-metil-3,5-heptanodiol,
 dibenzoato de meso-4-dimetil-3,5-heptanodiol,
 30 dibenzoato de meso-4-etil-3,5-heptanodiol,
 dibenzoato de meso-4-propil-3,5-heptanodiol,
 dibenzoato de meso-4-butil-3,5-heptanodiol,
 dibenzoato de meso-4-cloro-3,5-heptanodiol,
 dibenzoato de meso-4-bromo-3,5-heptanodiol,
 35 di(p-metilbenzoato) de meso-3,5-heptanodiol,
 di(o-metilbenzoato) de meso-3,5-heptanodiol,
 di(m-metilbenzoato) de meso-3,5-heptanodiol,
 di(p-etilbenzoato) de meso-3,5-heptanodiol,
 di(p-butilbenzoato) de meso-3,5-heptanodiol,
 di(p-clorobenzoato) de meso-3,5-heptanodiol
 40 benzoxi cinamato de (2S,4R)-2,4-pentanodiol,
 benzoxi cinamato de (2S,4R)-3-metil-2,4-pentanodiol,
 benzoxi cinamato de (2S,4R)-3-etil-2,4-pentanodiol,
 benzoxi cinamato de (2S,4R)-3-propil-2,4-pentanodiol,
 benzoxi cinamato de (2S,4R)-3-butil-2,4-pentanodiol,
 45 benzoxi cinamato de (2S,4R)-3,3-dimetil-2,4-pentanodiol,
 dibenzoato de (2S,4R)-3-cloro-2,4-pentanodiol,
 benzoxi cinamato de (3S,5R)-3,5-heptanodiol,
 benzoxi cinamato de (3S,5R)-4-metil-3,5-heptanodiol,
 benzoxi cinamato de (3S,5R)-4,4-dimetil-3,5-heptanodiol,
 50 benzoxi cinamato de (3S,5R)-4-etil-3,5-heptanodiol,
 benzoxi cinamato de (3S,5R)-4-propil-3,5-heptanodiol,
 benzoxi cinamato de (3S,5R)-4-butil-3,5-heptanodiol,
 benzoxi cinamato de (3S,5R)-4-cloro-3,5-heptanodiol,
 dibenzoato de (2S,4R)-6-metil-2,4-heptanodiol,
 55 (p-butilbenzoato) de (2S,4R)-6-metil-2,4-heptanodiol,
 benzoxi cinamato de (2R,4S)-2,4-pentanodiol,
 benzoxi cinamato de (2R,4S)-3-metil-2,4-pentanodiol,
 benzoxi cinamato de (2R,4S)-3-etil-2,4-pentanodiol,
 benzoxi cinamato de (2R,4S)-3-propil-2,4-pentanodiol,
 60 benzoxi cinamato de (2R,4S)-3-butil-2,4-pentanodiol,
 benzoxi cinamato de (2R,4S)-3,3-dimetil-2,4-pentanodiol,
 dibenzoato de (2R,4S)-3-cloro-2,4-pentanodiol,
 benzoxi cinamato de (3R,5S)-3,5-heptanodiol,
 benzoxi cinamato de (3R,5S)-4-metil-3,5-heptanodiol,
 65 benzoxi cinamato de (3R,5S)-4,4-dimetil-3,5-heptanodiol,
 benzoxi cinamato de (3R,5S)-4-etil-3,5-heptanodiol,

- benzoxi cinamato de (3R,5S)-4-propil-3,5-heptanodiol,
 benzoxi cinamato de (3R,5S)-4-butil-3,5-heptanodiol,
 benzoxi cinamato de (3R,5S)-4-cloro-3,5-heptanodiol,
 dibenzoato de (2R,4S)-6-metil-2,4-heptanodiol,
 5 di(p-benzoato de butilo) de (2R,4S)-6-metil-2,4-heptanodiol, etc.

En el componente catalítico usado para la polimerización de olefinas de acuerdo con la presente invención, dicho compuesto de diéster de diol donador de electrones está marcado como "a", y el componente catalítico además incluye el donador de electrones "b", en el que "b" es un compuesto de diéster de ftalato o un compuesto de diéster
 10 que se muestra en la Fórmula (III), y la relación molar de "a" a "b" es de 1:0,01 a 1:100, más preferentemente de 1:0,02 a 1:5,



15 en la Fórmula (III), R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí, se pueden seleccionar entre un grupo alquilo (C_1 - C_{20}) de cadena lineal o ramificada y un grupo cicloalquilo (C_3 - C_{20}); R^3 - R^8 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí, se pueden seleccionar entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo (C_1 - C_{20}) de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo (C_3 - C_{20}), arilo (C_6 - C_{20}) y aralquilo (C_7 - C_{20}), y los grupos R^3 - R^8 pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar un anillo.

20 Debido a que el componente catalítico contiene una cierta cantidad de compuesto de diéster de diol con la fórmula de proyección de Fischer que se muestra en la Fórmula (II), la actividad catalítica y la isotacticidad del polímero se han mejorado de forma significativa.

25 De acuerdo con la presente invención, dicho componente catalítico usado para la polimerización de olefinas preferentemente se obtiene mediante la reacción de un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio con dicho compuesto de diéster de diol como se ha definido anteriormente. La fórmula del compuesto de titanio es $TiX_n(OR)_{4-n}$, en la que R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es halógeno, y n es un valor que satisface $0 \leq n \leq 4$. Por ejemplo, puede ser tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio,
 30 tetrabutoxi titanio, tetraetoxi titanio, cloruro de trietoxi titanio, dicloruro de dietoxi titanio y tricloruro de etoxi titanio.

Los compuestos de magnesio se pueden seleccionar entre un dihaluro de magnesio, alcoximagnesio, alquilmagnesio, hidrato o aducto de alcohol de un dihaluro de magnesio, y uno de los derivados formados mediante la sustitución de un átomo de halógeno de la fórmula molecular del dihaluro de magnesio con un grupo alcoxilo o haloalcoxilo, o sus mezclas. Los compuestos de magnesio preferidos son un dihaluro de magnesio, un aducto de alcohol de un dihaluro de magnesio, y un alcoximagnesio.

En particular cabe señalar que el compuesto de magnesio preferentemente se disuelve en un sistema disolvente que contiene un compuesto epoxi orgánico y un compuesto de fósforo orgánico, en el que el compuesto epoxi orgánico comprende olefinas alifáticas, dienos, olefinas alifáticas halogenadas, óxidos de dienos, éteres de glicidilo y éteres internos, todos los cuales tienen de 2 a 8 átomos de carbono. Algunos compuestos específicos son los siguientes: óxido de etileno, óxido de propileno, epoxi butano, óxido de butadieno, dióxido de butadieno, epiclorhidrina, metil glicidil éter, diglicidil éter, tetrahidrofurano; en el que el compuesto de fósforo orgánico comprende un éster de hidrocarbilo o un éster de halohidrocarbilo del ácido ortofosfórico o del ácido fosforoso, en particular, tal como
 40 ortofosfato de trimetilo, ortofosfato de trietilo, ortofosfato de tributilo, ortofosfato de trifenilo, trimetil fosfito, trietil fosfito, tributil fosfito, y trifenilmetil fosfito.

Los compuestos de magnesio también se pueden disolver en un sistema disolvente que contiene compuestos alcohólicos orgánicos, que son alcoholes monohidroxílicos con 2 a 8 átomos de carbono.

50 Se pueden seleccionar diferentes métodos para preparar el componente catalítico de acuerdo con la presente invención. A continuación se enumeran diversos métodos de preparación, pero no debe restringir en modo alguno el método de preparación para el componente catalítico sólido de acuerdo con la invención.

Método 1: preparación del componente catalítico de acuerdo con el documento CN1506384

5 En primer lugar, un compuesto de magnesio y un compuesto alcohólico orgánico con una relación molar de 2 a 5 se mezclan con un disolvente inerte; la temperatura se incrementa de 120 a 150 °C, y a continuación se añaden anhídrido ftálico y un compuesto orgánico de silicio con una relación molar de magnesio/anhídrido de 5 a 10 y una relación molar de magnesio/silicio de 20 a 50; después de reaccionar durante 1 a 5 horas, se obtiene un aducto de alcohol.

10 A continuación, el aducto de alcohol enfriado a temperatura ambiente se añade a una solución del compuesto de titanio que se ha enfriado previamente a una temperatura de -15 a -40 °C con una relación molar de titanio/magnesio de 20 a 50. La temperatura se incrementa de 90 a 110 °C, y a continuación se añade el compuesto de diéster de diol que se muestra en la Fórmula (I) con una relación molar de magnesio/éster de 2 a 10. Después de reaccionar a una temperatura de 100 a 130 °C durante 1 a 3 horas, los particulados sólidos se filtran y se separan.

15 A continuación se añaden los particulados sólidos a una solución de compuesto de titanio con una relación molar de titanio/magnesio de 20 a 50. La mezcla se hace reaccionar con agitación a una temperatura de 100 a 130 °C durante 1,5 a 3 horas, y los particulados sólidos se filtran y se separan.

20 Por último, se usa un disolvente inerte a una temperatura de 50 a 80 °C para lavar los particulados sólidos y a continuación se obtiene el componente catalítico después del secado.

Método 2: preparación del componente catalítico de acuerdo con el documento CN85100997

25 En primer lugar, se disuelve un compuesto de magnesio en un sistema disolvente que comprende un compuesto epoxi orgánico, un compuesto de fósforo orgánico y un disolvente inerte. Después de que se forme una solución uniforme, la solución se mezcla con el compuesto de titanio, y los sólidos se precipitan en presencia de un agente de coprecipitación. Dichos sólidos se tratan con el compuesto de diéster de diol que se muestra en la Fórmula (I) de manera que dicho compuesto de diéster de diol se carga sobre los sólidos; si es necesario, para tratar adicionalmente los sólidos se usan tetrahaluro de titanio y un diluyente inerte. El agente de coprecipitación puede ser uno de un anhídrido de un ácido orgánico, un ácido orgánico, un éter, una cetona y un éster, o sus mezclas, y algunos agentes de coprecipitación específicos son los siguientes: anhídrido acético, anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido piromelítico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetona, metil etil cetona, difenil cetona, metil éter, etil éter, propil éter, butil éter, amil éter, succinato, malonato, glutarato, diéster de 2,4-pentanodiol, diéster de 3,5-heptanodiol, etc.

35 La cantidad de cada uno de dichos componentes se calcula para cada concentración molar de haluro de magnesio, en la que el compuesto epoxi orgánico es de 0,2 a 10 molar, el compuesto de fósforo orgánico es de 0,1 a 3 molar, el agente de coprecipitación es de 0 a 1,0 molar, el compuesto de titanio es de 0,5 a 150 molar, y el compuesto de diéster de diol con la Fórmula (I) es de 0,02 a 0,5 molar.

40 Método 3: preparación del componente catalítico de acuerdo con el documento CN1091748

45 Se dispersan esferas de aducto de alcohol de cloruro de magnesio mediante agitación a alta velocidad en un sistema dispersante de aceite blanco y aceite de silicona, y se forma una emulsión. A continuación la emulsión se descarga en refrigerante para así refrigerarla y asentarla rápidamente, y se forman microesferas de aducto de alcohol de cloruro de magnesio. En refrigerante es un disolvente hidrocarbonado inerte con un bajo punto de ebullición, tal como éter de petróleo, pentano, hexano, heptano, etc. Las microesferas de aducto de alcohol de cloruro de magnesio obtenidas son vehículos esféricos después de su lavado y secado. La relación molar de alcohol a cloruro de magnesio es de 2 a 3, preferentemente de 2 a 2,5. El diámetro de los vehículos es de 10 a 300 µm, preferentemente de 30 a 150 µm.

50 Se usa tetracloruro de titanio en exceso para tratar los vehículos esféricos anteriores a baja temperatura. La temperatura se incrementa gradualmente, y se añade donador de electrones durante el tratamiento. Después del tratamiento, los vehículos esféricos se lavan varias veces con un disolvente inerte, y se obtiene un catalizador esférico sólido pulverizado después del secado. La relación molar de tetracloruro de titanio a cloruro de magnesio es de 20 a 200, preferentemente de 30 a 60. La temperatura inicial del tratamiento es de -30 °C a 0 °C, preferentemente de -25 a -20 °C. La temperatura final del tratamiento es de 80 a 136 °C, preferentemente de 100 a 130 °C.

60 El catalizador esférico obtenido tiene las siguientes características: el contenido de titanio es del 1,5 al 3,0 % en peso, el contenido de éster es del 6,0 a 20,0 % en peso, el contenido de cloruro es del 52 al 60 % en peso, el contenido de magnesio es del 10 al 20 % en peso, el contenido de disolvente inerte es del 1 al 6 % en peso, y el área superficial específica de catalizador es superior a 250 m²/g.

65 Método 4: Se usa tetracloruro de titanio (TiCl₄) o una solución de tetracloruro de titanio (TiCl₄) en areno para halogenar el compuesto de magnesio, tal como dialcoximagnesio o diariloximagnesio. El tratamiento con tetracloruro de titanio (TiCl₄) o la solución de tetracloruro de titanio (TiCl₄) en areno se puede repetir una o más veces, y se le

añade dicho diéster de diol durante dicho tratamiento realizado una o más veces.

Método 5: preparación del componente catalítico de acuerdo con el documento US4540697

- 5 El compuesto metálico de transición (preferentemente un compuesto tetravalente de titanio), el compuesto de alcoximagnesio y el donador de electrones reaccionan entre sí en una cierta proporción en un disolvente inerte, en el que la relación molar del elemento metálico de transición a elemento de magnesio es de al menos 0,5:1, y la cantidad de donador de electrones es como máximo de 1,0 mol por cada gramo de átomo de titanio. El disolvente inerte se debe retirar de forma conveniente, y se debe deshidratar y desoxidar, y se debe eliminar del gas que permitiría el envenenamiento del catalizador. La reacción se realiza a una temperatura de -10 a 170 °C, y el tiempo de reacción es de varios minutos a varias horas.

15 Los métodos para la preparación del componente catalítico incluyen además, por ejemplo, la adición del compuesto de magnesio y el donador de electrones, etc. en el diluyente para formar una emulsión, la adición del compuesto de titanio para su fijación a fin de obtener sólidos esféricos, y a continuación la obtención de un componente catalítico sólido después del tratamiento.

Otro objeto de la invención es proporcionar un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende un producto de reacción de los siguientes componentes:

- 20 (1) el componente catalítico sólido anterior,
 (2) un compuesto de alquil aluminio, y
 (3) opcionalmente un componente donador de electrones externo;
- 25 en el que el compuesto de alquil aluminio es el compuesto con la fórmula AlR_nX_{3-n} , en la que R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es halógeno, y n es un valor que satisface $1 \leq n \leq 3$. Específicamente, el compuesto se puede seleccionar entre trietil aluminio, tripropil aluminio, tri(n-butil) aluminio, tri(isobutil) aluminio, tri(n-octil) aluminio, tri(isooctil) aluminio, hidruro de dietil aluminio, hidruro de di(isobutil)aluminio, cloruro de dietil aluminio, cloruro de di(isobutil)aluminio, sesquicloruro de etil aluminio y dicloruro de etil aluminio, y preferentemente trietil-aluminio y tri(isobutil) aluminio.

35 En cuanto al polímero olefínico que requiere una alta estereorregularidad, es necesario añadir el compuesto donador de electrones externo como se menciona en el componente (3), tal como un compuesto de organosilicio con la fórmula $R_nSi(OR')_{4-n}$, en la que $0 \leq n \leq 3$, y R y R', que pueden ser iguales o diferentes entre sí, se pueden seleccionar entre un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo halogenado o amina, y R también puede ser un átomo de halógeno o hidrógeno. Por ejemplo, se pueden seleccionar entre trimetil metoxi silano, trimetil etoxi silano, dimetil dimetoxi silano, dimetil dietoxi silano, difenil dimetoxi silano, difenil dietoxi silano, fenil trietoxi silano, fenil trimetoxi silano, vinil trimetoxi silano, ciclohexil metil dimetoxi silano y metil t-butil dimetoxi silano, preferentemente ciclohexil metil dimetoxi silano y difenil dimetoxi silano. En cuanto al compuesto donador de electrones externos, también puede ser el compuesto etéreo que tiene un grupo donador de electrones, tal como un compuesto etéreo como 1,3-diéter, y/o un compuesto de aminosilano.

45 La relación de componente (1) a componente (2) a componente (3), calculada como relación molar de titanio:aluminio:silicio, se encuentra en el intervalo de 1:5-1000:0-500.

50 El catalizador de la presente invención se puede añadir directamente al reactor para el proceso de polimerización. De manera alternativa, se puede realizar una prepolimerización con el catalizador antes de que el catalizador se añada al primer reactor. En la presente invención, el término "prepolimerización" se refiere a polimerizado con un bajo grado de conversión. De acuerdo con la presente invención, dicho catalizador de prepolimerización comprende el catalizador sólido anterior y el prepolímero obtenido mediante la prepolimerización del catalizador y la olefina, y los múltiplos de prepolimerización se encuentran en el intervalo de 0,1 a 1000 g de polímero olefínico por g de componente catalítico sólido.

55 Para la prepolimerización se puede usar la alfa-olefina que es idéntica a la olefina anterior, en la que la olefina para la prepolimerización preferentemente es etileno o propileno. Específicamente, para la prepolimerización es ventajosa en particular la mezcla de etileno o propileno y una o más alfa-olefinas con una cantidad máxima del 20 % molar. Preferentemente, el grado de conversión de componente catalítico prepolimerizado se encuentra en el intervalo de 0,2 aproximadamente a 800 g de polímero aproximadamente por g de componente catalítico.

60 El proceso de prepolimerización se puede realizar a una temperatura de -40 a 80 °C, preferentemente de -20 a 50 °C, en fase líquida o gaseosa. La etapa de prepolimerización se puede realizar en línea como parte de un proceso de polimerización continuo, o independientemente en operaciones intermitentes. Para preparar el polímero con una cantidad de 0,5 a 20 g por gramo de componente catalítico, en particular se prefiere la prepolimerización intermitente del catalizador de acuerdo con la presente invención y propileno. La presión de polimerización se encuentra entre 0,01 y 10 MPa.

El catalizador de acuerdo con la presente invención también se puede usar para producir polietileno, y copolímero de etileno con alfa-olefina, tal como propileno, butileno, penteno, hexeno, octeno, y 4-metil-1-penteno.

5 Cabe señalar que en la presente invención, al usar el componente catalítico que contiene una cierta cantidad de compuesto de diéster de diol con la fórmula de proyección de Fischer con la Fórmula (II), se mejora significativamente la actividad y capacidad estereotáctica del catalizador, en particular el índice isotáctico indicado por ebullición de compuestos insolubles extraídos en n-heptano en la producción de polímeros con un alto índice de fusión. Al mismo tiempo, la respuesta del catalizador al hidrógeno también es buena, y la distribución de pesos moleculares del polímero obtenido también es más amplia, todo ello que favorece el desarrollo de polímeros con MK
10 diferentes.

Realizaciones

15 La invención se explicará en detalle mediante los siguientes ejemplos. Obviamente estos ejemplos no restringen en ningún modo el ámbito de la presente invención.

Métodos de ensayo:

- 20 1. Medición de la resonancia magnética nuclear: uso de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker dmX300 para RMN ^1H (300 MHz, el disolvente es CDCl_3 , TMS como patrón interno, y la temperatura de medición es de 300 K);
- 25 2. El índice isotáctico del polímero se midió por el método de extracción en heptano (extracción en heptano en ebullición durante 6 h): 2 g de muestra de polímero seco se extrajeron con heptano en ebullición en un extractor durante 6 horas, a continuación la sustancia residual se seca hasta un peso constante, y la relación ponderal (g) de polímero residual a 2 es, en concreto, el índice isotáctico;
- 30 3. La cromatografía líquida es una cromatografía líquida de alta resolución Waters-600E con una columna C-18, y la temperatura de la columna es de 30 °C. La fase móvil es metanol-agua con un caudal de 1,0 ml/min. Detector UV, observada a 229 nm.

a) Síntesis del compuesto de diéster de diol

35 El diol con actividad polarimétrica se puede sintetizar como se describe en "Chemistry Letters, 1979, 1049-1050", y a continuación se hace reaccionar con cloruro de acilo o el ácido correspondiente, de modo que se puede obtener un diéster de diol correspondiente con actividad polarimétrica. También se puede obtener mediante cristalización mientras se reduce la temperatura de la mezcla de diol en un disolvente orgánico tal como éter, y a continuación la reacción con el cloruro de acilo o ácido correspondiente, véase "Bull. Chem. Soc. Jpn., 1980, (53), 3367-3368". Además, se puede disolver el diéster de diol con diferentes isómeros conformacionales en un disolvente orgánico
40 como tolueno, y a continuación se puede obtener una mezcla muy pura del mesómero, isómero levógiro e isómero dextrógiro después de recrystallizar varias veces reduciendo la temperatura y cristalizando lentamente. Cabe indicar que, puesto que las condiciones operativas, tal como el disolvente, la temperatura de reacción, el reductor o la base usados en la síntesis son diferentes, las proporciones de diferentes isómeros conformacionales en el diéster de diol primario son muy diferentes entre sí.

1. Preparación de producto, que es principalmente dibenzoato de (2R,4R)-pentanodiol (también se pueden sintetizar de forma similar otros compuestos con la configuración R)

50 Se disolvieron 20 g de (R,R)-Ta (ácido tartárico) y 200 g de NaBr en 2000 ml de agua desionizada, y a continuación se utiliza una solución de NaOH para ajustar el pH de la solución a 3,2 (solución A). Cabe señalar que para que el producto sea principalmente dibenzoato de (2S,4S)-pentanodiol, el (R,R)-Ta se debe sustituir por (S,S)-Ta; y también se pueden sintetizar de manera similar otros compuestos con configuración S. Se añaden con agitación 16 g de Ni Raney a la solución, y la solución se calienta durante 1 hora a una temperatura de 100 °C. Después de enfriar, la solución se desecha, y a continuación el residuo se lava con 200 ml de agua desionizada para obtener un
55 producto. El producto obtenido se trata repetidamente en la solución A dos veces, y se lava con metanol y se seca, y a continuación se obtiene el catalizador (R,R)-Ta-NaBr-Ni Raney.

60 En un autoclave de acero inoxidable de 100 ml, se añaden 10 g (0,1 mol) de 2,4-pentanodiona, 0,2 ml de ácido acético, 22 ml de THF al que se le ha eliminado el agua, y 0,065 mol de catalizador (R,R)-Ta-NaBr-Ni Raney, y se introduce hidrógeno hasta que la presión alcanza 9,3 MPa y a continuación la mezcla se calienta a 100 °C. La temperatura se mantiene hasta que la presión de hidrógeno en el autoclave deja de disminuir. En ese momento la reacción se ha completado. Después de que se libera la presión, la mezcla se filtra. Después de la eliminación del disolvente por filtración, se obtiene un producto en bruto. Con destilación a presión reducida, se recoge el producto a una temperatura de entre 130 y 132 °C y a una presión de 3 kPa. El rendimiento es del 91 %.

65

Se añaden 0,05 mol (5,1 g) de los productos anteriormente mencionados a 200 ml de THF, con la adición de 0,1 mol de piridina con agitación y la adición gota a gota de 0,1 mol de cloruro de benzoilo, y a continuación se realiza un calentamiento a temperatura de reflujo durante 4 horas. Después de refrigerar, la mezcla se disuelve añadiendo una solución acuosa saturada de cloruro sódico, y a continuación se extrae con acetato de etilo. Después de la extracción del disolvente en la capa orgánica, se realiza una cromatografía en columna con éter de petróleo como eluyente, y a continuación se obtienen 13,5 g de un sólido blanco. El rendimiento es del 87 %.

El sólido blanco se analiza por cromatograma líquido. El resultado muestra que hay principalmente dos picos. El tiempo de retención de un pico es de 10,122, y el área de ese pico es del 90 %; el producto correspondiente es dibenzoato de (2R,4R)-pentanodiol. El tiempo de retención del otro pico es de 12,118, y el área de ese pico es del 10 %; el producto correspondiente es dibenzoato de meso-2,4-pentanodiol.

2. Preparación de dibenzoato de meso-2,4-pentanodiol

(1) Síntesis de la mezcla de dibenzoato de 2,4-pentanodiol (véase documento CN1580034A)

Se añade una mezcla de 10 g de 2,4-pentanodiona y 30 ml de metanol a una solución mixta de 2,5 g de borohidruro de sodio, 0,1 g de hidróxido de sodio y 25 ml de agua a una temperatura de 0 a 10 °C. Después de eso, el disolvente se elimina a presión reducida, y a continuación se realiza una extracción continua durante 15 h con 40 ml de acetato de etilo. Se elimina el disolvente, y después de cromatografía en columna, se obtienen 9,4 g de un líquido incoloro de 2,4-pentanodiol. El rendimiento es del 90 %. En el espectrograma IR se observa un pico de absorción fuerte a 3400 cm⁻¹, y no se observa ningún pico de absorción a 1700 cm⁻¹, lo que significa que la reacción de reducción se realiza completamente.

A 3,1 g (0,03 mol) de 2,4-pentanodiol, se le añaden 30 ml de THF y 7,1 g (0,09 ml) de piridina, y se añaden 10,5 g (0,075 ml) de cloruro de benzoilo con agitación, y a continuación se realiza un calentamiento a temperatura de reflujo durante 4 horas. Después de refrigerar, se añaden 20 ml de una solución salina saturada, y a continuación se realiza la extracción con acetato de etilo, y después de secar con NaSO₄ anhidro, se elimina el disolvente. Se obtienen 8,9 g de un líquido incoloro de dibenzoato de 2,4-pentanodiol por cromatografía en columna. El rendimiento es del 95 %.

(2) Separación de dibenzoato de meso-2,4-pentanodiol de la mezcla

Se disuelven 20 g de mezcla de isómeros de dibenzoato de 2,4-pentanodiol preparada como anteriormente en 20 ml de tolueno. Con la reducción lenta de la temperatura, precipitan lentamente cristales blancos en la solución. Los cristales se separan, y se recrystalizan en tolueno varias veces. El cromatograma líquido de los cristales obtenidos revela que el tiempo de retención es de 12,108, y el área del pico es del 99,0 %.

Dibenzoato de meso-2,4-pentanodiol, RMN ¹H (TMS, CDCl₃, ppm): δ 1,40-1,42 (6H, d, CH₃), δ 1,87-1,95 (1H, m, CH₂), δ 2,29-2,39 (1H, m, CH₂), δ 5,28-5,39 (2H, m, CH de éster), δ 7,38-8,04 (10H, m, C₆H₆).

Dibenzoato de (2R,4R)-pentanodiol y dibenzoato de (2S,4S)-pentanodiol, RMN ¹H (TMS, CDCl₃, ppm): δ 1,40-1,42 (6H, d, CH₃), δ 2,8-2,12 (2H, t, CH₂), δ 5,26-5,37 (2H, m, CH de éster), δ 7,35-7,99 (10H, m, C₆H₆).

El diéster de diol añadido en la preparación del catalizador cumple con los requisitos en los siguientes ejemplos al ajustar la cantidad de cada isómero puro obtenido por los procedimientos anteriores. El método de adición del diéster de diol es el habitual en química: pesando cada isómero (tal como dibenzoato de levo-, dextro- y meso-2,4-pentanodiol) de acuerdo con una cierta proporción, y después de la mezcla, la adición de la mezcla para preparar catalizador; analizando el contenido de cada isómero en el catalizador preparado; si el contenido de cada isómero en el catalizador no cumple con los requisitos, modificando la proporción de adición de isómeros según sea apropiado, pero manteniendo la cantidad total sin cambios. El análisis para el contenido del donador de electrones del catalizador comprende las siguientes etapas: destrucción del vehículo mediante ácido clorhídrico diluido, extracción del donador de electrones mediante acetato de etilo, y análisis mediante cromatograma líquido.

b) Preparación del componente catalítico sólido

Método de preparación A del componente catalítico sólido

El método de preparación A se corresponde con el Método 1 de dicho componente catalítico sólido que se ha mencionado anteriormente. En una atmósfera de nitrógeno, se añaden 4,8 g de cloruro de magnesio anhidro, 19,5 g de alcohol de isoocilo, y 19,5 g de decano como disolvente en un reactor de 500 ml que está provisto de agitadores. Calentando a 130 °C, la reacción se realiza durante 1,5 h hasta que el cloruro de magnesio se disuelve completamente. A continuación se añaden 1,1 g de anhídrido ftálico, y se prosigue con la reacción durante 1 h manteniendo la temperatura a 130 °C. Se obtiene el aducto de alcohol y a continuación se enfría a temperatura ambiente.

En una atmósfera de nitrógeno, se añade gota a gota el aducto de alcohol anterior en 120 ml de una solución de tetracloruro de titanio que se enfría previamente a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Calentando lentamente a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añaden 10 mmol del compuesto de diéster de diol. A continuación, calentando a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se mantienen durante 2 horas, la mezcla se filtra mientras aún está caliente. Se añaden otros 120 ml de solución de tetracloruro de titanio, y a continuación la reacción se realiza durante 1 hora después de calentar a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después de la filtración, los particulados sólidos se lavan 4 veces con hexano anhidro y a continuación se secan. A continuación se obtiene un componente catalítico sólido.

Método de preparación B del componente catalítico sólido

El método de preparación B se corresponde con el Método 2 de dicho componente catalítico sólido que se ha mencionado anteriormente. Se añaden de forma secuencial al reactor, en el que el aire se ha sustituido completamente por nitrógeno de alta pureza, 6,0 g de cloruro de magnesio, 119 ml de tolueno, 5 ml de epíclorhidrina y 15,6 ml de tributil fosfato (TBP). Calentando a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ con agitación y manteniendo la temperatura durante 2,5 horas, el sólido se disuelve completamente. A continuación se añaden 1,7 g de anhídrido ftálico, y la temperatura se vuelve a mantener durante 1 hora. Después de enfriar la solución por debajo de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añaden 70 ml de TiCl_4 gota a gota en 1 hora. La temperatura se incrementa lentamente hasta $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo durante el cual el sólido precipita lentamente. Se añaden 6 mmol del compuesto de diéster de diol, y la temperatura se mantiene durante 1 hora. Después de la filtración, se añaden 80 ml de tolueno, y a continuación se obtiene el sólido precipitado después de lavar dos veces.

A continuación se añaden 60 ml de tolueno y 40 ml de TiCl_4 . Calentando a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, el tratamiento se realiza durante 2 horas y el filtrado se agota. Después de repetir la operación anterior una sola vez, se añaden otros 60 ml de tolueno, y el residuo del filtro se lava 3 veces en estado de ebullición. A continuación se añaden 60 ml de hexano, y el residuo del filtro se lava 2 veces en estado de ebullición. A continuación, se añaden otros 60 ml de hexano, y el residuo del filtro se lava 2 veces a temperatura ambiente. Se obtiene el componente catalítico.

Método de preparación C del componente catalítico sólido

El método de preparación C se corresponde con el Método 3 de dicho componente catalítico sólido que se ha mencionado anteriormente. En un reactor de 250 ml, que está provisto de un condensador de reflujo, un agitador mecánico y un termómetro, y en el que el aire se ha reemplazado completamente por nitrógeno, se añaden 36,5 ml de etanol anhidro y 21,3 g de cloruro de magnesio anhidro. Con calentamiento y agitación, después de que el cloruro de magnesio se haya disuelto completamente, se añaden 75 ml de aceite blanco y 75 ml de aceite de silicona, y la temperatura se mantiene a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un cierto tiempo. En otro reactor de 500 ml equipado con agitadores de alta velocidad, se añaden de antemano 112,5 ml de aceite blanco y 112,5 ml de aceite de silicona, y se precalienta a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. La mezcla anterior se introduce rápidamente en el segundo reactor, y se realiza una agitación a una velocidad de 3500 rpm durante 3 minutos manteniendo la temperatura a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con agitación, los materiales se transfieren a un tercer reactor que se enfría a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se rellena de antemano con 1600 ml de hexano. Hasta que la transferencia de materiales sea completa, la temperatura final no supera los $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después de la filtración al vacío, el residuo del filtro se lava con hexano y se seca al vacío, obteniendo 41 g de particulados esféricos de aducto de alcohol de cloruro de magnesio. El vehículo se selecciona con una red de 100 a 400 después de tamizar, y el ingrediente del vehículo es $\text{MgCl}_2 \cdot 2,38\text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ por análisis y ensayo.

Se añaden lentamente 7 g del vehículo esférico anterior $\text{MgCl}_2 \cdot 2,38\text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a un reactor que contiene 150 ml de TiCl_4 y que se enfría previamente a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después de calentar lentamente a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añaden 5 mmol del compuesto de diéster de diol. Después de calentar de forma continua hasta $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ y mantener la temperatura durante 2 horas, se realiza la filtración al vacío. Se añaden otros 120 ml de TiCl_4 . Después de calentar lentamente a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ y mantener la temperatura durante 2 horas, se realiza varias veces el lavado con 60 ml de hexano, hasta que en la filtración deja de observarse cloruro. La pasta del filtro se seca al vacío, obteniendo el componente catalítico sólido.

c) Ensayo de polimerización de propileno

Los componentes catalíticos de los ejemplos anteriores se usan para polimerizar propileno, respectivamente. El proceso de polimerización de propileno es como sigue. En un reactor de acero inoxidable de 5 litros en el que el aire se ha sustituido completamente con propileno gaseoso, se añaden 2,5 mmol de AlEt_3 y 0,1 mmol de ciclohexil metil dimetoxi silano (CHMMS), a continuación se añaden de 8 a 10 mg de componente catalítico como anteriormente y se añaden 1,2 l de hidrógeno. Después de introducir 2,3 l de propileno líquido, la temperatura se incrementa a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se mantiene durante 1 hora. Después de enfriar y liberar la presión, se obtienen los polvos de PP de los Ejemplos 1 a 10 y los Ejemplos comparativos 1 a 5.

Tabla 1. Resultados de la polimerización de propileno

Núm.	Donador de electrones	Proceso de preparación del catalizador	Fórmula (II) de la proyección de Fischer; contenido en % en peso	Actividad de polimerización en kg de PP/g de cat.	Índice isotáctico en %
Ejemplo 1	dibenzoato de 2,4-pentanodiol	A	35,0	35,1	98,1
Ejemplo 2	dibenzoato de 2,4-pentanodiol	A	51,0	39,5	98,8
Ejemplo 3	dibenzoato de 2,4-pentanodiol	A	95,1	42,3	98,9
Ejemplo comparativo 1*	dibenzoato de 2,4-pentanodiol	A	0	17,6	92,1
Ejemplo comparativo 2*	dibenzoato de 2,4-pentanodiol	A	0	17,0	91,9
Ejemplo comparativo 3	dibenzoato de 2,4-pentanodiol	A	20,5	26,3	97,0
Ejemplo 4	dibenzoato de 3,5-heptanodiol	B	98,9	59,6	98,6
Ejemplo comparativo 4*	dibenzoato de 3,5-heptanodiol	B	0	17,9	89,3
Ejemplo 5	di(p-metilbenzoato) de 3,5-heptanodiol	B	96,9	60,5	98,8
Ejemplo 6	dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol	B	96,5	61,8	97,9
Ejemplo 7	di(p-clorobenzoato) de 2,4-pentanodiol	B	60,0	51,2	98,5
Ejemplo 8	dibenzoato de 2,4-pentanodiol	C	81,0	67,6	99,1
Ejemplo 9	di(p-butilbenzoato) de 3,5-heptanodiol	A	82,4	45,2	98,6
Ejemplo 10	di(p-butilbenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol	A	78,6	42,9	97,8
Ejemplo comparativo 5	di(p-butilbenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol	A	25,0	22,8	95,3

Nota: En la preparación del catalizador de los ejemplos comparativos 1*, 2* y 4*, se añaden el isómero levógiro, el racemato y el isómero dextrógiro, respectivamente. En otros ejemplos y ejemplos comparativos, aparte del diéster de diol con la Fórmula (II) de la proyección de Fischer, otros compuestos de diéster de diol pueden ser el isómero levógiro, el isómero dextrógiro o sus mezclas.

En la Tabla 1 se puede observar que, cuando el contenido de diéster de diol con la Fórmula (II) de la proyección de Fischer se encuentra entre el 35 y el 96,9 % en peso, la actividad catalítica se encuentra entre 35,1 y 67,6 kg de PP/g de catalizador, y el índice isotáctico se encuentra entre el 97,8 y el 99,1 %; cuando el contenido del diéster de diol con la Fórmula (II) de la proyección de Fischer se encuentra entre el 0 y el 25,0 % en peso, la actividad catalítica se encuentra entre 17,0 y 26,3 kg de PP/g de catalizador, y el índice isotáctico se encuentra entre el 89,3 y el 97,0 %. Por tanto, el catalizador tiene buenos rendimientos únicamente cuando el contenido de diéster de diol con la Fórmula (II) de la proyección de Fischer es superior al 35 % en peso, y cuando el contenido es superior a 51 %, el catalizador tiene unas propiedades integrales excelentes.

Los catalizadores usados en los Ejemplos y Ejemplos comparativos anteriores se utilizan para polimerizar propileno. Las condiciones son iguales que las reacciones de polimerización anteriores, excepto porque la cantidad de hidrógeno añadida se modifica de 1,2 l a 8,0 l. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Efecto del contenido de la Fórmula (II) de la proyección de Fischer sobre el índice isotáctico de PP con una alta concentración de hidrógeno

Catalizador	Fórmula (II) de la proyección de Fischer; contenido en % en peso	Actividad de polimerización (kg de PP/g de cat.)		Índice de fusión (g/10 min)		Índice isotáctico (%)	
		1,2 l de hidrógeno	8 l de hidrógeno	1,2 l de hidrógeno	8 l de hidrógeno	1,2 l de hidrógeno	8 l de hidrógeno
Ejemplo 1	35,0	35,1	43,5	0,8	21,3	98,1	96,0
Ejemplo 2	51,0	39,5	46,8	0,6	20,9	98,8	97,6
Ejemplo comparativo 3	20,5	26,3	28,9	1,0	25,5	97,0	91,9

5 En la Tabla 2 se puede observar que el contenido de diéster de diol con la Fórmula (II) de la proyección de Fischer tiene una gran influencia sobre el índice isotáctico del polímero obtenido a una alta concentración de hidrógeno; solo cuando el contenido de diéster de diol con la Fórmula (II) de la proyección de Fischer es superior o igual al 35 %, se garantiza que el polímero aún pueda tener un alto índice isotáctico con un alto índice de fusión (superior al 95 %).

10 Durante la preparación del componente catalítico se pueden introducir otros donadores de electrones. Mediante la formulación compleja de dichos donadores de electrones y el diéster de diol con el contenido de diéster de diol con la Fórmula (II) de la proyección de Fischer superior o igual al 35 %, se pueden preparar catalizadores con una alta actividad. Las particularidades se pueden encontrar en los siguientes ejemplos.

15 Ejemplo 11

15 El Ejemplo 11 es similar al Ejemplo 4. Sin embargo, en el Ejemplo 4 se añaden "60 ml de tolueno y 40 ml de TiCl₄, calentando a 100 °C, el tratamiento se realiza durante 2 h y el filtrado se agota, a continuación, se repite la operación anterior una sola vez"; pero en el Ejemplo 11 "se añaden 0,23 mmol de ftalato de di(n-butilo), 60 ml de tolueno y 40 ml de TiCl₄, calentando a 110 °C, el tratamiento se realiza durante 2 horas y el filtrado se agota". A continuación se repite tres veces el tratamiento con 60 ml de tolueno y 40 ml de TiCl₄ durante 0,5 horas a 110 °C. El catalizador obtenido contiene el 7,9 % de dibenzoato de 3,5-heptanodiol, en el que el contenido de mesómero es del 97,9 %, y el 0,9 % de ftalato de di(n-butilo). La actividad catalítica es de 68,6 kg de PP/g de catalizador, y el índice isotáctico del polímero es del 98,8 %.

25 Con 9,6 l de hidrógeno añadido, el índice de fusión del polímero obtenido es de 59,6 g/10 min, y su índice isotáctico es del 95,8 %.

Ejemplo 12

30 El Ejemplo 12 es similar al Ejemplo 6. Sin embargo, en el Ejemplo 12 también se añaden 0,4 mmol de 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxilo propano en la primera adición de 60 ml de tolueno y 40 ml de TiCl₄. El catalizador obtenido contiene el 12,1 % de dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, en el que el contenido de mesómero es del 96,9 %, y el 2,8 % de 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxilo propano. La actividad catalítica es de 69,1 kg de PP/g de catalizador, y el índice isotáctico del polímero es del 98,9 %.

35 Con 9,6 l de hidrógeno añadido, el índice de fusión del polímero obtenido es 71,5 g/10 min, y el índice isotáctico del polímero obtenido es del 95,5 %.

40 Ejemplo 13

40 El Ejemplo 13 es similar al Ejemplo 4. Sin embargo, en el Ejemplo 4 se añaden 6 mmol de diéster de diol, mientras que en el Ejemplo 13 se añaden 3 mmol de diéster de diol y 3 mmol de 9,9-di(metoximetil)fluoreno. El catalizador obtenido contiene el 5,2 % de dibenzoato de 3,5-heptanodiol, en el que el contenido de mesómero es del 98,9 %, y el 5,3 % de 9,9-di(metoximetil)fluoreno. La actividad catalítica es de 75,9 kg de PP/g de catalizador, y el índice isotáctico del polímero es del 98,8 %.

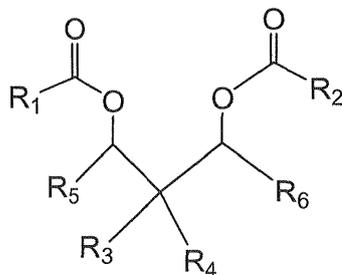
50 A partir de los ejemplos anteriores se puede observar que, mediante la formulación compleja del compuesto de diéster de diol con la estructura de Fórmula (II) de la proyección de Fischer y otros donadores de electrones internos, no solo se mejora significativamente la actividad catalítica, sino que también se incrementa aún más el índice isotáctico del polímero obtenido.

55 Los ejemplos anteriores son meramente las realizaciones preferidas de la presente invención. Sin embargo, el ámbito de protección de la presente invención no se limita a la divulgación. El experto en la materia puede introducir fácilmente cualquier cambio o variación basándose en la divulgación de la presente invención, y los cambios o variaciones están dentro del ámbito de protección de la presente invención. Por lo tanto, el ámbito de protección de

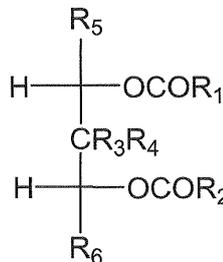
la presente invención debe quedar determinado por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas, que comprende magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones, en el que el donador de electrones se selecciona entre al menos uno de los compuestos de diéster de diol que se muestra en la Fórmula (I), y en dichos compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I), el contenido del compuesto de diéster de diol con la fórmula de proyección de Fischer que se muestra en la Fórmula (II) es mayor o igual al 35 % en peso:



(I)



(II)

10

tanto en la Fórmula (I) como en la Fórmula (II):

R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí, pueden ser un grupo cicloalquilo (C_3-C_{20}), arilo (C_6-C_{20}) o alcarilo o aralquilo (C_7-C_{20}), y el átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono en dicho grupo cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo puede estar opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno, pero R_1 y R_2 no pueden ser simultáneamente cicloalquilo (C_3-C_{20});

R_3 y R_4 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí, pueden ser un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadena lineal, alquilo (C_3-C_{10}) de cadena ramificada, cicloalquilo (C_3-C_{10}), arilo (C_6-C_{10}) o alcarilo o aralquilo (C_7-C_{10}), y R_3 y R_4 pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar un anillo; y

R_5 y R_6 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí, pueden ser un átomo de halógeno, un grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadena lineal, alquilo (C_3-C_{10}) de cadena ramificada, cicloalquilo (C_3-C_{10}), arilo (C_6-C_{10}) o alcarilo o aralquilo (C_7-C_{10}), y el átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono en dicho cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo puede estar opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno.

2. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en dicho compuesto de diéster de diol que se muestra en la Fórmula (I), el contenido del compuesto de diéster de diol con la fórmula de proyección de Fischer que se muestra en la Fórmula (II) es mayor o igual al 51 % en peso, preferentemente mayor o igual al 60 % en peso, más preferentemente mayor o igual al 80 % en peso.

3. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los grupos R_1 y R_2 se seleccionan individualmente entre un grupo arilo (C_6-C_{20}), alcarilo (C_7-C_{20}), y aralquilo (C_7-C_{20}) y el átomo de hidrógeno en dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno, preferentemente los grupos R_1 y R_2 se seleccionan individualmente entre un grupo fenilo, alquilfenilo (C_1-C_5), fenilo halogenado, fenilalquilo halogenado (C_1-C_5), indenilo, bencilo y fenetilo, más preferentemente el grupo R_1 es idéntico al grupo R_2 .

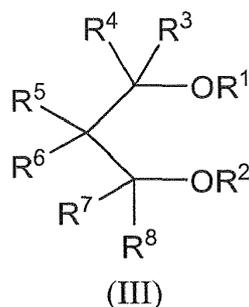
4. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los grupos R_3 y R_4 se seleccionan entre hidrógeno, un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, cloro y bromo.

5. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los grupos R_5 y R_6 se seleccionan entre un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo y isobutilo, o el átomo de hidrógeno en dicho grupo alquilo puede estar sustituido con un átomo de halógeno.

6. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los compuestos con la fórmula de proyección de Fisher como la Fórmula (II) se seleccionan entre los siguientes:

- dibenzoato de meso-2,4-pentanodiol,
- dibenzoato de meso-3-metil-2,4-pentanodiol,
- dibenzoato de meso-3-etil-2,4-pentanodiol,
- dibenzoato de meso-3-propil-2,4-pentanodiol,
- dibenzoato de meso-3-butil-2,4-pentanodiol,
- dibenzoato de meso-3,3-dimetil-2,4-pentanodiol,
- di(p-metilbenzoato) de meso-2,4-pentanodiol,

- dibenzoato de meso-3-cloro-2,4-pentanodiol,
dibenzoato de meso-3-bromo-2,4-pentanodiol,
di(m-metilbenzoato) de meso-2,4-pentanodiol,
di(o-metilbenzoato) de meso-2,4-pentanodiol,
5 di(p-etilbenzoato) de meso-2,4-pentanodiol,
di(p-butilbenzoato) de meso-2,4-pentanodiol,
di(p-clorobenzoato) de meso-2,4-pentanodiol,
dibenzoato de meso-3,5-heptanodiol,
dibenzoato de meso-4-metil-3,5-heptanodiol,
10 dibenzoato de meso-4-dimetil-3,5-heptanodiol,
dibenzoato de meso-4-etil-3,5-heptanodiol,
dibenzoato de meso-4-propil-3,5-heptanodiol,
dibenzoato de meso-4-butil-3,5-heptanodiol,
dibenzoato de meso-4-cloro-3,5-heptanodiol,
15 dibenzoato de meso-4-bromo-3,5-heptanodiol,
di(p-metilbenzoato) de meso-3,5-heptanodiol,
di(o-metilbenzoato) de meso-3,5-heptanodiol,
di(m-metilbenzoato) de meso-3,5-heptanodiol,
di(p-etilbenzoato) de meso-3,5-heptanodiol,
20 di(p-butilbenzoato) de meso-3,5-heptanodiol,
di(p-clorobenzoato) de meso-3,5-heptanodiol,
benzoxi cinamato de (2S,4R)-2,4-pentanodiol,
benzoxi cinamato de (2S,4R)-3-metil-2,4-pentanodiol,
benzoxi cinamato de (2S,4R)-3-etil-2,4-pentanodiol,
25 benzoxi cinamato de (2S,4R)-3-propil-2,4-pentanodiol,
benzoxi cinamato de (2S,4R)-3-butil-2,4-pentanodiol,
benzoxi cinamato de (2S,4R)-3,3-dimetil-2,4-pentanodiol,
dibenzoato de (2S,4R)-3-cloro-2,4-pentanodiol,
benzoxi cinamato de (3S,5R)-3,5-heptanodiol,
30 benzoxi cinamato de (3S,5R)-4-metil-3,5-heptanodiol,
benzoxi cinamato de (3S,5R)-4,4-dimetil-3,5-heptanodiol,
benzoxi cinamato de (3S,5R)-4-etil-3,5-heptanodiol,
benzoxi cinamato de (3S,5R)-4-propil-3,5-heptanodiol,
benzoxi cinamato de (3S,5R)-4-butil-3,5-heptanodiol,
35 benzoxi cinamato de (3S,5R)-4-cloro-3,5-heptanodiol,
dibenzoato de (2S,4R)-6-metil-2,4-heptanodiol,
(p-butilbenzoato) de (2S,4R)-6-metil-2,4-heptanodiol,
benzoxi cinamato de (2R,4S)-2,4-pentanodiol,
benzoxi cinamato de (2R,4S)-3-metil-2,4-pentanodiol,
40 benzoxi cinamato de (2R,4S)-3-etil-2,4-pentanodiol,
benzoxi cinamato de (2R,4S)-3-propil-2,4-pentanodiol,
benzoxi cinamato de (2R,4S)-3-butil-2,4-pentanodiol,
benzoxi cinamato de (2R,4S)-3,3-dimetil-2,4-pentanodiol,
dibenzoato de (2R,4S)-3-cloro-2,4-pentanodiol,
45 benzoxi cinamato de (3R,5S)-3,5-heptanodiol,
benzoxi cinamato de (3R,5S)-4-metil-3,5-heptanodiol,
benzoxi cinamato de (3R,5S)-4,4-dimetil-3,5-heptanodiol,
benzoxi cinamato de (3R,5S)-4-etil-3,5-heptanodiol,
benzoxi cinamato de (3R,5S)-4-propil-3,5-heptanodiol,
50 benzoxi cinamato de (3R,5S)-4-butil-3,5-heptanodiol,
benzoxi cinamato de (3R,5S)-4-cloro-3,5-heptanodiol,
dibenzoato de (2R,4S)-6-metil-2,4-heptanodiol,
di(p-benzoato de butilo) de (2R,4S)-6-metil-2,4-heptanodiol.
- 55 7. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de diéster de diol donador de electrones está marcado como "a", y el componente catalítico además contiene un donador de electrones "b", en el que "b" es el compuesto de diéster de ftalato o el compuesto de diéster que se muestra en la Fórmula (III), y la relación molar de "a" a "b" es de 1:0,01 a 1:100:



- 5 en la Fórmula (III), R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí, se pueden seleccionar entre un grupo alquilo (C_1-C_{20}) de cadena lineal o de cadena ramificada y un grupo cicloalquilo (C_3-C_{20}); R^3-R^8 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí, se pueden seleccionar entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo (C_1-C_{20}) de cadena lineal o de cadena ramificada, cicloalquilo (C_3-C_{20}), arilo (C_6-C_{20}) y aralquilo (C_7-C_{20}), y los grupos R^3-R^8 pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar el anillo.
- 10 8. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la relación molar de "a" a "b" es de 1:0,02 a 1:5.
- 15 9. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, obtenido por reacción de un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio y dicho compuesto de diéster de diol, en el que el compuesto de titanio es como se muestra en la Fórmula de $TiX_n(OR)_{4-n}$, en la que R es un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, X es halógeno, y $n = 0-4$; y en el que el compuesto de magnesio se selecciona entre dihaluro de magnesio, alcoximagnesio, alquil magnesio, hidrato o aducto de alcohol de dihaluro de magnesio, y los derivados formados mediante la sustitución de un átomo de halógeno del dihaluro de magnesio con un grupo alcoxilo o haloalcoxilo.
- 20 10. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el compuesto de magnesio utilizado se disuelve en un sistema disolvente que contiene un compuesto de alcohol orgánico.
- 25 11. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el compuesto de alcohol orgánico comprende alcohol monohidroxílico con 2 a 8 átomos de carbono.
- 30 12. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el compuesto de magnesio utilizado es un aducto de alcohol de dihaluro de magnesio.
- 35 13. Un componente catalítico para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el compuesto de magnesio se disuelve en un sistema disolvente que contiene un compuesto epoxi orgánico y un compuesto de fósforo orgánico, en el que el compuesto epoxi orgánico comprende olefinas alifáticas, dienos, olefinas alifáticas halogenadas, óxidos de dienos, glicidil éteres y éteres internos, todos los cuales tienen de 2 a 8 átomos de carbono, y el compuesto de fósforo orgánico es un éster de hidrocarbilo o éster de hidrocarbilo halogenado del ácido ortofosfórico o ácido fosfórico.
- 40 14. Un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende los siguientes componentes:
- 1) dicho componente catalítico de acuerdo con la reivindicación 1,
 - 2) un compuesto de alquil aluminio,
 - 3) opcionalmente, un componente donador de electrones externo.
- 45 15. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el compuesto donador de electrones externo es como se muestra en la Fórmula $R_nSi(OR')_{4-n}$, en la que $0 \leq n \leq 3$, R y R', que pueden ser iguales o diferentes entre sí, se pueden seleccionar entre un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo halogenado y amina, y R también puede ser un átomo de halógeno o de hidrógeno.
- 50 16. Un catalizador prepolimerizado para la polimerización de olefinas, que comprende un catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 14 y el prepolímero obtenido mediante la prepolimerización del catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 14 y la olefina, estando los múltiplos de prepolimerización en el intervalo de 0,1 a 1000 g de polímero olefínico por g de componente catalítico sólido.
17. Un catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la olefina a prepolimerizar es etileno o propileno.

18. Un proceso para la polimerización de olefinas realizado en presencia de dicho componente catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, dicho catalizador de acuerdo con la reivindicación 14, o el catalizador prepolimerizado de acuerdo con la reivindicación 16.