

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 178**

21 Número de solicitud: 201590123

51 Int. Cl.:

**C08F 4/649** (2006.01)

**C08F 4/658** (2006.01)

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 4/643** (2006.01)

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**21.05.2014**

30 Prioridad:

**21.05.2013 CN 201310190424**

**21.05.2013 CN 201310190990**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**22.01.2016**

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

**07.04.2016**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**17.03.2017**

Fecha de concesión:

**28.06.2017**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**05.07.2017**

73 Titular/es:

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

**No. 22 Chaoyangmen North Street, Chaoyang District**

**100728 Beijing CN y**

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

72 Inventor/es:

**LI, Changxiu;**

**GAO, Mingzhi;**

**LIU, Haitao ;**

**CHEN, Jianhua;**

**MA, Jing;**

**MA, Jixing;**

**CAI, Xiaoxia;**

**WANG, Jun;**

**ZHANG, Xiaofan y**

**HU, Jianjun**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

54 Título: **Componente de catalizador para la polimerización de olefinas, catalizador y uso del mismo**

ES 2 557 178 B2

19

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

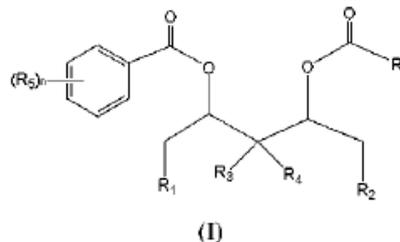
11 Número de publicación: **2 557 178**

21 Número de solicitud: 201590123

## 57 Resúmen:

Componente de catalizador para la polimerización de olefinas, catalizador y uso del mismo.

La presente divulgación proporciona un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que comprende magnesio, titanio, un halógeno y un donante de electrones, en el que el donante de electrones es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I). El catalizador de acuerdo con la presente divulgación tiene una actividad de polimerización, respuesta al hidrógeno y estereoselectividad significativamente mejoradas. De acuerdo con la presente divulgación, cuando el sistema catalizador que contiene un compuesto de diéster de diol que se muestra en la Fórmula (I) de la presente divulgación se usa para la polimerización de olefinas, el catalizador muestra un buen rendimiento global, incluyendo alta actividad catalítica. En particular, en presencia de hidrógeno altamente concentrado, el catalizador tiene una respuesta a hidrógeno mejorada y/o la isotacticidad de los polímeros obtenidos puede mejorarse de forma significativa. El catalizador de la presente divulgación es beneficioso para obtener polímeros con un alto índice de fluidez y alta isotacticidad, y para el desarrollo de polímeros de diferentes calidades.



## DESCRIPCIÓN

Componente de catalizador para la polimerización de olefinas, catalizador y uso del mismo

### 5 **Campo de la invención**

La presente divulgación se refiere a un componente de catalizador, en particular a un componente de catalizador para preparar polímeros olefínicos de alto índice de fluidez y alta isotacticidad. La presente divulgación se refiere también a un catalizador que comprende el  
10 componente de catalizador, y al uso del catalizador en la polimerización de olefinas.

### **Antecedentes de la invención**

Como es bien conocido, un componente de catalizador a base de titanio sólido con magnesio,  
15 titanio, halógenos y donantes de electrones como ingredientes básicos puede usarse en la polimerización de olefinas, en particular, en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas que tienen tres o más átomos de carbono, para producir polímeros con un alto grado de estereoregularidad. Los compuestos donantes de electrones son un ingrediente necesario del componente de catalizador. Con el desarrollo de compuestos donantes de electrones internos, los  
20 catalizadores para la polimerización de olefinas se actualizan continuamente. En la actualidad, se han divulgado una pluralidad de compuestos donantes de electrones, tales como ácidos policarboxílicos, ésteres monocarboxílicos o ésteres policarboxílicos, anhídridos, cetonas, monoéteres o poliéteres, alcoholes, aminas y derivados de los mismos.

25 En la técnica anterior, existe una mención a un compuesto de diéster de diol, que, cuando actúa como un donante de electrones, posibilita un catalizador con excelente rendimiento global en la polimerización de olefinas. Cuando el catalizador se usa en la polimerización de propileno, este presenta una alta actividad y estereoselectividad de la polimerización, produciendo polímeros con una amplia distribución de peso molecular. Sin embargo, la  
30 actividad, respuesta al hidrógeno o estereoselectividad del catalizador no son realmente satisfactorias, en especial en la producción de polímeros de altos índices de fluidez en presencia de hidrógeno muy concentrado, en los que pueden mejorarse todavía los índices isotácticos de los polímeros obtenidos.

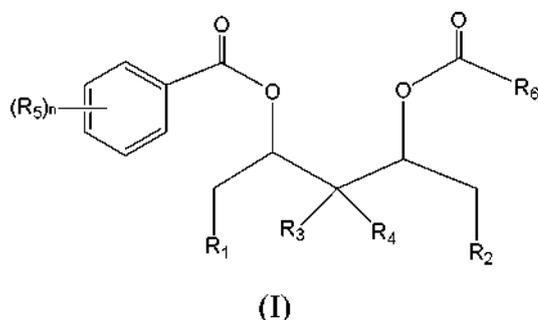
35 La presente divulgación proporciona un componente de catalizador y un catalizador, que usa un diéster de diol como compuesto donante de electrones interno, en el que dicho diéster de

diol es obtenido haciendo reaccionar un diol de grupo no terminal que tiene más de 6 átomos de carbono en la cadena lineal con ácido benzoico que tiene al menos un grupo hidrocarbilo, es decir,  $C_m$  ( $m \geq 2$ ) sustituido. El catalizador de la presente divulgación tiene una alta actividad de polimerización y respuesta al hidrógeno. Cuando el catalizador de la presente divulgación se usa en la polimerización de olefinas, en especial en la polimerización de propileno, pueden obtenerse polímeros con mayor isotacticidad o un mayor índice de fluidez.

### Sumario de la invención

- 10 Para eliminar los defectos de la técnica anterior, el inventor de la presente divulgación ha investigado en la técnica y ha descubierto de forma inesperada que un componente de catalizador que contiene un compuesto de benzoato de 1,3-diol con una determinada estructura (un diéster de diol obtenido haciendo reaccionar un diol de grupo no terminal que tiene más de 6 átomos de carbono en la cadena lineal con ácido benzoico que tiene al menos un grupo hidrocarbilo, es decir,  $C_m$  ( $m \geq 2$ ) sustituido) como compuesto donante de electrones interno muestra un excelente rendimiento global, tal como elevada actividad de polimerización y respuesta al hidrógeno en la polimerización de olefinas, en especial de propileno, o puede producir polímeros con un elevado índice de fluidez y satisfactoria elevada isotacticidad.
- 15 un grupo hidrocarbilo, es decir,  $C_m$  ( $m \geq 2$ ) sustituido) como compuesto donante de electrones interno muestra un excelente rendimiento global, tal como elevada actividad de polimerización y respuesta al hidrógeno en la polimerización de olefinas, en especial de propileno, o puede producir polímeros con un elevado índice de fluidez y satisfactoria elevada isotacticidad.
- 20 De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, proporciona un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que comprende magnesio, titanio, un halógeno y un donante de electrones, en el que el donante de electrones es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I):

25



en la que,  $R_1$  a  $R_4$ , idénticos o diferentes entre sí, pueden estar seleccionados independientemente de hidrógeno, halógenos, y grupos hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{10}$  sustituidos o no sustituidos, siendo al menos uno de  $R_1$  y  $R_2$  un grupo hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{10}$  sustituido o no

30

sustituido, y estando R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> opcionalmente unidos para formar un anillo;

en la que R<sub>5</sub> está seleccionado de grupos hidrocarbilo C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> sustituidos o no sustituidos, siendo *n* un número entero en el intervalo de 1 a 5; y

5

en la que R<sub>6</sub> está seleccionado de grupos hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> sustituidos o no sustituidos.

En lo que se refiere al componente de catalizador (también denominado como componente de catalizador sólido o componente sólido de catalizador) de la presente divulgación, el término “sustituido” significa que el hidrógeno en los grupos correspondientes puede estar opcionalmente sustituido con grupos alquilo o átomos de halógeno. Por ejemplo, dichos grupos alquilo lineales C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> sustituidos, grupos alquilo ramificados C<sub>3</sub> a C<sub>15</sub>, grupos cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>15</sub>, grupos arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, o grupos alcarilo o aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> significan que el hidrógeno en dichos grupos alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo puede estar opcionalmente sustituido con grupos o alquilo o átomos de halógeno. En la presente divulgación, grupos aril hidrocarbilo comprenden grupos aralquilo, aril alquenilo, etc. y grupos hidrocarbilo arilo comprenden grupos alcarilo, grupos alquenil arilo, etc.

10

15

En una realización específica del componente de catalizador anterior, en los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I), R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes entre sí, pueden estar seleccionados independientemente de hidrógeno, halógenos, grupos alquilo lineales C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> sustituidos o no sustituidos, grupos alquilo ramificados C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, grupos cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, grupos arilo C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub>, grupos alcarilo C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub> y grupos aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>;

20

en la que R<sub>5</sub> está seleccionado de grupos alquilo lineales C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> sustituidos o no sustituidos, grupos alquilo ramificados C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, grupos cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, grupos arilo C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub>, grupos alcarilo C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub> y grupos aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>; y

25

en la que R<sub>6</sub> está seleccionado de grupos alquilo lineales C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> sustituidos o no sustituidos, grupos alquilo ramificados C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, grupos cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, grupos arilo C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub>, grupos hidrocarbilo C<sub>7</sub> a C<sub>15</sub> y grupos hidrocarbilo C<sub>7</sub> a C<sub>15</sub>.

30

En otra realización específica del componente de catalizador anterior, en los compuestos de diéster de diol mostrados en la Figura (I), R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están seleccionados de hidrógeno, grupos alquilo lineales C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> (por ejemplo grupos alquilo lineales C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>) y grupos alquilo ramificados C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> halogenados o no halogenados;

35

en la que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> están seleccionados de hidrógeno, halógenos, y grupos alquilo lineales C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> y grupos alquilo ramificados C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> halogenados o no halogenados;

en la que R<sub>5</sub> está seleccionado de grupos alquilo lineales C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> y grupos alquilo ramificados C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> halogenados o no halogenados, siendo *n* igual a 1 o 2, preferiblemente, siendo *n* 1, y  
5 siendo R<sub>5</sub> un grupo para- u orto-sustituido; y

en la que R<sub>6</sub> está seleccionado de grupos alquilo lineales o ramificados C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, grupos cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>, grupos arilo C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub>, grupos aril alqueno C<sub>8</sub> a C<sub>15</sub>, grupos alcarilo C<sub>7</sub> a C<sub>15</sub>, y grupos aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>15</sub> halogenados o no halogenados, preferiblemente grupos aril alqueno C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>, grupos alcarilo C<sub>7</sub> a C<sub>15</sub> y grupos aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>15</sub> halogenados o no  
10 halogenados.

De acuerdo con la presente divulgación, al menos uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es un grupo hidrocarbilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> sustituido o no sustituido. Es decir, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> no están seleccionados simultáneamente de hidrógeno y halógenos. En otras palabras, como máximo uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> (es decir, R<sub>1</sub> o R<sub>2</sub>)  
15 está seleccionado de hidrógeno y halógenos. Dichos halógenos por ejemplo pueden comprender átomos de cloro, bromo y yodo.

En una realización específica de acuerdo con el componente de catalizador de la presente divulgación, los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I) son uno o  
20 más seleccionados del grupo que consiste en

bis(4-etil benzoato) de 2,4-hexanodiol,

bis(4-n-propil benzoato) de 2,4-hexanodiol,

bis(4-n-butil benzoato) de 2,4-hexanodiol,

bis(4-iso-butil benzoato) de 2,4-hexanodiol,

25 bis(4-terc-butil benzoato) de 2,4-hexanodiol,

bis(4-hexil benzoato) de 2,4-hexanodiol,

bis(4-etil benzoato) de 3-metil-2,4-hexanodiol,

bis(4-n-propil benzoato) de 3-metil-2,4-hexanodiol,

bis(4-n-butil benzoato) de 3-metil-2,4-hexanodiol,

30 bis(4-iso-butil benzoato) de 3-metil-2,4-hexanodiol,

bis(4-terc-butil benzoato) de 3-metil-2,4-hexanodiol,

bis(4-hexil benzoato) de 3-metil-2,4-hexanodiol,

bis(4-etil benzoato) de 3-etil-2,4-hexanodiol,

bis(4-n-propil benzoato) de 3-etil-2,4-hexanodiol,

35 bis(4-n-butil benzoato) de 3-etil-2,4-hexanodiol,

bis(4-iso-butil benzoato) de 3-etil-2,4-hexanodiol,

- bis(4-terc-butil benzoato) de 3-etil-2,4-hexanodiol,  
 bis(4-hexil benzoato) de 3-etil-2,4-hexanodiol,  
 bis(4-etil benzoato) de 3,5-heptanodiol,  
 bis(4-n-propil benzoato) de 3,5-heptanodiol,  
 5 bis(4-iso-propil benzoato) de 3,5-heptanodiol,  
 bis(4-n-butil benzoato) de 3,5-heptanodiol,  
 bis(4-iso-butil benzoato) de 3,5-heptanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 3,5-heptanodiol,  
 bis(4-pentil benzoato) de 3,5-heptanodiol,  
 10 bis(4-hexil benzoato) de 3,5-heptanodiol,  
 4-etil benzoato del ácido 3,5-heptanodiol-cinámico,  
 bis(4-etil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-n-propil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-iso-propil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol,  
 15 bis(4-n-butil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-iso-butil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-pentil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-hexil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol,  
 20 4-etil benzoato del ácido 4-metil-3,5-heptanodiol-cinámico  
 bis(4-etil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-n-propil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-iso-propil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-n-butil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol,  
 25 bis(4-iso-butil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-pentil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-hexil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol,  
 4-etil benzoato del ácido 4-etil-3,5-heptanodiol-cinámico  
 30 bis(4-terc-butil benzoato) de 4-n-propil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 4-n-butil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 4-metil-4-etil-3,5-heptanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 4-metil-4-n-propil-3,5-heptanodiol,  
 35 bis(4-n-propil benzoato) de 3-metil-2,4-heptanodiol,  
 bis(4-iso-propil benzoato) de 3-metil-2,4-heptanodiol,

- bis(4-terc-butil benzoato) de 4-metil-3,5-octanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4-etil-3,5-octanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4-n-propil-3,5-octanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4-n-butil-3,5-octanodiol,  
5 bis(4-terc-butil benzoato) de 4,4-dimetil-3,5-octanodiol,  
bis(4-n-propil benzoato) de 4,4-dietil-3,5-octanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4,4-di-n-propil-3,5-octanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4-metil-4-etil-3,5-octanodiol,  
bis(4-etil benzoato) de 4,6-nonanodiol,  
10 bis(4-n-propil benzoato) de 4,6-nonanodiol,  
bis(4-n-butil benzoato) de 4,6-nonanodiol,  
bis(4-iso-butil benzoato) de 4,6-nonanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4,6-nonanodiol,  
bis(4-hexil benzoato) de 4,6-nonanodiol,  
15 4-etil benzoato de ácido 4,6-nonanodiol-cinámico,  
bis(4-etil benzoato) de 5-metil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-n-propil benzoato) de 5-metil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-n-butil benzoato) de 5-metil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-iso-butil benzoato) de 5-metil-4,6-nonanodiol,  
20 bis(4-terc-butil benzoato) de 5-metil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-hexil benzoato) de 5-metil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-etil benzoato) de 5-etil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-n-propil benzoato) de 5-etil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-n-butil benzoato) de 5-etil-4,6-nonanodiol,  
25 bis(4-iso-butil benzoato) de 5-etil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 5-etil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-hexil benzoato) de 5-etil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 5-n-propil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-n-butil benzoato) de 5-n-butil-4,6-nonanodiol,  
30 bis(4-terc-butil benzoato) de 5,5-dimetil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-hexil benzoato) de 5,5-dietil-4,6-nonanodiol,  
bis(4-pentil benzoato) de 5,5-di-n-propil-4,6-nonanodiol, y  
bis(4-terc-butil benzoato) de 5,5-dibutil-4,6-nonanodiol.
- 35 En la presente divulgación, se conoce el procedimiento de preparación de compuestos donantes de electrones que se muestran en la Fórmula (I). Por ejemplo, los compuestos

donantes de electrones pueden prepararse haciendo reaccionar los dioles correspondientes con cloruros o anhídridos de acilo. Puede hacerse referencia al procedimiento de síntesis que se divulga en el documento US20050096389.

5 En el componente de catalizador anterior, tomando como base el peso total del componente de catalizador, el contenido de los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I) representa de 1 % a 25 % en peso, el contenido de titanio de 0,5 % a 8 % en peso, y el contenido de magnesio de 3 % a 25 % en peso. Preferiblemente, el contenido de los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I) representa de 5 % a 20 % en  
10 peso, el contenido de titanio 1 % a 6 % en peso, y el contenido de magnesio 10 % a 20 % en peso. Más preferiblemente, el contenido de los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I) representa de 8 % a 12 % en peso, el contenido de titanio 2 % a 4 % en peso, y el contenido de magnesio 15 % a 19 % en peso. El contenido de los diésteres de diol que se muestran en la Fórmula (I) puede medirse por cromatografía de líquidos, en la que se adopta  
15 una cromatografía de líquidos de alta resolución Waters-600E, con una columna de C-18, una temperatura de la columna de 30 °C, una fase móvil de metanol-agua a un caudal de 1,0 ml/min, y un detector ultravioleta. El contenido de titanio puede medirse por un espectrofotómetro ultravioleta-visible 752S, con ácido sulfúrico de 1 mol/l como solución blanca. Y el contenido de magnesio puede medirse por valoración con una solución de EDTA  
20 de 0,02 mol/l.

De acuerdo con otra realización específica de la presente divulgación, el componente de catalizador se prepara haciendo reaccionar compuestos de magnesio, compuestos de titanio y los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I).

25 En el componente de catalizador de la presente divulgación, tomando como base un mol de compuestos de magnesio, la dosificación de los compuestos de titanio está en el intervalo de 0,5 mol a 150 mol, y la dosificación de los compuestos de diéster de diol está en el intervalo de 0,01 mol a 5 mol, preferiblemente de 0,02 mol a 2 mol, y más preferiblemente de 0,02 mol a  
30 0,4 mol.

De acuerdo con la presente divulgación, los compuestos de magnesio están seleccionados del grupo que consiste en dihaluros de magnesio, compuestos de alcoxi magnesio, compuestos de alquil magnesio, hidratos o alcoholatos de dihaluros de magnesio y derivados  
35 de dihaluros de magnesio con átomos de halógeno de los mismos que están sustituidos con grupos alcoxi o grupos alcoxi halogenados, preferiblemente dihaluros de magnesio y

alcoholatos de los mismos, tales como dicloruro de magnesio, dibromuro de magnesio, diioduro de magnesio y alcoholatos de los mismos.

De acuerdo con la presente divulgación, los compuestos de titanio tienen preferiblemente una fórmula general de  $TiX_m(OR^1)_{4-m}$ , en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , X es un halógeno, y  $1 \leq m \leq 4$ . Los compuestos de titanio pueden, por ejemplo, estar seleccionados del grupo que consiste en tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, tetrabutoxi titanio, tetraetoxi titanio, cloruro de trietoxi titanio, dicloruro de dietoxi titanio y tricloruro de etoxi titanio, preferiblemente tetracloruro de titanio.

10

Debe señalarse particularmente que en una realización específica, la reacción comprende disolver compuestos de magnesio en un sistema disolvente compuesto de epóxidos orgánicos, compuestos de fósforo orgánicos y un diluyente inerte para formar una solución homogénea, que se va a mezclar con compuestos de titanio. A continuación, precipita un sólido en presencia de un agente de coprecipitación. Finalmente, el sólido se trata con compuestos que se muestran en la Fórmula (I), de modo que los compuestos que se muestran en la Fórmula (I) se cargarán sobre el sólido. El sólido puede tratarse luego con un tetrahaluro de titanio y un diluyente inerte cuando se considere necesario, sobre lo cual puede hacerse referencia al documento CN 85100997. En el componente de catalizador preparado como antes, el contenido de los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I) varía en el intervalo de 1 % a 25 % en peso, el contenido de titanio en el intervalo de 0,5 % a 8 % en peso, y el contenido de magnesio en el intervalo de 3 % a 25 % en peso. Preferiblemente, el contenido de los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I) varía en el intervalo de 5 % a 20 % en peso, el contenido de titanio en el intervalo de 1 % a 6 % en peso, y el contenido de magnesio en el intervalo de 10 % a 20 % en peso. Más preferiblemente, el contenido de los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I) varía en el intervalo de 8 % a 12 % en peso, el contenido de titanio en el intervalo de 2 % a 4 % en peso, y el contenido de magnesio en el intervalo de 15 % a 19 % en peso.

De acuerdo con la presente divulgación, tomando como base un mol de los compuestos de magnesio, la dosificación de los peróxidos orgánicos varía en el intervalo de 0,2 mol a 10 mol, la dosificación de los compuestos de fósforo orgánicos en el intervalo de 0,1 mol a 3 mol, y la dosificación del agente de coprecipitación en el intervalo de 0 mol a 1,0 mol.

De acuerdo con la presente divulgación, los epóxidos orgánicos pueden comprender los compuestos que están seleccionados del grupo que consiste en olefinas alifáticas, dienos,

olefinas alifáticas halogenadas, óxidos de dienos, éteres de glicidilo y éteres internos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono. Compuestos específicos de los mismos comprenden óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de butadieno, dióxido de butadieno, epiclorhidrina, glicidil metil éter, diglicidil éter y tetrahidrofurano.

5

De acuerdo con la presente divulgación, los compuestos de fósforo orgánicos pueden ser ésteres de hidrocarbilo o ésteres de hidrocarbilo halogenados de ácido ortofosfórico o ácido fosforoso. Compuestos específicos de los mismos comprenden ortofosfato de trimetilo, ortofosfato de trietilo, ortofosfato de tributilo, ortofosfato de trifenilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tributilo y fosfito de trifenilo.

10

De acuerdo con la presente divulgación, el agente de coprecipitación puede estar seleccionado del grupo que consiste en anhídridos orgánicos, ácidos orgánicos, éteres y cetonas. Compuestos específicos de los mismos comprenden anhídrido acético, anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido piromelítico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetona, metil etil cetona, benzofenona, dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, dibutil éter, diamil éter, etc.

15

De acuerdo con la presente divulgación, los compuestos de magnesio también pueden disolverse en un sistema disolvente que contiene compuestos de alcohol orgánico, que pueden ser alcoholes monohidroxilados con 2 a 8 átomos de carbono. Por ejemplo, la reacción puede comprender disolver los compuestos de magnesio en un disolvente inerte que contiene compuestos hidrocarbonados y compuestos de alcohol para formar una solución, que se va a mezclar con compuestos de titanio a, por ejemplo, de -40 °C a 40 °C, seguido de adición de compuestos donantes de electrones a, por ejemplo, de -40 °C a 150 °C. Después de llevar a cabo un lavado con un diluyente inerte se obtiene un componente de catalizador sólido. Los compuestos donantes de electrones pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I). En el componente de catalizador preparado antes, tomando como base el peso total del componente de catalizador, el contenido de los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I) varía en el intervalo de 3 % a 25 % en peso, el contenido de titanio en el intervalo de 0,5 % a 8 % en peso, y el contenido de magnesio en el intervalo de 8 % a 25 % en peso. Preferiblemente, el contenido de los compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I) varía en el intervalo de 5 % a 20 % en peso, el contenido de titanio en el intervalo de 1 % a 6 % en peso, y el contenido de magnesio en el intervalo de 10 % a 20 % en peso.

20

25

30

35

Los compuestos hidrocarbonados pueden comprender los compuestos que están seleccionados del grupo que consiste en alcanos  $C_6$  a  $C_{12}$  lineales o ramificados y compuestos hidrocarbonados aromáticos  $C_6$  a  $C_{15}$ , incluyendo específicamente hexano, heptano, octano, nonano, decano, benceno, tolueno, xileno, etc. Los compuestos de alcohol pueden comprender los seleccionados del grupo que consiste en alcoholes alifáticos, alcoholes cicloalifáticos y alcoholes aromáticos, en los que los alcoholes alifáticos pueden ser alcoholes alifáticos  $C_1$  a  $C_{10}$  lineales y ramificados; los alcoholes cicloalifáticos pueden ser alcoholes cicloalifáticos  $C_3$  a  $C_{10}$ ; y los alcoholes aromáticos pueden ser alcoholes de arilo  $C_6$  a  $C_{20}$  o alcoholes de alcarilo, incluyendo específicamente etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, octanol, iso-octanol, etc., o mezclas de los mismos. El diluyente inerte puede estar seleccionado del grupo que consiste en hexano, heptano, octano, decano, benceno, tolueno, y xileno.

El componente de catalizador de la presente divulgación también puede prepararse por los siguientes procedimientos.

Procedimiento 1: El componente de catalizador puede prepararse por el procedimiento que se divulga en el documento CN 1040379. En primer lugar, un compuesto de magnesio y compuesto de alcohol orgánico con una razón molar en el intervalo de 2:1 a 5:1 entre ellos se mezclan con un diluyente inerte. La temperatura de la mezcla resultante se eleva hasta el intervalo de 120 °C a 150 °C, que precede a la adición de un anhídrido en una cantidad tal que permite que la razón molar del magnesio al anhídrido esté en el intervalo de 5:1 a 10:1, seguido por reacción de 1 a 5 horas. A continuación, se añade un alcoholato enfriado hasta temperatura ambiente en una solución del compuesto de titanio que está preenfriada hasta una temperatura en el intervalo de -15 °C a -40 °C, a una razón de cantidades entre ellos tal que permite que la razón molar de titanio a magnesio esté en el intervalo de 20:1 a 50:1. La temperatura se eleva hasta 90 °C a 110 °C, después de lo cual se añade un compuesto mostrado en la Fórmula (I) en una cantidad tal que permite que la razón molar de magnesio a donante de electrones interno esté en el intervalo de 2:1 a 10:1, seguido de reacción a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 130 °C durante 1 a 3 horas. A continuación las partículas sólidas se separan por filtración. Las partículas sólidas se añaden a una solución de compuesto de titanio en una cantidad tal que permite que la razón molar de titanio a magnesio esté en el intervalo de 20:1 a 50:1, que precede a la reacción a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 130 °C bajo agitación durante 1,5 a 3 horas. Las partículas sólidas se obtienen por filtración, lavado con un diluyente inerte a una temperatura en el intervalo de 50 °C a 80 °C, y

se secan para obtener el componente de catalizador.

Procedimiento 2: El componente de catalizador sólido puede prepararse haciendo reaccionar el compuesto de titanio de la presente divulgación, específicamente  $TiCl_4$ , por ejemplo, con un aducto que tiene una fórmula general de  $MgCl_2 \cdot pROH$ . En la fórmula  $MgCl_2 \cdot pROH$ , "p" es un número en el intervalo de 0,1 a 6, preferiblemente de 2 a 3,5, y "R" es un grupo hidrocarbilo que tiene 1 a 18 átomos de carbono. El aducto puede prepararse de forma adecuada en esferas de la siguiente forma. En presencia de un compuesto hidrocarbonado inerte que es inmiscible con el aducto, se mezcla un alcohol (ROH) con  $MgCl_2$  para formar una emulsión, que se inactiva, de modo que el aducto puede solidificarse en forma de partículas esféricas. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con un compuesto de titanio. De forma alternativa, antes de reaccionar con el compuesto de titanio puede, en primer lugar, retirarse el alcohol del aducto bajo control térmico a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 130 °C, después de lo cual tendrán en general menos de 3 mol, preferiblemente 0,1 a 2,7 mol de alcohol por mol de aducto. El aducto, ya sea sin alcohol o no, puede suspenderse en  $TiCl_4$  frío (normalmente 0 °C) para formar una mezcla, que se calienta hasta una temperatura en el intervalo de 80 °C a 130 °C mediante una programación de la temperatura y se mantiene constante durante 0,1 a 2 horas para la reacción entre el aducto y el compuesto de titanio. El tratamiento anterior con  $TiCl_4$  puede llevarse a cabo una o más veces durante las cuales puede añadirse para el tratamiento un compuesto que se muestra en la Fórmula (I) de la presente divulgación, que también puede llevarse a cabo una o más veces.

El componente de catalizador puede prepararse de forma específica por el procedimiento que se divulga en el documento CN 1091748. Una masa fundida de alcoholato de cloruro de magnesio se dispersa en un sistema dispersante de aceite blanco y aceite de silicona a una velocidad de mezcla para formar una emulsión, que se deja en un refrigerante líquido para que se refrigere y se endurezca en microesferas del alcoholato de cloruro de magnesio. El refrigerante líquido puede ser un disolvente hidrocarbonado inerte que tenga una baja temperatura de ebullición, tal como éter de petróleo, pentano, hexano, heptano, etc. Las microesferas de alcoholato de cloruro de magnesio obtenidas se lavan y secan para formar un soporte esférico, en el que la razón molar del alcohol a cloruro de magnesio varía en el intervalo de 2:1 a 3:1, preferiblemente de 2:1 a 2,5:1, y el soporte tiene un tamaño de grano en el intervalo de 10  $\mu m$  a 300  $\mu m$ , preferiblemente de 30  $\mu m$  a 150  $\mu m$ .

El soporte esférico anterior se trata con una cantidad en exceso de tetracloruro de titanio a una baja temperatura. Aunque la temperatura se eleva de forma gradual, se añade un donante de

electrones que se muestra en la Fórmula (I) de la presente divulgación. Después del tratamiento anterior, el soporte esférico se lava una pluralidad de veces con un disolvente inerte y luego se seca para obtener el componente de catalizador en la forma de un polvo sólido esférico. La razón molar del tetracloruro de titanio a cloruro de magnesio varía en el intervalo de 20:1 a 200:1, preferiblemente de 30:1 a 60:1. La temperatura inicial de tratamiento varía en el intervalo de -30 °C a 0 °C, preferiblemente de -25 °C a -20 °C, y temperatura final de tratamiento varía en el intervalo de 80 °C a 136 °C, preferiblemente de 100 °C a 130 °C.

Procedimiento 3: Se añade un compuesto de dialcoxi magnesio a un compuesto hidrocarbonado aromático bajo agitación para formar una suspensión, que se trata con tetracloruro de titanio a una temperatura en el intervalo de -20 °C a 100 °C. La reacción entre ellos se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 0 °C a 130 °C, durante la cual, se añade un donante de electrones que se muestra en la Fórmula (I) de la presente divulgación a una temperatura en el intervalo de -20 °C a 130 °C, para obtener un sólido. El sólido se lava a continuación con un compuesto hidrocarbonado aromático, se trata con tetracloruro de titanio en un disolvente aromático a una temperatura en el intervalo de 0 °C a 130 °C, se lava con un disolvente inerte y se bombea seco para obtener el componente de catalizador. Tomando como base un mol del compuesto de dialcoxi magnesio, la dosificación de tetracloruro de titanio varía en el intervalo de 0,5 mol a 100 mol, y la dosificación del donante de electrones varía en el intervalo de 0,01 mol a 10 mol.

Procedimiento 4: Puede usarse tetracloruro de titanio o una solución de un compuesto hidrocarbonado aromático para halogenar un compuesto de dihidroxicarbonilo magnesio tal como un compuesto de dialcoxi magnesio o un compuesto de diariloxi magnesio a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 130 °C. La halogenación anterior puede repetirse una vez o una pluralidad de veces, durante la cual puede añadirse un compuesto que se muestra en la Fórmula (I) de la presente divulgación.

Procedimiento 5: El procedimiento que se divulga en el documento US 4540679 se usa para preparar el componente de catalizador de la presente divulgación. Para comenzar, se hace reaccionar un alcoholato de magnesio con dióxido de carbono para preparar un soporte de hidrocarbilo carbonato de magnesio. Se hace reaccionar un compuesto de metal de transición (preferiblemente un compuesto de titanio tetravalente) con el soporte de hidrocarbilo carbonato de magnesio, y un donante de electrones que se muestra en la Fórmula (I) de la presente divulgación en un disolvente inerte a una determinada razón, donde la razón molar del metal de transición al magnesio es al menos 0,5:1, y la dosificación del donante de electrones que

se muestra en la Fórmula (I) de la presente divulgación es como máximo 1,0 mol por gramo de átomos de titanio. El disolvente inerte se purificará para eliminar sustancias tales como agua, oxígeno y dióxido de carbono que causan fácilmente envenenamiento del catalizador. La reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de -10 °C a 170 °C durante un período de varios minutos a varias horas.

El componente de catalizador de la presente divulgación también puede prepararse formando una emulsión con un compuesto de magnesio, un donante de electrones, etc., en un diluyente, seguido de la adición de un compuesto de titanio para fijar para formar un sólido esférico, que a continuación se trata para obtener el componente de catalizador.

En uno cualquiera de los procedimientos mencionados, los donantes de electrones que se muestran en la Fórmula (I) pueden añadirse bien en forma de compuestos o en otras formas. Por ejemplo, puede usarse un precursor adecuado de un donante de electrones que se muestra en la Fórmula (I) para obtener *in-situ* el donante de electrones mediante, por ejemplo, reacciones químicas conocidas tales como reacciones de esterificación, etc.

De acuerdo con otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende los siguientes componentes:

componente a): el componente de catalizador de acuerdo con el primer aspecto de la presente divulgación; y

componente b): compuestos de alquilaluminio.

En los catalizadores anteriores, los compuestos de alquilaluminio tienen la fórmula general de  $AlR_nX_{3-n}$ , en la que R puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, y grupos hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , y  $1 \leq n \leq 3$ . Más específicamente, los compuestos de alquilaluminio pueden seleccionarse del grupo que consiste en trietilaluminio, tripropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-iso-butilaluminio, tri-n-octilaluminio, tri-iso-octilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-iso-butilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-iso-butilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y dicloruro de etilaluminio, preferiblemente trietilaluminio y tri-iso-butilaluminio.

La dosificación de los compuestos de alquilaluminio puede ser una dosificación convencional en la técnica. De acuerdo con una realización preferida de la presente divulgación, la razón molar de componente a) a componente b) basada en la razón molar de titanio a aluminio varía

en el intervalo de 1:5 a 1:1000, por ejemplo de 1:20 a 1:250.

En el catalizador anterior, el catalizador comprende además componente c): un donante de electrones externo, que está seleccionado del grupo que consiste en compuestos de organosilicio, éteres, ésteres y mezclas de los mismos. Cuando se añade el donante de electrones externo, pueden obtenerse polímeros olefínicos con alta estereoregularidad, por ejemplo, compuestos de organosilicio que tienen una fórmula general de  $R_nSi(OR')_{4-n}$ , en la que  $0 \leq n \leq 3$ ; R y R', idénticos o diferentes entre sí, pueden ser grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilo halogenado y amino; y R también puede ser un átomo de halógeno o de hidrógeno.

Compuestos específicos de los mismos pueden seleccionarse del grupo que consiste en 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-terc-butil dimetoxi silano, preferiblemente ciclohexil metil dimetoxi silano y difenil dimetoxi silano. Los compuestos donantes de electrones externos también pueden ser compuestos éter tales como 1,3-diéter, compuestos éster tales como compuestos monobenzoato, dibenzoato y diéster de diol, y mezclas de compuestos de organosilicio, éteres y ésteres.

En el catalizador anterior, la dosificación del compuesto donante de electrones externo puede ser una dosis convencional en la técnica. De acuerdo con una realización preferida de la presente divulgación, la razón molar de componente c) a componente a) basada en silicio (o éteres o ésteres) a titanio varía en el intervalo de 0:1 a 500:1, por ejemplo, 0,1:1 a 500:1, 0,1:1 a 100:1, o 1:1 a 50:1.

El catalizador de la presente divulgación puede añadirse directamente al reactor para la polimerización. De forma alternativa, el catalizador puede participar primero en una reacción de prepolimerización antes de la polimerización. En la presente divulgación, el término "prepolimerización" se refiere a polimerización a una menor conversión. De acuerdo con la presente divulgación, el catalizador de prepolimerización comprende el componente de catalizador sólido anterior y prepolímeros obtenidos en la prepolimerización entre el componente de catalizador sólido y olefinas, estando las múltiples prepolimerizaciones de los mismos en el intervalo de 0,1 g a 1000 g de polímeros olefínicos por g de componente de catalizador.

Las mismas  $\alpha$ -olefinas que se han citado antes, preferiblemente etileno o propileno, pueden usarse para la prepolimerización. De forma específica, para la polimerización se prefiere

particularmente una mezcla de etileno o propileno con una o una pluralidad de  $\alpha$ -olefinas que representan como máximo un 20 % en moles. Preferiblemente, la conversión del componente de catalizador en la prepolimerización es de aproximadamente 0,2 g a 800 g de polímeros por g de componente de catalizador sólido.

5

El procedimiento de prepolimerización puede llevarse a cabo en fase líquida o gaseosa a una temperatura en el intervalo de -40 °C a 80 °C, preferiblemente de -20 °C a 50 °C. Las etapas de la prepolimerización pueden llevarse a cabo en línea como una porción de una polimerización continua, o pueden llevarse a cabo de forma independiente en una operación discontinua. Con el fin de preparar 0,5 a 20 g de polímeros por g de componente de catalizador sólido usado, se prefiere de forma particular la prepolimerización de propileno y el catalizador de la presente divulgación. La presión de la polimerización varía en el intervalo de 0,01 MPa a 10 MPa.

10

De acuerdo con otro aspecto más de la presente divulgación, se proporciona un procedimiento de polimerización, en el que las olefinas se polimerizan en presencia del componente de catalizador sólido anterior, el catalizador o catalizador de prepolimerización.

15

El catalizador de la presente divulgación puede añadirse directamente al reactor para la polimerización. De forma alternativa, puede llevarse a cabo primero la prepolimerización de olefinas en presencia del catalizador para obtener un catalizador de prepolimerización, que se añadirá al reactor para la polimerización.

20

La polimerización de olefinas de la presente divulgación puede llevarse a cabo mediante un procedimiento conocido para la polimerización en fase líquida o gaseosa, o en una combinación de etapas de fase líquida y fase gaseosa. También puede usarse una técnica de rutina tal como un proceso en suspensión, o un lecho fluidizado en fase gas, etc. Preferiblemente, se adopta una temperatura de polimerización en el intervalo de 0 °C a 150 °C, preferiblemente de 60 °C a 90 °C.

25

30

Las olefinas de la presente divulgación tienen una fórmula general de  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en la que R es hidrógeno o un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  o arilo. Por ejemplo, las olefinas pueden seleccionarse del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno y 1-hexeno, preferiblemente se seleccionan de etileno y propileno. Por ejemplo, puede llevarse a cabo la homopolimerización de propileno o la copolimerización de propileno y otras olefinas. El procedimiento de la presente divulgación también puede aplicarse en, por ejemplo, la

35

homopolimerización de etileno, y la copolimerización de etileno y  $\alpha$ -olefinas tales como propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno y 4-metil-1-penteno.

5 Cabe señalar que, el componente de catalizador de la presente divulgación contiene un diéster de diol que se muestra en la Fórmula (I) que contiene una estructura especial. El diéster de diol se obtiene haciendo reaccionar un diol de grupo no terminal que tiene más de 6 átomos de carbono en la cadena lineal con ácido benzoico que contiene al menos un grupo hidrocarbilo, es decir,  $C_m$  ( $m \geq 2$ ) sustituido. El diéster de diol que contiene una estructura especial puede mejorar adicionalmente la respuesta al hidrógeno y la actividad de  
10 polimerización del catalizador, y produce olefinas que tienen un alto índice de fluidez y alta isotacticidad. Es decir, cuando los polímeros obtenidos en la presente divulgación tienen igual índice de fluidez, es decir, una respuesta a hidrógeno igual, que los polímeros obtenidos usando diésteres de diol de otras estructuras, los polímeros de la presente divulgación tendrían con toda certeza una mayor isotacticidad, mientras que cuando los polímeros  
15 obtenidos en la presente divulgación tienen igual isotacticidad que los polímeros obtenidos usando ésteres de diol de otras estructuras, los polímeros de la presente divulgación tendrían con toda certeza un mayor índice de fluidez, es decir, una mayor respuesta a hidrógeno.

De acuerdo con la presente divulgación, cuando el sistema de catalizador que contiene un  
20 compuesto de diéster de diol que se muestra en la Fórmula (I) de la presente divulgación se usa en la polimerización de olefinas, el catalizador muestra un buen rendimiento global, incluyendo alta actividad catalítica. En particular, en presencia de hidrógeno altamente concentrado, el catalizador tiene una respuesta al hidrógeno mejorada y/o puede mejorarse de forma significativa la isotacticidad de los polímeros obtenidos. El catalizador de la presente  
25 divulgación es beneficioso para obtener polímeros con alto índice de fluidez y alta isotacticidad, y para el desarrollo de polímeros de diferentes calidades.

### **Descripción detallada de las realizaciones**

30 Los siguientes ejemplos se usan para explicar y describir la presente divulgación, y no para limitar la presente divulgación en modo alguno.

Procedimientos de prueba:

35 1. Se prueba el índice isotáctico de un polímero por extracción con heptano (6 horas de extracción con heptano a ebullición): se colocan 2 g de una muestra seca del polímero en un

extractor para extraer con heptano a ebullición durante 6 horas. A continuación, se seca el resto hasta un peso constante (g), que se divide por 2 para obtener el índice isotáctico del polímero.

- 5 2. El índice de fluidez (MI) de un polímero se prueba por el ensayo normalizado GB/T 3682-2000.
3. Medida por resonancia magnética nuclear: Se usa un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker dmX 300 para la medida de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz; el disolvente:  $\text{CDCl}_3$ ; patrón interno: TMS; temperatura de medida: 300 K)
- 10

### Síntesis de compuestos donantes de electrones

Se toma como ejemplo la síntesis del compuesto ID3, es decir, bis(4-n-propil benzoato) de 3,5-heptanodiol.

15

Se añade una solución en metanol de 3,5-heptadiona (14,2 g de 3,5-heptadiona/30 ml de metanol) gota a gota a una mezcla de 2,5 g de borohidruro de sodio, 0,05 g de hidróxido de sodio y 25 ml de agua a una temperatura en el intervalo de 0 °C a 10 °C. Tras completarse, se elimina el disolvente por destilación a presión reducida y el residuo de la misma se extrae con acetato de etilo. A continuación, se lleva a cabo de nuevo la eliminación del disolvente y se obtiene y 3,5-heptanodiol con un rendimiento de 92 %. Para la caracterización por infrarrojos se usa el espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier Nicolet 6700. Los espectros IR de los mismos indican un fuerte pico de adsorción a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , y ausencia de pico de adsorción alrededor de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , que es evidencia de reacción de reducción completa.

20

25

En 0,03 mol de 3,5-heptanodiol, se añaden 30 ml de tetrahidrofurano y 0,09 mol de piridina. A continuación, se añaden bajo agitación 0,075 mol de cloruro de 4-n-propil-benzoilo. La reacción se calienta a reflujo durante 4 horas. Después de enfriar, se añaden 20 ml de solución salina saturada. La mezcla de reacción se extrae con acetato de etilo. El extracto de esto se seca seguidamente con sulfato de sodio anhidro y luego se filtra. Después de realizar la eliminación del disolvente, se purifica un producto bruto con una columna cromatográfica para obtener un líquido viscoso incoloro, es decir, bis(4-n-propil benzoato) de 3,5-heptanodiol, cuyos datos de caracterización se listan a continuación.

30

35

RMN de  $^1\text{H}$  (TMS,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  0,92~1,03 (12H, m,  $-\text{CH}_3$ ); 1,62~1,71 (4H, m,  $-\text{CH}_2$ ); 1,74~1,81 (4H, m,  $-\text{CH}_2$ ); 1,94~2,28 (2H, m,  $-\text{CH}_2$ ); 2,59~2,70 (4H, m,  $-\text{CH}_2$ ); 5,18~5,25 (2H, m,  $-\text{CH}$ ); 7,15~7,30 (4H, m,  $-\text{C}_6\text{H}_4$ -); 7,88~8,04 (4H, m,  $-\text{C}_6\text{H}_4$ -).

- 5 UPLC: cromatografía líquida de alta resolución de Waters Acquity, con una columna de BEH C-18, una temperatura de columna de 30 °C, una fase móvil de acetonitrilo-agua a un caudal de 0,5 ml/min, y se usa un detector ultravioleta. La observación se lleva a cabo a una posición de 229 nm. Los datos obtenidos de la misma son como sigue: tiempo de residencia 9,931 min (37,7 %), picos de bis(4-n-propil benzoato) de (3S,5S)-3,5-heptanodiol y bis(4-n-propil benzoato) de (3R,5R)-3,5-heptanodiol; tiempo de residencia 11,160 min, pico de bis(4-n-propil benzoato) de meso-3,5-heptanodiol.

### Ejemplos 1 a 5

- 15 Preparación de un componente de catalizador

En un reactor en el que el aire se ha reemplazado adecuadamente con nitrógeno de alta pureza se añaden sucesivamente 6,0 g de cloruro de magnesio, 119 ml de tolueno, 5 ml de epoxi cloropropano y 15,6 ml de fosfato de tributilo (TBP). La temperatura se eleva hasta 20 50 °C bajo agitación y se mantiene constante durante 2,5 horas hasta que el sólido se disuelve totalmente. A continuación, se añaden 1,7 g de anhídrido ftálico, y la temperatura se mantiene durante 1 hora. La temperatura se reduce a continuación hasta por debajo de -25 °C, seguido de adición de 70 ml de  $\text{TiCl}_4$  en una hora. Después de esto, la temperatura se eleva lentamente hasta 80 °C, durante lo cual precipita de forma gradual un sólido. Seguidamente, 25 se añaden 4,6 mmol del compuesto de diéster de diol (I) como se muestra en la Tabla 1 y la temperatura se mantiene constante durante una hora. Después de filtración, se añaden 80 ml de tolueno en el reactor y se realiza un lavado dos veces para obtener un precipitado sólido.

A continuación, se añaden 60 ml de tolueno y 40 ml de  $\text{TiCl}_4$  en el reactor y se eleva la 30 temperatura hasta 108 °C, seguido de 2 horas de tratamiento. Se separa el filtrado, que precede a la adición de otros 60 ml de tolueno y 40 ml de  $\text{TiCl}_4$ . La temperatura se eleva entonces de nuevo hasta 108 °C, seguido de otras 2 horas de tratamiento y luego se separa el filtrado. Después de esto, se añaden otros 60 ml de tolueno, y se realiza un lavado una vez en estado de ebullición. A continuación se añaden 60 ml de hexano, seguido de dos lavados. 35 Después de la adición de otros 60 ml de hexano, se lleva a cabo otro lavado dos veces a temperatura ambiente para obtener el componente de catalizador. Compuestos de diéster de

diol específicos se muestran en la Tabla 1.

### **Ejemplos comparativos 1 a 2**

- 5 Las etapas son similares a las de los Ejemplos 1 a 5, salvo porque se añaden diferentes compuestos de diéster de diol en los reactores correspondientes. En la Tabla 1 se muestran compuestos de diéster de diol específicos.

### **Ejemplos 6 a 9**

10

Bajo protección de nitrógeno, se añaden en un reactor de 500 ml provisto de un agitador 4,8 g de cloruro de magnesio anhidro, 19,5 g de isooctanol y 19,5 g de decano como disolvente. La temperatura se eleva hasta 130 °C, seguido de reacción de 1,5 horas hasta que se disuelve totalmente el cloruro de magnesio. Se añaden 1,1 g de anhídrido ftálico en el reactor y la

15 temperatura se mantiene constante a 130 °C, seguido de reacción de una hora para obtener un alcoholato, que a continuación se enfría hasta temperatura ambiente.

20

Bajo protección de nitrógeno, se añade gota a gota el alcoholato anterior en 120 ml de una solución de  $TiCl_4$  previamente enfriada hasta -22 °C. La temperatura se eleva lentamente hasta 100 °C, seguido de adición de 10 mmol de compuestos de diéster de diol que se muestran en la Fórmula (I) respectivamente. La temperatura se eleva hasta 110 °C y se mantiene constante durante 2 horas, que precede a una filtración en caliente. A continuación, se añaden 120 ml de  $TiCl_4$  y la temperatura se eleva hasta 110 °C y se mantiene constante durante 1 hora, seguido de filtración. Las partículas sólidas se lavan con hexano anhidro

25 cuatro veces y luego se secan para obtener el componente de catalizador. Compuestos de diéster de diol específicos se muestran en la Tabla 1.

30

### **Ejemplos comparativos 3 a 4**

- 30 Las etapas son similares a las de los Ejemplos 6 a 9, salvo porque se añaden diferentes compuestos de diéster de diol en los reactores correspondientes. En la Tabla 1 se muestran compuestos de diéster de diol específicos.

### **Experimentos de polimerización de propileno**

35

Los componentes de catalizador preparados en los ejemplos y ejemplos comparativos

anteriores se usan respectivamente en la polimerización de propileno, que se lleva a cabo en las siguientes etapas. En un reactor de acero inoxidable de 5 litros en el que el aire se ha reemplazado adecuadamente por propileno gaseoso, se añaden 2,5 mmol de  $AlEt_3$ , 0,1 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMMS), 8 mg a 10 mg de los componentes de catalizador sólidos preparados como antes y una determinada cantidad de hidrógeno. Después de alimentar 2,3 litros de propileno líquido al reactor, la temperatura se eleva hasta 70 °C y se mantiene constante durante una hora. Seguidamente, se lleva a cabo enfriamiento y reducir la presión para obtener los polvos de PP de los Ejemplos 1 a 9, y Ejemplos comparativos 1 a 4. Los datos son como se muestran en la Tabla 1.

10

Tabla 1 Resultado de la polimerización de propileno

Número	Compuesto de diéster de diol	Actividad de polimerización (kg de PP/g de catalizador)		Índice de fluidez (g/10min)		Índice isotáctico (%)	
		1,2 NL Hidrógeno	7,2 NL Hidrógeno	1,2 NL Hidrógeno	7,2 NL Hidrógeno	1,2 NL Hidrógeno	7,2 NL Hidrógeno
Ejemplo 1	ID1	57,5	68,5	1,7	30,1	98,9	96,6
Ejemplo 2	ID2	58,5	69,8	1,7	31,9	98,8	96,6
Ejemplo 3	ID3	60,5	71,0	1,9	36,5	98,5	96,1
Ejemplo 4	ID4	52,9	60,4	2,4	55,8	98,3	95,5
Ejemplo comparativo 1	ID5	50,9	58,6	1,7	28,3	98,2	95,0
Ejemplo comparativo 2	ID6	60,0	69,0	0,9	15,1	98,8	97,1
Ejemplo 5	ID7	52,2	/	1,6	/	97,2	/
Ejemplo 6	ID8	56,1	/	2,6	/	98,1	/
Ejemplo 7	ID9	58,2	70,5	2,6	45,7	98,8	96,5
Ejemplo 8	ID10	57,5	68,4	2,5	49,9	98,5	96,4
Ejemplo 9	ID11	54,8	62,0	2,7	50,9	98,2	96,0
Ejemplo comparativo 3	ID5	50,0	58,0	2,3	30,0	98,3	95,1
Ejemplo comparativo 4	ID12	63,1	73,6	4,9	72,4	94,7	85,4

ID1: bis(4-n-propil benzoato) de 2,4-hexanodiol

ID2: bis(4-terc-butil benzoato) de 3,5-heptanodiol

15 ID3: bis(4-n-propil benzoato) de 3,5-heptanodiol

ID4: bis(4-n-butil benzoato) de 3,5-heptanodiol

ID5: bis-benzoato de 3,5-heptanodiol

ID6: bis(4-n-propil benzoato) de 2,4-pentanodiol

ID7: 4-n-propil benzoato del ácido 3,5-heptanodiol cinámico

ID8: bis(4-terc-butil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol

ID9: bis(4-n-butil benzoato) de 3,5-octanodiol

ID10: bis(4-n-butil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol

5 ID11: bis(4-iso-butil benzoato) de 3,5-heptanodiol

ID12: bis(4-n-propil benzoato) de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol

Los datos anteriores indican que el catalizador que tiene una estructura especial (que se muestra en la Fórmula (I) que se obtiene haciendo reaccionar un diol de grupo no terminal que

10 tiene más de 6 átomos de carbono en la cadena lineal con ácido benzoico que tiene al menos un grupo hidrocarbilo, es decir,  $C_m$  ( $m \geq 2$ ) sustituido) que se proporciona por la presente divulgación presenta un rendimiento global bastante bueno. Comparado con los diésteres de diol de los ejemplos comparativos que se obtienen haciendo reaccionar un diol de grupo no terminal con ácido benzoico (como el adaptado en los Ejemplos comparativos 1 y 3), el

15 compuesto de diéster de diol que tiene una estructura especial (que se muestra en la Fórmula (I) que se obtiene haciendo reaccionar un diol de grupo no terminal que tiene más de 6 átomos de carbono en la cadena lineal con ácido benzoico que tiene al menos un grupo hidrocarbilo, es decir,  $C_m$  ( $m \geq 2$ ) sustituido) que se proporciona por la presente divulgación no solo mejora de forma significativa la actividad del catalizador, sino que también mejora la respuesta al

20 hidrógeno del catalizador (es decir, el polímero obtenido tiene un alto índice de fluidez) e isotacticidad del polímero, en especial en presencia de hidrógeno altamente concentrado. Comparado con el diéster de pentil diol que se adopta en el Ejemplo comparativo 2, el compuesto de diéster de diol de la presente divulgación mejora de forma significativa el índice de fluidez del polímero, en especial el índice de fluidez del polímero en presencia de

25 hidrógeno altamente concentrado, a condición de que se mantenga una alta isotacticidad del polímero. Es decir, el compuesto de diéster de diol de la presente divulgación mejora la respuesta al hidrógeno del catalizador. Comparado con el diéster de diol que se usa en el Ejemplo comparativo 4, que contiene una cadena lateral en la posición  $\alpha$  de la cadena principal (es decir, no contiene posición  $\alpha$  entre dos grupos hidroxilo), el compuesto de diéster

30 de diol de la presente divulgación mejora enormemente la isotacticidad del polímero a condición de que se mantenga una alta actividad del catalizador.

Cabe señalar que los ejemplos anteriores se usan únicamente para explicar, y no para limitar la presente divulgación en modo alguno. Aunque la presente divulgación se ha descrito con

35 referencia a ejemplos preferibles, se sobreentiende que los términos y expresiones adoptados son para describir y explicar en lugar de limitar la presente divulgación. La presente

divulgación puede modificarse dentro del ámbito de las reivindicaciones, o puede enmendarse sin alejarse del ámbito o espíritu de la presente divulgación. Aunque la presente divulgación se describe con procedimientos, materiales y ejemplos específicos, el ámbito de la presente divulgación en el presente documento no estará limitado por los ejemplos divulgados particularmente que se han descrito antes, sino que puede extenderse a otros procedimientos y usos que tienen las mismas funciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Un componente de catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende magnesio, titanio, un halógeno y un donante de electrones, en el que el donante de electrones
- 5 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos de diéster de diol, en el que los compuestos de diéster de diol son uno o más seleccionados del grupo que consiste en
- bis(4-n-propil benzoato) de 2,4-hexanodiol,  
bis(4-iso-butil benzoato) de 2,4-hexanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 2,4-hexanodiol,
- 10 bis(4-n-propil benzoato) de 3-metil-2,4-hexanodiol,  
bis(4-iso-butil benzoato) de 3-metil-2,4-hexanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 3-metil-2,4-hexanodiol,  
bis(4-n-propil benzoato) de 3-etil-2,4-hexanodiol,  
bis(4-iso-butil benzoato) de 3-etil-2,4-hexanodiol,
- 15 bis(4-terc-butil benzoato) de 3-etil-2,4-hexanodiol,  
bis(4-n-propil benzoato) de 3,5-heptanodiol,  
bis(4-iso-propil benzoato) de 3,5-heptanodiol,  
bis(4-iso-butil benzoato) de 3,5-heptanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 3,5-heptanodiol,
- 20 bis(4-n-propil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol,  
bis(4-iso-propil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol,  
bis(4-iso-butil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4-metil-3,5-heptanodiol,  
bis(4-n-propil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol,
- 25 bis(4-iso-propil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol,  
bis(4-iso-butil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4-etil-3,5-heptanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4-n-propil-3,5-heptanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4-n-butil-3,5-heptanodiol,
- 30 bis(4-terc-butil benzoato) de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4-metil-4-etil-3,5-heptanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4-metil-4-n-propil-3,5-heptanodiol,  
bis(4-n-propil benzoato) de 3-metil-2,4-heptanodiol,  
bis(4-iso-propil benzoato) de 3-metil-2,4-heptanodiol,
- 35 bis(4-terc-butil benzoato) de 4-metil-3,5-octanodiol,  
bis(4-terc-butil benzoato) de 4-etil-3,5-octanodiol,

- bis(4-terc-butil benzoato) de 4-n-propil-3,5-octanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 4-n-butil-3,5-octanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 4,4-dimetil-3,5-octanodiol,  
 bis(4-n-propil benzoato) de 4,4-dietil-3,5-octanodiol,  
 5 bis(4-terc-butil benzoato) de 4,4-di-n-propil-3,5-octanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 4-metil-4-etil-3,5-octanodiol,  
 bis(4-n-propil benzoato) de 4,6-nonanodiol,  
 bis(4-iso-butil benzoato) de 4,6-nonanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 4,6-nonanodiol,  
 10 bis(4-n-propil benzoato) de 5-metil-4,6-nonanodiol,  
 bis(4-iso-butil benzoato) de 5-metil-4,6-nonanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 5-metil-4,6-nonanodiol,  
 bis(4-n-propil benzoato) de 5-etil-4,6-nonanodiol,  
 bis(4-iso-butil benzoato) de 5-etil-4,6-nonanodiol,  
 15 bis(4-terc-butil benzoato) de 5-etil-4,6-nonanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 5-n-propil-4,6-nonanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 5,5-dimetil-4,6-nonanodiol,  
 bis(4-terc-butil benzoato) de 5,5-dibutil-4,6-nonanodiol.
- 20 2. El componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que el componente de catalizador se prepara haciendo reaccionar compuestos de magnesio, compuestos de titanio, y los compuestos de diéster de diol.
3. El componente de catalizador según la reivindicación 2, en el que los compuestos de  
 25 magnesio están seleccionados del grupo que consiste en dihaluros de magnesio, compuestos de alcoxi magnesio, compuestos de alquil magnesio, hidratos o alcoholatos de dihaluros de magnesio, y derivados de dihaluros de magnesio con átomos de halógeno de los mismos que están sustituidos con grupos alcoxi o grupos alcoxi halogenados, preferiblemente dihaluros de magnesio y alcoholatos de los mismos; y
- 30 en el que los compuestos de titanio tienen una fórmula general de  $TiX_m(OR^1)_{4-m}$ , siendo  $R^1$  un grupo hidrocarbilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , X un halógeno, y  $1 \leq m \leq 4$ , siendo preferiblemente tetracloruro de titanio.
4. El componente de catalizador según la reivindicación 2 o 3, en el que basada en un mol de  
 35 los compuestos de magnesio, la dosificación de los compuestos de titanio varía en el intervalo de 0,5 mol a 150 mol, y la de los compuestos de diéster de diol en el intervalo de 0,01 mol a 5

mol, preferiblemente de 0,02 mol a 2 mol, y más preferiblemente de 0,02 mol a 4 mol.

5. Un catalizador para polimerización de olefinas, que comprende los siguientes componentes:

5 componente a): el componente de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y

componente b): compuestos de alquilaluminio.

6. El catalizador según la reivindicación 5, que comprende además componente c): un  
10 donante de electrones externo, que está seleccionado del grupo que consiste en compuestos de organosilicio, éteres y ésteres.

7. El catalizador según la reivindicación 5 o 6, en el que la razón molar de componente a) a  
15 componente b) basada en la razón molar de titanio a aluminio varía en el intervalo de 1:5 a 1:1000, y/o la razón molar de componente c) a componente a) varía en el intervalo de 0:1 a 500:1.

8. Un catalizador de prepolimerización para polimerización de olefinas, que comprende el  
20 catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, y un prepolímero generado por prepolimerización entre dicho catalizador y olefinas, siendo las múltiples prepolimerizaciones de los mismos de 0,1 g a 1000 g de polímeros olefínicos por g de componente de catalizador

9. Un procedimiento para polimerización de olefinas, en el que la polimerización de olefinas se  
25 lleva a cabo en presencia del componente de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, el catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, o el catalizador de prepolimerización según la reivindicación 8.

10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que las olefinas tienen una fórmula  
30 general de  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , siendo R hidrógeno o un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  o arilo.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que R es seleccionado de propileno y etileno.



②① N.º solicitud: 201590123

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.05.2014

③② Fecha de prioridad: **21-05-2013**  
**21-05-2013**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 2562189 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP.) 27.02.2013, párrafos [0005],[0009],[0010],[0012],[0015],[0016],[0032]-[0037]; reivindicaciones 1-22.	1-10
A	CN 102276765 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP.) 14.12.2011, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 28.03.2016]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 201301, N° de acceso: 2012-A39419.	1-10
A	CN 101724101 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP.) 09.06.2010, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 28.03.2016]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 201046, N° de acceso: 2010-H34982.	1-10
A	CN 1552742 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP.) 08.12.2004, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 28.03.2016]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 200523, N° de acceso: 2005-215599.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
30.03.2016

Examinador  
E. Dávila Muro

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C08F4/649** (2006.01)

**C08F4/658** (2006.01)

**C08F4/651** (2006.01)

**C08F4/643** (2006.01)

**C08F10/02** (2006.01)

**C08F10/06** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXTX, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.03.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-10	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-10	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 2562189 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP.)	27.02.2013

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención se refiere a un componente de catalizador para polimerización de olefinas que comprende magnesio, titanio, halógeno y un compuesto donador de electrones que es un compuesto de diéster diol seleccionado de una lista de compuestos (reivindicaciones 1-4). La invención también se refiere al catalizador de polimerización (reivindicaciones 5-7) y de prepolimerización (reivindicación 8) que comprende dicho componente de catalizador y un compuesto de alquilaluminio, así como al procedimiento de polimerización de olefinas que utiliza dicho componente de catalizador (reivindicaciones 9-10).

El documento D01 divulga un componente de catalizador y el catalizador que lo comprende que se utiliza para la polimerización de olefinas, en particular etileno y/o propileno. Dicho componente está formado por magnesio, titanio, halógeno y un compuesto donador de electrones que se selecciona entre al menos un diol diéster de fórmula I (ver párrafos [0005],[0009],[0010]). Entre los ejemplos específicos divulgados en D01 para el diol diéster se incluyen numerosos compuestos que son estructuralmente muy próximos a los compuestos de diol diéster de la reivindicación 1 de la invención (ver párrafo [0012]), y todos ellos quedan englobados en la definición general de los compuestos de fórmula I divulgados en D01 (ver párrafo [0005], en particular cuando  $R^1, R^2 = C_6-C_{20}$  arilo o alquilarilo). El componente de catalizador se obtiene haciendo reaccionar el compuesto diol diéster anterior con un compuesto de magnesio (dihaluros de magnesio, alcóxidos de magnesio, alcoholatos de magnesio, derivados de alquil magnesio, etc.) y con un compuesto de titanio de fórmula  $TiX_n(OR)_{4-n}$  (tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrabutoxido de titanio, etc.) (ver párrafos [0015],[0016]).

El documento D01 también divulga un catalizador para polimerización de olefinas y el procedimiento de polimerización que utiliza dicho catalizador, el cual comprende el componente anterior, un compuesto alquil aluminio  $AlR_nX_{3-n}$  y opcionalmente un donador de electrones adicional que puede ser un compuesto de organosilicio, diéter y/o un derivado amino silano (ver párrafos [0032]-[0037]).

En consecuencia, se considera que el objeto de la invención definido en las reivindicaciones 1-10 no presenta novedad ni actividad inventiva a la vista de lo divulgado en el documento D01, por lo que no cumple los requisitos recogidos en los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.