

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 182**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2003 PCT/CN2003/00110**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2003 WO03068828**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2003 E 03704180 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 1472293**

54 Título: **Componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, catalizador que comprende el mismo y utilización del mismo**

30 Prioridad:

07.02.2002 CN 02100900

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

11.10.2017

73 Titular/es:

CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)

6A, Huixin East Street, Chaoyang District Beijing 100029, CN y

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

72 Inventor/es:

GAO, MINGZHI;

LIU, HAITAO;

LI, ZHULAN;

WANG, JUN;

YANG, JUXIU;

LI, TIANYI;

WANG, XIAODONG;

LI, CHANGXIU y

DING, CHUNMING

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 637 182 T3

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

DESCRIPCIÓN

Componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, catalizador que comprende el mismo y utilización del mismo

Referencia cruzada de la solicitud relacionada

[0001] La presente solicitud reivindica prioridad basándose en la solicitud de patente china No. 02100900.7, presentada el 7 de febrero de 2002, que se incorpora aquí por referencia en su totalidad y para todos los propósitos.

Campo técnico

[0002] La presente invención se refiere a un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, en particular, a un componente de catalizador sólido que comprende al menos un tipo especial de compuesto de éster de polioliol, un catalizador que comprende el componente de catalizador sólido y su utilización en la polimerización de $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en el que R es hidrógeno o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o arilo. Especialmente en la polimerización de propileno, se puede obtener un polímero muy isotáctico con alto rendimiento.

Antecedentes técnicos

[0003] Es bien conocido que el componente de catalizador de titanio sólido con magnesio, titanio, halógeno y donador de electrones como composiciones básicas se puede utilizar en la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, especialmente en la polimerización de alfa-olefinas que tienen 3 o más de átomos de carbono, se puede obtener un polímero isotáctico superior con mayor rendimiento. Un compuesto donador de electrones es una de las composiciones indispensables de componente de catalizador, y con el desarrollo del compuesto donador interno, el catalizador de poliolefina se renueva continuamente. En la actualidad, se han descrito una gran cantidad de varios compuestos donadores de electrones, por ejemplo, ácidos policarboxílicos, ésteres monocarboxílicos o ésteres policarboxílicos, anhídridos, cetonas, monoéteres o poliéteres, alcoholes, aminas, y sus derivados, entre los cuales el éster dicarboxílico aromático, tal como ftalato de di-n-butilo o ftalato de diisobutilo (cf. US4784983), es común.

[0004] En los últimos años, se ha probado el uso de otros compuestos como compuestos donadores de electrones de catalizador para la polimerización de olefinas, por ejemplo, US 4.971.937 y EP 0728769 describieron un componente de catalizador para la polimerización de olefinas, que utiliza compuestos 1,3-diéter especiales que contienen dos grupos éter, tales como 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno como donador de electrones.

[0005] US 2001/025006 da a conocer un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende compuestos de 1,3-diéter.

Además, US 6 066 702 describe un catalizador sólido utilizado en la polimerización de propileno y que comprende un derivado de monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, monopropilenglicol o dipropilenglicol como donador de electrones interno.

WO 00/73356 da a conocer un titanio sólido para homopolimerización y copolimerización de etileno, que se produce mediante:

(i) preparación de una solución de compuesto de magnesio poniendo en contacto un compuesto de magnesio halogenado con alcohol;

(ii) reacción de dicha solución con un compuesto éster que tiene al menos un grupo hidroxilo y un compuesto de silicio que tiene un grupo alcoxi; y

(iii) reacción de dicha solución anterior de (ii) con una mezcla de un compuesto de titanio y un compuesto de silicio para producir un catalizador sólido, y opcionalmente el catalizador sólido se hace reaccionar adicionalmente con un compuesto de titanio.

[0006] Últimamente, se ha descrito un tipo especial de compuestos de éster dicarboxílicos alifáticos, tales como succinato, malonato y glutarato (cf. los documentos WO98/56830, WO98/56834, WO01/57099, WO01/63231 y WO00/55215), y el uso de dicho compuesto donador de electrones no sólo aumentó la actividad del catalizador, sino que también amplió sustancialmente la distribución de los pesos moleculares del polímero de propileno obtenido.

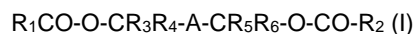
[0007] Sin embargo, los catalizadores de polimerización de olefinas antes mencionados preparados utilizando compuesto de éster dicarboxílico aromático, compuesto de 1,3-diéter que contiene dos grupos éter y compuesto de éster dicarboxílico alifático descritos presentan ciertos defectos en el uso real. Por ejemplo, la actividad catalítica del catalizador con el compuesto de éster dicarboxílico aromático es baja, y la distribución de pesos moleculares del polímero obtenido es estrecha; aunque el catalizador con compuesto de 1,3-diéter tiene una alta actividad catalítica y una buena respuesta de hidrógeno, la distribución de los pesos moleculares del polímero obtenido es estrecha, y esto es desventajoso en el desarrollo de diferentes grados de polímeros; y la actividad catalítica del catalizador con el compuesto de éster dicarboxílico alifático descrito recientemente es todavía algo baja, y cuando no se utiliza compuesto donador externo, la isotacticidad del polímero obtenido es menor.

[0008] Los inventores han encontrado sorprendentemente que un catalizador de polimerización de olefina con excelentes propiedades generales se puede obtener mediante el uso de un compuesto de éster de poliol con una estructura especial como donador de electrones. Cuando el catalizador se utiliza en la polimerización de propileno, puede obtenerse un rendimiento de polimerización satisfactorio, y la estéreo-dirección del polímero es muy alta. Incluso si no se utiliza un donador externo, todavía se puede obtener un polímero isotáctico relativamente alto. Mientras tanto, la respuesta al hidrógeno del catalizador es excelente, y la distribución de los pesos moleculares del polímero obtenido es relativamente amplia, y estas propiedades son deseables en el desarrollo de diferentes grados de polímeros. Además, cuando el catalizador se utiliza en la copolimerización de olefinas, especialmente en la copolimerización de etileno y propileno, se puede conseguir menos contenido de gel, por lo tanto, tiene una mejor propiedad de copolimerización.

[0009] DE 199 27 979 da a conocer algunos compuestos de éster de poliol usados como materias primas en la preparación de diciclohexanoatos de alquilendiol, pero no como un donador de electrones interno en un catalizador de Ziegler-Natta.

Descripción resumida de la invención

[0010] Uno de los objetivos de la invención es proporcionar un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R es hidrógeno o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o arilo, que comprende magnesio, titanio, un halógeno y un compuesto donador de electrones, en el que dicho compuesto donador de electrones comprende al menos un compuesto de éster de poliol de la fórmula (I):



en el que, los grupos R_1 y R_2 , que pueden ser idénticos o diferentes, pueden ser hidrocarbilo sustituidos o no sustituidos que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, grupos $\text{R}_3\text{-R}_6$, que pueden ser idénticos o diferentes, pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno o hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, grupos $\text{R}_1\text{-R}_6$ contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de sustitución de carbono, átomo de hidrógeno o ambos, dicho heteroátomo se selecciona del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y un átomo de halógeno, dos o más de los grupos $\text{R}_3\text{-R}_6$ pueden estar unidos para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado;

A es un grupo de enlace bivalente con longitud de la cadena entre dos radicales libres de 1-10 átomos, en el que dicho grupo de enlace bivalente se selecciona del grupo que consiste en radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, y puede llevar sustituyentes lineales o ramificados $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; uno o más de los átomos de hidrógeno en el grupo de enlace bivalente, así como uno o más de los átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno en los sustituyentes, pueden estar reemplazados por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, y átomo de halógeno, y dos o más de dichos sustituyentes en el grupo de enlace, así como los grupos $\text{R}_3\text{-R}_6$, pueden estar unidos para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.

[0011] Otro objetivo de la invención es proporcionar un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$ mencionadas anteriormente, que comprende magnesio, titanio, un halógeno y un compuesto donador de electrones, en el que dicho compuesto donador de electrones comprende una combinación de al menos un compuesto de éster de poliol de fórmula (I) y otros compuestos donadores de electrones internos conocidos.

[0012] Aún otro objetivo de la invención es proporcionar un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas mencionadas anteriormente, que comprende un producto de reacción de compuesto de titanio, compuesto de magnesio y un compuesto de éster de poliol de la invención.

[0013] Sin embargo, todavía otro objetivo de la invención es proporcionar un catalizador para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R es hidrógeno o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o arilo, comprendiendo el catalizador un producto de reacción de los siguientes componentes:

(a) un componente de catalizador sólido según la presente invención, que comprende Mg, Ti, halógeno y compuesto de éster de poliol de fórmula (I) de la invención;

(b) al menos un compuesto de organoaluminio de fórmula $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, en el que R es hidrógeno o hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es halógeno, n es un valor que satisface $1 < n \leq 3$; y

(c) opcionalmente, uno o más de compuestos donadores externos.

[0014] Un objetivo adicional de la invención es proporcionar un catalizador prepolimerizado para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R es hidrógeno o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o arilo, que comprende un prepolímero obtenido por prepolimerización de una olefina en presencia del componente de catalizador sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 1-20, siempre que se obtengan 0,1-1.000 gramos de polímero de olefina por gramo de componente de catalizador sólido.

[0015] Un objetivo adicional de la invención es proporcionar un proceso para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R es hidrógeno o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o arilo, que comprende la etapa de poner en contacto la

olefina u olefinas con el catalizador de la invención bajo condiciones de polimerización de olefinas.

Descripción detallada de la invención

5 **[0016]** La invención proporciona un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R es hidrógeno o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o arilo, que comprende magnesio, titanio, un halógeno y un compuesto donador de electrones, en el que dicho compuesto donador de electrones comprende al menos un compuesto de éster de poliol de la fórmula (I):

10 $\text{R}_1\text{CO-O-CR}_3\text{R}_4\text{-A-CR}_5\text{R}_6\text{-O-CO-R}_2$ (I)

en el que, los grupos R_1 y R_2 , que pueden ser idénticos o diferentes, pueden ser hidrocarbilo sustituidos o no sustituidos que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, grupos $\text{R}_3\text{-R}_6$, que pueden ser idénticos o diferentes, pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno o hidrocarbilo sustituido o no sustituido que
15 tiene de 1 a 20 átomos de carbono, grupos $\text{R}_1\text{-R}_6$ contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de sustitución de carbono, átomo de hidrógeno o ambos, dicho heteroátomo se selecciona del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y un átomo de halógeno, dos o más de los grupos $\text{R}_3\text{-R}_6$ pueden estar unidos para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado;

A es un grupo de enlace bivalente con longitud de la cadena entre dos radicales libres de 1-10 átomos, en el que dicho grupo de enlace bivalente se selecciona del grupo que consiste en radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, y puede llevar sustituyentes lineales o ramificados $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; uno o más de los átomos de hidrógeno en el grupo de enlace bivalente, así como uno o más de los átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno en los sustituyentes, pueden estar reemplazados por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, y átomo de halógeno, y dos o más de dichos sustituyentes en el grupo de enlace, así como
20 los grupos $\text{R}_3\text{-R}_6$, pueden estar unidos para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.

[0017] Tal como se utiliza aquí, el término "hidrocarbilo" tiene la intención de incluir radical alifático lineal o ramificado, tal como alquilo, alqueno y alquino; radical alicíclico, tal como cicloalquilo, cicloalqueno; radical aromático, tal como monocíclico o policíclico; radical aromático, así como una combinación de los mismos, tales como alcarilo y aralquilo.
30

[0018] En una realización preferida de la invención, dicho compuesto de éster de poliol de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (II):

35 $\text{R}_1\text{CO-O-CR}_3\text{R}_4\text{-B-CR}_5\text{R}_6\text{-O-CO-R}_2$ (II)

en el que $\text{R}_1\text{-R}_6$ tienen los significados definidos en la fórmula (I),

B es un grupo de enlace bivalente con longitud de la cadena entre dos radicales libres de 1-10 átomos, en el que dicho grupo de enlace bivalente se selecciona del grupo que consiste en radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, y puede llevar sustituyentes lineales o ramificados $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; uno o más de los átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno en los sustituyentes, pueden estar reemplazados por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, y átomo de halógeno, y dos o más de dichos sustituyentes en el grupo de enlace, así como los grupos $\text{R}_3\text{-R}_6$ mencionados anteriormente, pueden estar unidos para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.
40

[0019] En una realización más preferida de la invención, dichos R_3 , R_4 , R_5 , y R_6 en la fórmula (II) no son todos hidrógeno simultáneamente. En otra realización más preferida de la invención, al menos un grupo de R_3 , R_4 , R_5 , y R_6 en la fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en halógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ y un grupo alcarilo o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{10}$. En otra realización más preferida de la invención, al menos un grupo de R_3 , R_4 , R_5 , y R_6 en la fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo y el grupo halofenilo. En otra realización más preferida de la invención, al menos un grupo entre R_3 y R_4 , y al menos un grupo entre R_5 y R_6 en la fórmula (II) se seleccionan independientemente del grupo que consiste en el grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo y halofenilo.
45

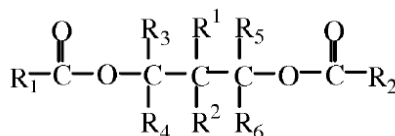
[0020] En compuestos de éster de poliol de fórmula (I) y fórmula (II), R_1 y R_2 se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en un grupo que contiene un anillo benceno, tal como fenilo, fenilo sustituido por alquilo, alcoxi o halógeno, opcionalmente el átomo o átomos de carbono en el anillo de benceno está sustituido por un heteroátomo de átomo de oxígeno y/o átomo de nitrógeno; alqueno sustituido por fenilo o alqueno, tal como vinilo, propeno, estirilo; alquilo, tal como metilo, etilo, propilo, etc. Más preferiblemente, al menos uno de R_1 y R_2 es un grupo que contiene un anillo de benceno, todavía más preferiblemente, tanto R_1 como R_2 son un grupo que contiene un anillo benceno, y lo más preferiblemente, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en fenilo, halofenilo, alquilfenilo, y haloalquilfenilo.
50

[0021] En una realización, al menos un grupo de R_1 y R_2 es un grupo que contiene un anillo fenilo.
55

[0022] En una realización de la invención, B en la fórmula (II) es metileno sustituido o no sustituido, y dicho
60

compuesto de éster de poliol es compuesto de éster de 1,3-diol de la siguiente fórmula:

5



10

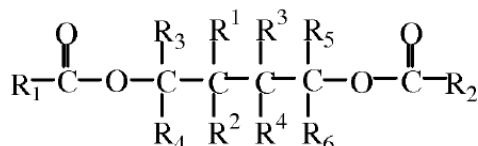
en la que R₃, R₄, R₅ y R₆ tienen los significados como se definen en la fórmula (II), R₁ y R₂, que son idénticos o diferentes, representan hidrógeno o metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, alilo, fenilo, o un grupo halofenilo. En el compuesto de éster de 1,3-diol de la fórmula anterior, preferiblemente, al menos un grupo de R₃, R₄, R₅, y R₆ no son todos hidrógeno simultáneamente, más preferiblemente, al menos un grupo de R₃, R₄, R₅, y R₆ se selecciona de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo o halofenilo. Aún más preferiblemente, uno de R₃ y R₄, R₅ y R₆, respectivamente, es hidrógeno, y el otro es metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo o halofenilo.

15

20

[0023] En una realización de la invención, B en la fórmula (II) es trimetileno sustituido o no sustituido, y dicho compuesto de éster de poliol es compuesto de éster de 1,4-diol de la siguiente fórmula:

25



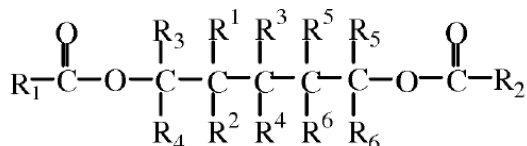
30

en la que R₃, R₄, R₅, y R₆ tienen los significados como se definen en la fórmula (II), R¹-R⁴, que son idénticos o diferentes, representan hidrógeno o metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, alilo, fenilo, o un grupo halofenilo. En el compuesto de éster de 1,4-diol de la fórmula anterior, preferiblemente, al menos un grupo de R₃, R₄, R₅, y R₆ se selecciona entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo o halofenilo. Más preferiblemente, uno de R₃ y R₄, R₅ y R₆, respectivamente, es hidrógeno, y el otro es metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo o halofenilo.

35

[0024] En una realización de la invención, B en la fórmula (II) es trimetileno sustituido o no sustituido, y dicho compuesto de éster de poliol es un compuesto de éster de 1,5-diol de la siguiente fórmula:

40



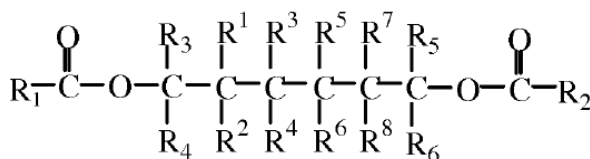
45

en la que R₃, R₄, R₅, y R₆ tienen los significados como se definen en la fórmula (II), R¹-R⁶, que son idénticos o diferentes, representan hidrógeno o metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, alilo, fenilo, o un grupo halofenilo. En el compuesto de éster de 1,5-diol de la fórmula anterior, preferiblemente, R¹-R⁶ y R₃-R₆ no son todos hidrógenos simultáneamente.

50

[0025] En una realización de la invención, B en la fórmula (II) es tetrametileno sustituido o no sustituido, y dicho compuesto de éster de poliol es un compuesto de éster de 1,6-diol de la siguiente fórmula:

55



60

en la que R₃-R₆ tienen los significados como se definen en la fórmula (II), R¹-R⁸, que son idénticos o diferentes, representan hidrógeno o metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, alilo, fenilo, o un grupo halofenilo. En el compuesto de éster de 1,6-diol de la fórmula anterior, preferiblemente, R¹-R⁸ y R₃-R₆ no son todos hidrógenos simultáneamente.

65

[0026] Ejemplos de compuestos de éster de poliol adecuados de la fórmula (I) y fórmula (II) incluyen, pero no se limitan a:

- dibenzoato de 1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2-metil-1,3-propilenglicol
- 5 dibenzoato de 2-etil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2-propil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2-butil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de (R)-1-fenil-1,3-propilenglicol
- 10 dibenzoato de (S)-1-fenil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
- dipropionato de 1,3-difenil-1,3-propilenglicol
- dipropionato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
- 15 diacetato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
- dipropionato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2-etil-1,3-di(terc-butil)-1,3-propilenglicol
- diacetato de 1,3-difenil-1,3-propilenglicol
- 20 dibenzoato de 2-butil-2-etil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2,2-dietil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2-dimetoximetil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2-metil-2-propil-1,3-propilenglicol
- 25 dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
- di(p-clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
- di(m-clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
- di(p-metoxibenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
- di(p-metilbenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
- monobenzoato monopropionato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
- 30 dipropionato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
- diacrilato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
- dicinamato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2,2-diisobutil-1,3-propilenglicol
- diformiato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol 2,2'-bifenilo
- 35 ftalato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
- di(4-butilbenzoato) de 1,3-diisopropil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2-etil-2-metil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2-amino-1-fenil-1,3-propilenglicol
- 40 dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propilenglicol
- dibenzoato de 2-metil-1-fenil-1,3-butilenglicol
- dipivalato de 2-metil-1-fenil-1,3-butilenglicol
- dibenzoato de 2-metil-2-(2-furil)-1,3-butilenglicol
- dibenzoato de 1,4-butilenglicol
- dibenzoato de 2,3-diisopropil-1,4-butilenglicol
- 45 dibenzoato de 2,3-dimetil-1,4-butilenglicol
- dibenzoato de 2,3-dietil-1,4-butilenglicol
- dibenzoato de 2,3-dibutil-1,4-butilenglicol
- dibutirato de 2,3-diisopropil-1,4-butilenglicol
- dibenzoato de 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butilenglicol
- 50 dibenzoato de 2,4-pentanodiol
- dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol
- dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol
- dibenzoato de 3-propil-2,4-pentanodiol
- dibenzoato de 3-butil-2,4-pentanodiol
- 55 dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol
- dibenzoato de (2S, 4S)-(+)-2,4-pentanodiol
- dibenzoato de (2R, 4R)-(+)-2,4-pentanodiol
- di(p-clorobenzoato) de 2,4-pentanodiol
- di(m-clorobenzoato) de 2,4-pentanodiol
- 60 di(p-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol
- di(o-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol
- di(p-metilbenzoato) de 2,4-pentanodiol
- di(p-terc-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol
- di(p-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol
- 65 monobenzoato monocinamato de 2,4-pentanodiol
- dicinamato de 2,4-pentanodiol

- dipropionato de 1,3-pentanodiol
dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol
di(p-clorobenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol
di(p-metilbenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol
5 di(p-metilbenzoato) de 2-butil-1,3-pentanodiol
di(p-tert-butilbenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol
dipivalato de 2-metil-1,3-pentanodiol
monobenzoato monocinamato de 2-metil-1,3-pentanodiol
dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol
10 monobenzoato monocinamato de 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol
dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanodiol
dibenzoato de 2-butil-1,3-pentanodiol
dibenzoato de 2-alil-1,3-pentanodiol
monobenzoato monocinamato de 2-metil-1,3-pentanodiol
15 dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol
dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanodiol
dibenzoato de 2-propil-1,3-pentanodiol
dibenzoato de 2-butil-1,3-pentanodiol
di(p-clorobenzoato) de 1,3-pentanodiol
20 di(m-clorobenzoato) de 1,3-pentanodiol
di(p-bromobenzoato) de 1,3-pentanodiol
di(o-bromobenzoato) de 1,3-pentanodiol
di(p-metilbenzoato) de 1,3-pentanodiol
di(p-tert-butilbenzoato) de 1,3-pentanodiol
25 di(p-butilbenzoato) 1,3-pentanodiol
monobenzoato monocinamato de 1,3-pentanodiol
dicinamato de 1,3-pentanodiol
dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol
di(isopropilformiato) de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol
30 dibenzoato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol
di(p-fluorometilbenzoato) de 2,4-pentanodiol
di(2-furancarboxilato) de 2,4-pentanodiol
dibenzoato de 3-butil-3-metil-2,4-pentanodiol
dibenzoato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol
35 dibenzoato de 1,5-difenil-1,5-pentanodiol
dipropionato de 1,5-difenil-1,5-pentanodiol
dibenzoato de 2-etil-1,3-hexanodiol
dibenzoato de 2-propil-1,3-hexanodiol
dibenzoato de 2-butil-1,3-hexanodiol
40 dibenzoato de 4-etil-1,3-hexanodiol
dibenzoato de 4-metil-1,3-hexanodiol
dibenzoato de 3-metil-1,3-hexanodiol
dibenzoato de 3-etil-1,3-hexanodiol
dibenzoato de 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-hexanodiol
45 dibenzoato de 2,5-hexanodiol
dibenzoato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol
dipropionato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol
dibenzoato de 2,5-dimetil-hexa-3-ino-2,5-diol
dibenzoato de hexa-3-ino-2,5-diol (T)
50 dibenzoato de hexa-3-ino-2,5-diol (S)
di(2-furancarboxilato) de hexa-3-ino-2,5-diol
dibenzoato de 3,4-dibutil-1,6-hexanodiol
dibenzoato de 1,6-hexanodiol
dibenzoato de hepta-6-eno-2,4-diol
55 dibenzoato de 2-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 3-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 4-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 5-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 6-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
60 dibenzoato de 3-etil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 4-etil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 5-etil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 6-etil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 3-propil-hepta-6-eno-2,4-diol
65 dibenzoato de 4-propil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 5-propil-hepta-6-eno-2,4-diol

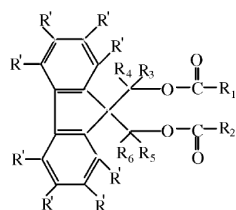
	dibenzoato de 6-propil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3-butil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 4-butil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 5-butil-hepta-6-eno-2,4-diol
5	dibenzoato de 6-butil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,5-dimetil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,5-dietil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,5-dipropil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,5-dibutil-hepta-6-eno-2,4-diol
10	dibenzoato de 3,3-dimetil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,3-dietil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,3-dipropil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,3-dibutil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,5-heptanodiol
15	dibenzoato de 2-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 5-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 6-metil-3,5-heptanodiol
20	dibenzoato de 3-etil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 5-etil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-propil-3,5-heptanodiol
25	dibenzoato de 3-butil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2,3-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2,4-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2,5-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol
30	dibenzoato de 3,3-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 6,6-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3,4-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3,5-dimetil-3,5-heptanodiol
35	dibenzoato de 3,6-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4,5-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4,6-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 6,6-dimetil-3,5-heptanodiol
40	dibenzoato de 3-etil-2-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-etil-2-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 5-etil-2-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-etil-3-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-etil-3-metil-3,5-heptanodiol
45	dibenzoato de 5-etil-3-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-etil-4-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-etil-4-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 5-etil-4-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2-metil-3-propil-3,5-heptanodiol
50	dibenzoato de 2-metil-4-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2-metil-5-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-metil-3-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-metil-4-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-metil-5-propil-3,5-heptanodiol
55	dibenzoato de 4-metil-3-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-metil-4-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-metil-5-propil-3,5-heptanodiol
	di(p-clorobenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol
	di(p-metilbenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol
60	di(m-metilbenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol
	dipivalato de 6-metil-2,4-heptanodiol
	dipivalato de hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol
	dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol
65	dibenzoato de 2,6-dimetil-2,6-heptanodiol
	dibenzoato de 4-metil-3,5-octanodiol

- dibenzoato de 4-etil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 4-propil-3,5- octanodiol
 dibenzoato de 5-propil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 4-butil-3,5-octanodiol
 5 dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 4,4-dietil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 4,4-dipropil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 4-etil-4-metil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 3-fenil-3,5-octanodiol
 10 dibenzoato de 3-etil-2-metil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 4-etil- 2-metil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 5-etil-2-metil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 6-etil-2-metil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 5-metil-4,6-nonanodiol
 15 dibenzoato de 5-etil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5-propil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5-butil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5,5-dimetil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5,5-dietil-4,6-nonanodiol
 20 dibenzoato de 5,5-dipropil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5, 5-dibutil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 4-etil-5-metil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5-fenil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 4,6-nonanodiol
 25 dibenzoato de 1,1-ciclohexano dimetanol
 dibenzoato de 1,3 -ciclohexandiol
 dibenzoato de 1,4-ciclohexanodiol
 1,1-bis(benzoíloximetil)ciclohexano
 1,4-bis(benzoíloximetil)ciclohexano
 30 1,1-bis(benzoíloximetil)-3-ciclohexeno
 1,1-bis(propioniloximetilo)-3-ciclohexeno
 9,9-bis(benzoíloximetil)fluoreno
 9,9-bis((m-metoxibenzoíloxi)metil)fluoreno
 9,9-bis((m-clorobenzoíloxi)metil)fluoreno
 35 9,9-bis((p-clorobenzoíloxi)metil)fluoreno
 9,9-bis(cinamoiloximetil)fluoreno
 9-(benzoíloximetil)-9-(propioniloximetilo)fluoreno
 9,9-bis(propioniloximetil)fluoreno
 9,9-bis(acriloiloximetil) luoreno
 40 9,9-bis(pivaliloximetil)fluoreno
 dibenzoato de 9,9-fluoreno dimetanol
 dibenzoato de 1,3-fenileno
 dibenzoato de 1,4-fenileno
 dibenzoato de 2,2'-bifenileno
 45 bis(2-benzoíloxinaftil)metano
 dibenzoato de 1,3-xilenodiol
 dibenzoato de 1,4-xilenodiol
 dipivalato de 2,2'-bifenildimetanol
 dibenzoato de 2,2'-bifenildimetanol
 50 dipropionato d2,2'-bifenildimetanol e
 dibenzoato de 2,2'-binaftildimetanol.

[0027] El compuesto de éster de polioli de fórmula (II) se puede seleccionar del grupo que consiste en compuestos de fórmula (III):

55

60



65

(III)

en la que R₁-R₆ son como se definen en la fórmula (I), R' pueden ser idénticos o diferentes, y representan hidrógeno, átomo de halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alcarilo C₇-C₂₀ o grupo aralquilo C₇-C₂₀.

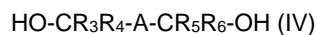
5 **[0028]** En los compuestos de la fórmula (III), preferentemente, R₃, R₄, R₅, y R₆ no son todos hidrógeno simultáneamente. Más preferiblemente, al menos uno de R₃ y R₄, R₅ y R₆, respectivamente, se selecciona de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, alcarilo C₇-C₁₀ o grupo aralquilo C₇-C₁₀. Lo más preferiblemente, al menos uno de R₃ y R₄, R₅, y R₆, respectivamente, se selecciona de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo o halofenilo.

10
15 **[0029]** En los compuestos de fórmula (III), R₁ y R₂ se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en el grupo que contiene un anillo de benceno, tal como fenilo, fenilo sustituido por alquilo, alcoxi o halógeno, opcionalmente el átomo o átomos de carbono en el anillo de benceno está sustituido por un heteroátomo de átomo de oxígeno y/o átomo de nitrógeno; alqueno sustituido por fenilo o alqueno, tal como vinilo, propenilo, estirilo; alquilo, tal como metilo, etilo, propilo, etc. Más preferiblemente, al menos uno de R₁ y R₂ es un grupo que contiene un anillo de benceno, todavía más preferiblemente, tanto R₁ como R₂ son un grupo que contiene un anillo de benceno, y más preferiblemente, R₁ y R₂ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en fenilo, halofenilo, alquilfenilo, y haloalquilfenilo.

20 **[0030]** Los ejemplos de los compuestos de fórmula (III) incluyen, pero no se limitan a:

9,9-bis(benzoiloximetil)fluoreno
9,9-bis((m-metoxibenzoiloxi)metil)fluoreno
9,9-bis((m-clorobenzoiloxi)metil)fluoreno
25 9,9-bis((p-clorobenzoiloxi)metil)fluoreno
9,9-bis(cinamoiloximetil)fluoreno
9-(benzoiloximetil)-9-(propioniloximetil)fluoreno
9,9-bis(propioniloximetil)fluoreno
9,9-bis(acrililoximetil)fluoreno
30 9,9-bis(pivaliloximetil)fluoreno, y
dibenzoato de dimetanol 9,9-fluoreno.

35 **[0031]** Los compuestos de éster de poliol descritos anteriormente se pueden sintetizar por métodos conocidos per se, por ejemplo, la esterificación de un poliol de fórmula (IV) con un ácido, un haluro de acilo o un anhídrido de ácido puede dar el éster de poliol correspondiente,



40 en la que A, R₃-R₆ son como se definen en la fórmula (I).

[0032] El poliol de la fórmula (IV) puede sintetizarse por procesos conocidos en la técnica, por ejemplo, se puede hacer referencia a Acta Chemica Scandinavica 21, 1967, pág. 718-720 para la síntesis de 9,9-bis(hidroximetil)fluoreno, y CN1141285A para el método para la producción de alcohol dibásico.

45 **[0033]** El componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas según la presente invención comprende preferiblemente un producto de reacción de compuesto de titanio, compuesto de magnesio y un compuesto de éster de poliol seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de fórmulas (I)-(III).

50 **[0034]** Dicho compuesto de magnesio se selecciona del grupo que consiste en dihaluro de magnesio, compuesto de adición de hidrato o alcohol de dihaluro de magnesio, un derivado formado mediante la sustitución de un átomo de halógeno de dihaluro de magnesio con un grupo alcoxi o un grupo haloalcoxi, o su mezcla. Dicho dihaluro de magnesio es preferiblemente MgCl₂ en estado activo, el cual, como uno de los componentes del catalizador Ziegler-Natta, es bien conocido en muchos documentos de patentes.

55 **[0035]** Dicho compuesto de titanio tiene una fórmula general de TiX_n(OR)_{4-n}, en la que R es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es un halógeno, y n es entre 1 y 4. El compuesto de titanio es preferiblemente TiCl₄ o TiCl₃.

60 **[0036]** El componente de catalizador sólido de acuerdo con la invención puede prepararse mediante varios procesos.

[0037] De acuerdo con uno de los procesos, se muelen juntos dicloruro de magnesio anhidro y el compuesto o compuestos de éster de poliol seleccionados del grupo que consiste en los compuestos de fórmulas (I)-(III) en las condiciones de activación del dicloruro de magnesio, y dicho producto obtenido se puede tratar con un exceso de compuesto de titanio mencionado anteriormente a 80-135°C una o más veces, a continuación se lava con disolvente de hidrocarburo hasta que la solución de lavado está sustancialmente libre de iones cloruro. De acuerdo con un

procedimiento adicional, se muelen juntos el dicloruro de magnesio anhidro, el compuesto de titanio, y el compuesto o compuestos de éster de poliol seleccionados del grupo que consiste en los compuestos de fórmulas (I)-(III), y dicho producto obtenido se trata con hidrocarburo halogenado, tal como 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorometano, a una temperatura entre 40°C y el punto de ebullición de dicho hidrocarburo halogenado durante un período de 1 a 4 horas, a continuación se lava habitualmente con disolvente de hidrocarburo inerte, tal como hexano, para dar el componente de catalizador sólido.

[0038] Según otro procedimiento, el dicloruro de magnesio se preactiva mediante un proceso bien conocido en la técnica, a continuación se trata con exceso de compuesto de titanio mencionado anteriormente a 80-135°C, en el que la mezcla de reacción contiene el compuesto o compuestos de éster de poliol de las fórmulas (I)-(III). El tratamiento usando el compuesto de titanio puede llevarse a cabo varias veces. El sólido resultante se lava con hexano para eliminar el compuesto de titanio libre.

[0039] De acuerdo con otro proceso, se hacen reaccionar alcoholatos o cloroalcoholatos de magnesio, especialmente cloroalcoholatos de magnesio producidos según el documento US 4.220.554, con un exceso de un compuesto de titanio que contiene un compuesto o compuestos de éster de poliol de fórmulas (I)-(III) en solución a una temperatura de 80°C a 135°C. De acuerdo con un procedimiento preferido, se hace reaccionar un compuesto de titanio de fórmula $TiX_n(OR)_{4-n}$, en la que R es independientemente entre sí un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es halógeno, n es un valor entre 1 y 4, preferiblemente $TiCl_4$, con un compuesto de adición de fórmula $MgCl_2.pROH$, en la que p está entre 0,1 y 6, preferiblemente, entre 2 y 3,5, R es un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, para preparar el componente de catalizador sólido. El compuesto de adición se puede preparar ventajosamente en esfera de acuerdo con el siguiente proceso: se mezcla un alcohol con dicloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte que no es miscible con el compuesto de adición, y la emulsión se enfría rápidamente para solidificar el compuesto de adición en la forma de partícula esférica. Ejemplos del compuesto de adición $MgCl_2.pROH$ esférico producido de acuerdo con el proceso se describen en USP 4.399.054 y USP 4.469.648. Dicho compuesto de adición obtenido puede hacerse reaccionar directamente con un compuesto de titanio, o antes de que se haga reaccionar con un compuesto de titanio, puede ser sometido a una desalcoholización con control de calor a una temperatura de 80 a 130°C para obtener un compuesto de adición, en que el número de moles de alcohol es generalmente inferior a 3, preferiblemente de 0,1 a 2,5. El compuesto de adición (desalcoholizados o como tal) se puede suspender en $TiCl_4$ frío (generalmente 0°C), y hacerse reaccionar con el compuesto de titanio por calentamiento programado hasta una temperatura de 80 a 130°C y manteniendo dicha temperatura durante 0,5 a 2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ se puede llevar a cabo una o más veces. Durante el tratamiento con $TiCl_4$, pueden añadirse el compuesto o compuestos de éster de poliol de las fórmulas (I) a (III) y este tratamiento también se puede repetir una o más veces.

[0040] Otro procedimiento para la preparación del componente de catalizador sólido de la invención comprende la etapa de halogenar los compuestos de dihidrocarbiloil magnesio, tales como dialcóxido de magnesio o diarilóxido de magnesio, con una solución de compuesto de titanio anteriormente mencionada en disolvente de hidrocarburo aromático (tal como tolueno, xileno) a una temperatura de 80 a 130°C. El tratamiento con la solución de compuesto de titanio en un disolvente de hidrocarburo aromático se puede repetir una o más veces, y durante uno o más de dichos tratamientos, el compuesto o compuestos de éster de poliol de las fórmulas (I)-(III) se pueden añadir a la solución.

[0041] El componente de catalizador sólido de la invención también se pueden preparar de acuerdo con el procedimiento para producir un componente de catalizador sólido que contiene titanio descrito en US 4.784.983 de la siguiente manera:

En primer lugar, se disuelve un compuesto de magnesio en un sistema disolvente que consiste en un compuesto orgánico epoxi, un compuesto organofosforado y un diluyente inerte para formar una solución uniforme, a continuación la solución se mezcla con un compuesto de titanio, y se precipita un sólido en presencia del ayudante de precipitación. El sólido obtenido se trata con dicho compuesto o compuestos de éster de poliol para depositarlo sobre el sólido y, si es necesario, el sólido puede tratarse de nuevo con el compuesto de titanio y el diluyente inerte para dar el componente de catalizador que contiene titanio sólido. Dicho ayudante de precipitación es uno entre anhídridos de ácidos orgánicos, ácidos orgánicos, éteres, y cetonas. Las materias primas individuales se pueden usar en la cantidad de 0,2 a 10 moles para el compuesto orgánico epoxi, de 0,1 a 3 moles para el compuesto organofosforado, entre 0,03 y 1,0 moles del ayudante de precipitación, y de 0,5 a 150 moles para los haluros de titanio y sus derivados, basado en mol de haluro de magnesio.

[0042] En la realización en la que el componente de catalizador sólido comprende un producto de reacción de un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio y un compuesto de éster de poliol de fórmula (I), en el que:

- dicho compuesto de magnesio es el compuesto dihaluro de magnesio C, el compuesto de adición de hidrato o alcohol de dihaluro de magnesio, un derivado formado mediante la sustitución de un átomo de halógeno de dihaluro de magnesio por un grupo hidrocarbiloil o un grupo halohidrocarbiloil, o su mezcla, estando el compuesto de magnesio disuelto en un sistema de disolventes que comprende un compuesto orgánico epoxi y un compuesto organofosforoso,
- dicho compuesto de titanio tiene una fórmula general de $TiX_n(OR)_{4-n}$, en la que R y n son como se han descrito anteriormente, en una realización, el compuesto orgánico epoxi incluye al menos uno de óxido de olefina alifática,

dioléfina u olefina haloalifática o dioléfina, glicidol éter y éter cíclico que tiene 2-8 átomos de carbono, y, en otra realización, el compuesto de organofósforo es éster de hidrocarbilo o éster halohidrocarbilo de ácido ortofosfórico o ácido fosforoso.

5 **[0043]** Otro procedimiento para la preparación del componente de catalizador sólido de la invención comprende: disolver un compuesto de magnesio en un compuesto donador, tales como alcoholes y éteres, para formar una solución uniforme, mezclar la solución con un compuesto de titanio y dejarlo reaccionar para que reprecipite. Este proceso se describe en el documento EP 0452156. Además, se puede hacer referencia a US4866022 y US4829037 para el proceso de preparación del componente de catalizador sólido de la invención. En estos procesos, el compuesto o compuestos de éster de poliol de fórmulas (I)-(III) de la invención se pueden añadir al sistema de reacción antes, durante o después de contactar el compuesto de magnesio y el compuesto de titanio.

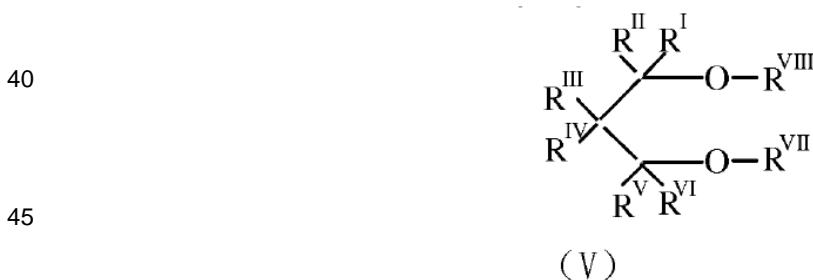
15 **[0044]** En cualquier proceso de preparación, el compuesto compuestos de éster de poliol de las fórmulas (I)-(III) se puede añadir directamente como tal, u opcionalmente, por ejemplo, se puede preparar in situ mediante el uso de un precursor adecuado que pueda convertirse en dicho compuesto de éster de poliol a través de una reacción química conocida, tal como esterificación o transesterificación en el transcurso de la preparación del componente de catalizador sólido. En general, dicho compuesto de éster de poliol se utiliza en una cantidad tal que la relación molar del compuesto de éster de poliol al compuesto de Mg está en el intervalo de 0,01 a 5, preferiblemente de 0,05 a 1,0.

20 **[0045]** Generalmente, el componente de catalizador sólido de la invención comprende de 0,5 a 10 por ciento en peso de titanio, del 1 al 30 por ciento en peso de magnesio, del 2 al 65 por ciento en peso de halógeno, y del 2 al 40 por ciento en peso de compuesto de éster de poliol, basándose en el peso total del componente de catalizador sólido.

25 **[0046]** Además, se ha encontrado, esto también constituye otro objetivo de la invención, que cuando se utilizan conjuntamente otros compuestos donadores de electrones internos conocidos y compuestos de ésteres de poliol de la invención, se pueden obtener resultados muy interesantes, por ejemplo, se pueden obtener polímeros que tienen una distribución de peso molecular más amplia. Dichos otros compuestos donadores de electrones pueden seleccionarse del grupo que consiste en éteres, ésteres monocarboxílicos o policarboxílicos orgánicos distintos de los compuestos de éster de poliol de fórmulas (I)-(III) y aminas. La cantidad de dicho otro compuesto donador de electrones puede estar en el intervalo del 5 al 95 por ciento en moles de la cantidad total de compuestos donadores de electrones.

35 **[0047]** Preferiblemente, dichos otros compuestos donadores de electrones internos que se pueden combinar con el compuesto o compuestos de éster de poliol de la invención se seleccionan del grupo que consiste en:

[0048] diéter de 1,3-propanodiol de fórmula (V):



50 en la que R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, y R^{VI}, que pueden ser idénticos o diferentes, representan hidrógeno o radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, R^{VII} y R^{VIII}, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y dos o más de R^I-R^{VIII} puede estar unidos para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado; y ésteres monocarboxílicos o policarboxílicos orgánicos distintos de los compuestos de éster de poliol de las fórmulas (I)-(III), especialmente los ftalatos.

55 **[0049]** Preferiblemente, en la fórmula anterior (V), R^{VII} y R^{VIII} son independientemente alquilo C₁-C₄, R^{III} y R^{IV} forma un anillo condensado insaturado, y R^I, R^{II}, R^V, y R^{VI} son hidrógeno.

60 **[0050]** El compuesto de fórmula (V) puede ser, por ejemplo, los compuestos de 1,3-diéter descritos en EP 0.395.083, que incluyen: 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano; 2-butil-1,3-dimetoxipropano; 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano; 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano; 2-fenil-1,3-dimetoxipropano; 2-(2-feniletíl)-1,3-dimetoxipropano; 2-(2-ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano; 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano; 2-difenilmetil-1,3-dimetoxipropano; 2-(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano; 2-(1-decahidronaftilo)-1,3-dimetoxipropano; 2-(p-terc-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano; 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-diisopropil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano; 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano; 2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano; 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano; 2-metil-2-ciclohexil-1,3-

5 dimetoxipropano; 2,2-bis(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano; 2,2-bis(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano; 2-(2-
 etilhexil)-2-metil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-
 dibencil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano; 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano;
 2-isopropil-2-(1-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano; 2-(1-metilbutil)-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano; 2,2-di-sec-butil-1,3-
 10 dimetoxipropano; 2,2-di-terc-butil-1,3-dimetoxipropano; 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano; 2-isopropil-2-fenil-
 1,3-dimetoxipropano; 2-sec-butil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano; 2-bencil-2-isopropil-1,3-dimetoxi-propano; 2-bencil-2-
 sec-butil-1,3-dimetoxipropano; 2-bencil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano; 2-ciclopentil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano; 2-
 15 sec-butil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano; 2-ciclohexil-2-isopropil-1,3-dimetoxi-propano; 2-sec-butil-2-ciclohexil-1,3-
 dimetoxipropano; 2-sec-butil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano; 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano; 1,1-
 bis(metoximetil)ciclopentadieno; 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno; 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-
 tetrafenilciclopentadieno; 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadieno; 1,1-bis(metoximetil)-3,4-
 20 diciclopentilciclopentadieno; 1,1-bis(metoximetil)indeno; 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-
 4-fenilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-2-metil-4-fenilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindeno; 1,1-
 bis(metoximetil)-7-metilindeno; 9,9-bis(metoximetil)fluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrametilfluoreno; 9,9-
 15 bis(metoximetil)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluoreno; 9,9-bis(metoximetil)benzo[2,3]indeno; 9,9-bis(metoximetil)dibenzo
 [2,3,6,7]indeno; 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno; 9,9-
 bis(metoximetil)-4-tert-butilfluoreno; 1,1-bis(1'-isopropoxi-n-propil)ciclopentadieno; 1-metoximetil-1-(1'-metoxietil)-
 2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno; 1,1-bis(alfa-metoxibencil)indeno; 9,9-bis(alfa-metoxifenil)fluoreno; 9,9-bis(1'-
 20 isopropoxi-n-butil)-4,5-difenilfluoreno; 9,9-bis(1'-metoxietil)fluoreno; 9-(metoximetil)-9-(1'-metoxietil)-2,3,6,7-
 tetrafluorofluoreno; 1,1-bis(metoximetil)-2,5-ciclohexadieno; 1,1-bis(metoximetil)benzofenileno; 7,7-bis(metoximetil)-
 2,5-norbornadieno; 9,9-bis(metoximetil)-1,4-metildihidronaftaleno; 9,9-bis(metoximetil)-9,10-dihidroantraceno; 4,4-
 bis(metoximetil)-1-fenil-1,4-dihidronaftaleno; 4,4-bis(metoximetil)-1-fenil-3,4-dihidronaftaleno; 5,5-bis(metoximetil)-
 1,3,6-cicloheptatrieno.

25 **[0051]** Dichos ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos pueden ser compuestos de éster policarboxílico descritos en
 US 4,784,983, especialmente los ftalatos, que incluyen: ftalato de dietilo, ftalato de dipropilo, ftalato de diisopropilo,
 ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de diamilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de dinonilo,
 ftalato de didecilo y ftalato de diheptilo, así como derivados halogenados de los ésteres de ácidos policarboxílicos
 anteriores.

30 **[0052]** Los componentes de catalizador sólido de la invención se convierten en catalizadores para la polimerización
 de olefinas mediante reacción con un compuesto de organoaluminio de acuerdo con procesos conocidos per se.

35 **[0053]** Especialmente, un objetivo de la invención es proporcionar un catalizador para la polimerización de olefinas
 $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R es hidrógeno o grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o arilo, comprendiendo el catalizador un producto de
 reacción de los siguientes componentes:

(a) un componente de catalizador sólido según la presente invención, que comprende Mg, Ti, halógeno y compuesto
 de éster de poliol de fórmulas (I) a (III) de la invención;

(b) al menos un compuesto de organoaluminio de fórmula $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, en el que R es hidrógeno o hidrocarbilo que tiene
 40 de 1 a 20 átomos de carbono, X es halógeno, n es un valor que satisface $1 < n \leq 3$; y

(c) opcionalmente, uno o más de compuestos donadores externos.

45 **[0054]** La proporción del componente de catalizador sólido (a) con respecto al compuesto de organoaluminio (b) con
 respecto al compuesto donador externo (c) puede estar en el intervalo de 1:5-1000:0-500, preferiblemente, 1:25-100:
 25-100, contado con la proporción molar de titanio:aluminio:compuesto donador externo.

50 **[0055]** Preferiblemente, el compuesto de organoaluminio (b) con compuestos de trialkilaluminio, tal como
 trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. Es posible utilizar una
 mezcla de trialkilaluminio e hidruros de alquilaluminio o haluros de alquilaluminio, tales como AlEt_2Cl y $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$.
 También es posible utilizar alquilaluminóxano.

55 **[0056]** Un aspecto de la invención que es especialmente significativo es que: incluso si la polimerización se realiza
 en ausencia de compuestos externos donadores (c), los polímeros que tienen un alto índice isotáctico aún se
 pueden obtener mediante el uso de catalizadores anteriormente mencionados, por ejemplo, se pueden obtener
 polímeros de propileno que tienen una isotacticidad de más del 95%. Teniendo en cuenta el hecho de que cuando
 se usan compuestos de éster dicarboxílicos conocidos en la técnica como donadores de electrones internos, si la
 polimerización se realiza en ausencia de compuestos donadores externos, los polímeros obtenidos tienen un índice
 isotáctico bajo, esta acción especial es absolutamente inesperada.

60 **[0057]** En cuanto a las aplicaciones que necesitan un índice isotáctico muy alto, la utilización de un compuesto
 donador externo es generalmente práctico. Los compuestos donadores externos (c) se pueden seleccionar del grupo
 que consiste en compuestos de silicio, éteres, ésteres, aminas, compuestos heterocíclicos y cetonas, etc.

65 **[0058]** Por ejemplo, los compuestos donadores externos (c) también pueden seleccionarse del grupo que consiste
 en compuestos de éster de poliol de fórmulas (I)-(III), que pueden ser idénticos o diferentes que los compuestos
 donadores de electrones internos utilizados en los componentes de catalizador sólidos, preferiblemente

seleccionados del grupo que consiste en:

- 5 dibenzoato de 2-metil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2-etil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2-propil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2- butil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de (R)-1-fenil-1,3-propilenglicol
10 dibenzoato de (S)-1-fenil-1, 3-propilenglicol
dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
dipropionato de 1,3-difenil-1,3-propilenglicol
dipropionato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
15 diacetato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-difenil- 1,3-propilenglicol
dipropionato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 1,3-di-terc-butil-2-etil-1,3-propilenglicol
diacetato de 1,3-difenil-1,3-propilenglicol
20 dibenzoato de 2-butil-2-etil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2,2-dietil- 1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2,2-dimetoximetil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2-metil-2-propil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
25 di(p-clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
di(m-clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
di(p-metoxibenzoato) de 2-isoamil- 2-isopropil-1,3-propilenglicol
di(p-metilbenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
monobenzoato monopropionato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
dipropionato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
30 diacrilato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
dicinamato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2,2-diisobutil-1,3-propilenglicol
diformiato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol 2,2'-bifenilo
ftalato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3 propilenglicol
35 di(4-butilbenzoato) de 1,3 -diisopropil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2-etil-2-metil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2-amino-1-fenil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2, 2-dimetil-1,3-propilenglicol
dibenzoato de 2-metil-1-fenil-1,3-butilenglicol
40 dipivalato de 2-metil-5-fenil-1,3-butilenglicol
dibenzoato de 2-metil-6- (1-furil)-1,3-butilenglicol
dibenzoato de 2,4-pentanodiol
dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol
dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol
45 dibenzoato de 3-propil-2,4-pentanodiol
dibenzoato de 3-butil-2,4-pentanodiol
dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol
dibenzoato de (2S, 4S)- (+)- 2,4-pentanodiol
dibenzoato de (2R, 4R)- (+)- 2, 4-pentanodiol
50 di(p-clorobenzoato) de 2,4-pentanodiol
di(m-clorobenzoato) de 2,4-pentanodiol
di(p-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol
di(o-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol
di(p-metilbenzoato) de 2,4-pentanodiol
55 di(p-terc-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol
di(p-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol
monobenzoato monocinamato de 2,4-pentanodiol
dicinamato de 2,4-pentanodiol
dipropionato de 1,3- pentanodiol
60 dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol
di(p-clorobenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol
di(p-metilbenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol
di(p -metilbenzoato) de 2-butil-1,3-pentanodiol
di(p-terc-butilbenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol
65 dipivalato de 2-metil-1,3-pentanodiol
monobenzoato monocinamato de 2-metil-1,3-pentanodiol

- dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3 -pentanediol
monobenzoato monocinamato de 2,2-dimetil-1,3-pentanediol
dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanediol
dibenzoato de 2-butil-1,3-pentanediol
5 dibenzoato de 2-alil-1,3-pentanediol
monobenzoato monocinamato de 2-metil-1,3-pentanediol
dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanediol
dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanediol
dibenzoato de 2-propil-1,3-pentanediol
10 dibenzoato de 2-butil-1,3-pentanediol
dibenzoato de 2,2 -dimetil-1,3-pentanediol
di(p-clorobenzoato) de 1,3-pentanediol
di(m-clorobenzoato) de 1,3-pentanediol
di(p-bromobenzoato) de 1,3-pentanediol
15 di(o-bromobenzoato) de 1,3-pentanediol
di(p-metilbenzoato) de 1,3-pentanediol
di(p-terc-butilbenzoato) de 1,3-pentanediol
di(p-butilbenzoato) de 1,3-pentanediol
monobenzoato monocinamato de 1,3-pentanediol
20 dicinamato de 1,3-pentanediol
dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol
diisopropilformiato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol
dibenzoato de 3-metil-1-trifluorometil- 2,4-pentanediol
di(p-fluorometilbenzoato) de 2,4-pentanediol
25 di(2-furancarboxilato) de 2,4-pentanediol
dibenzoato de 3-butil-3-metil-2,4-pentanediol
dibenzoato de 2-etil-1,3- hexanediol
dibenzoato de 2-propil-1,3-hexanediol
dibenzoato de 2-butil-1,3-hexanediol
30 dibenzoato de 4-etil-1,3-hexanediol
dibenzoato de 4-metil-1,3-hexanediol
dibenzoato de 3-metil-1,3- hexanediol
dibenzoato de 3-etil-1,3-hexanediol
dibenzoato de 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-hexanediol
35 dibenzoato de 2,5-hexanediol
dibenzoato de hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 2- metil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 3-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 4-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
40 dibenzoato de 5-metil- hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 6-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 3-etil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 4-etil-hepta- 6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 5-etil-hepta-6-eno-2 , 4-diol
45 dibenzoato de 6-etil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 3-propil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 4-propil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 5-propil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 6-propil-hepta-6-eno-2,4-diol
50 dibenzoato de 3-butil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 4-butil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 5-butil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 6-butil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 3,5-dimetil-hepta-6-eno-2,4-diol
55 dibenzoato de 3,5-dietil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 3,5-dipropil-hepta-6-eno-2,4 diol
dibenzoato de 3,5-dibutil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 3,3-dimetil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 3,3-dietil-hepta-6-eno-2,4-diol
60 dibenzoato de 3,3-dipropil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 3,3-dibutil-hepta-6-eno-2,4-diol
dibenzoato de 3,5-heptanediol
dibenzoato de 2 metil-3,5-heptanediol
dibenzoato de 3-metil-3,5-heptanediol
65 dibenzoato de 4-metil-3,5-heptanediol
dibenzoato de 5-metil-3,5-heptanediol

	dibenzoato de 6-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-etil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 5-etil-3,5-heptanodiol
5	dibenzoato de 3-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-butil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2,3-dimetil-3,5-heptanodiol
10	dibenzoato de 2,4-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2,5-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3,3-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol
15	dibenzoato de 6,6-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3,4-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3,5-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3,6-dimetil-3,5-heptanodiol
20	dibenzoato de 4,5-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4,6-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-etil-2-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-etil-2-metil-3,5-heptanodiol
25	dibenzoato de 5-etil-2-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-etil-3-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-etil-3-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 5-etil-3-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-etil-4-metil-3,5-heptanodiol
30	dibenzoato de 4-etil-4-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 5-etil-4-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2-metil-3-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2-metil-4-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2-metil-5-propil-3,5-heptanodiol
35	dibenzoato de 3-metil-3-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-metil-4-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-metil-5-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-metil-3-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-metil-4-propil-3,5-heptanodiol
40	dibenzoato de 4-metil-5-propil-3,5-heptanodiol
	di(p-clorobenzoato) 6-metil-2,4-heptanodiol
	di(p-metilbenzoato) 6-metil-2,4-heptanodiol
	di(m-metilbenzoato) 6-metil-2,4-heptanodiol
	dipivalato de 6-metil-2,4-heptanodiol
45	dipivalato de hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol
	dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-metil-3,5-octanodiol
	dibenzoato de 4-etil-3,5-octanodiol
50	dibenzoato de 4-propil-3,5-octanodiol
	dibenzoato de 5-propil-3,5-octanodiol
	dibenzoato de 4-butil-3,5-octanodiol
	dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-octanodiol
	dibenzoato de 4,4-dietil-3,5-octanodiol
55	dibenzoato de 4,4-dipropil-3,5-octanodiol
	dibenzoato de 4-metil-4-etil-3,5-octanodiol
	dibenzoato de 3-fenil-3,5-octanodiol
	dibenzoato de 3-etil-2-metil-3,5-octanodiol
	dibenzoato de 4-etil-2-metil-3,5-octanodiol
60	dibenzoato de 5-etil-2-metil-3,5-octanodiol
	dibenzoato de 6-etil-2-metil-3,5-octanodiol
	dibenzoato de 5-metil-4,6-nonanodiol
	dibenzoato de 5-etil-4,6-nonanodiol
	dibenzoato de 5-propil-4,6-nonanodiol
65	dibenzoato de 5-butil-4,6-nonanodiol
	dibenzoato de 5,5-dimetil-4,6-nonanodiol
	dibenzoato de 5,5-dietil-4,6-nonanodiol

dibenzoato de 5,5-dipropil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5,5-dibutil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5-metil-4-etil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5-fenil-4,6-nonanodiol
 5 dibenzoato de 4,6-nonanodiol
 9,9-bis(benzoiloximetil)fluoreno
 9,9-bis((m-metoxibenzoiloxi)metil)fluoreno
 9,9 bis((m-clorobenzoiloxi)metil)fluoreno
 9,9-bis((p-clorobenzoiloxi)metil)fluoreno
 10 9,9-bis(cinamoiloximetil)fluoreno
 9-(benzoiloximetil)-9-(propioniloximetil)fluoreno
 9,9-bis(propioniloximetil)fluoreno
 9,9-bis(acrililoximetil)fluoreno
 9,9-bis(pivaliloximetil)fluoreno
 15 dibenzoato de 9,9-fluoreno dimetanol.

[0059] En una realización, el compuesto donador externo (c) comprende al menos un benzoato.

[0060] Los compuestos donadores externos (c) también puede ser compuestos de 1,3-propanodiol de la fórmula (V) descritos anteriormente, en el que el 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno son particularmente preferibles. En una realización, en la fórmula (V), R^{VII} y R^{VIII} son alquilo C₁-C₄, R^{III} y R^{IV} forman un anillo condensado insaturado, y R^I, R^{II}, R^V, y R^{VI} son hidrógeno.

[0061] Otro tipo de compuestos donadores externos preferidos (C) son compuestos de silicio de fórmula R¹⁰_aR¹¹_bSi(OR⁹)_c, en la que a y b son independientemente entre sí un número entero entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 3, y la suma de a + b + c es 4; R¹⁰, R¹¹ y R⁹ son independientemente entre sí hidrocarbilo C₁-C₁₈ que contiene opcionalmente un heteroátomo o heteroátomos. Dicho compuesto de silicio es especialmente preferiblemente un compuesto de silicio de la fórmula anterior, en la que a es 1, b es 1, y c es 2, al menos uno de R¹⁰ y R¹¹ se selecciona del grupo que consiste en alquilo ramificado, alqueno, alqueno, cicloalquilo o arilo que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos, y R⁹ es un grupo alquilo C₁-C₁₀, especialmente metilo.

[0062] Ejemplos de compuestos de silicio adecuados incluyen, pero no se limitan a, ciclohexilmetildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, di-n-butildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-terc-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, (2-etilpiperidil)(2-terc-butil)dimetoxisilano, (1,1,1-trifluoropropan-2-il)(2-etilpiperidil)dimetoxisilano, y (1,1,1-trifluoropropan-2-il)metildimetoxisilano

[0063] Además, los compuestos de silicio preferidos pueden ser compuestos de silicio de la fórmula anterior, en la que a es 0, b es 1, c es 3, R¹¹ es alquilo ramificado o un grupo cicloalquilo, que contiene opcionalmente heteroátomos, y R⁹ es un grupo metilo. Ejemplos de tales compuestos de silicio incluyen ciclohexiltrimetoxisilano, terc-butiltrimetoxisilano y terc-hexiltrimetoxisilano.

[0064] Otro tipo de compuestos donadores de electrones externos preferidos (C) son benzoatos. Es especialmente digno de indicar que esta es una de las características de los catalizadores de acuerdo con la invención. En general, cuando se utiliza una combinación de un catalizador de la técnica anterior con un compuesto de benzoato como un donador de electrones externo, en la polimerización de propileno, los polímeros obtenidos tienen una baja isotacticidad, y la actividad de polimerización del catalizador también es baja. Sin embargo, cuando se utiliza una combinación de los componentes de catalizador sólido de la invención con un compuesto de benzoato como donador de electrones externo en la polimerización de propileno, se puede lograr una actividad de polimerización muy alta, y los polímeros obtenidos pueden tener una isotacticidad relativamente alta.

[0065] Si se usan, los compuestos donadores externos (c) se pueden utilizar en una cantidad tal que la proporción molar de compuestos de organoaluminio (c) con respecto a los compuestos donadores externos (c) está en el intervalo de 0,1 a 500, preferiblemente de 1 a 300, más preferiblemente de 3 a 100, y la proporción molar de titanio contenido en los componentes del catalizador sólido (a) con respecto a los compuestos donadores externos (c) está en el intervalo de 1:0-500, preferiblemente 1:25-100. Tal como se indicó anteriormente, cuando se utiliza en la polimerización de olefinas, especialmente propileno, los catalizadores de la invención pueden producir polímeros que tienen un índice isotáctico muy lato con un alto rendimiento, mostrando un buen equilibrio de rendimiento.

[0066] El término "polimerización", tal como se usa en el presente documento, pretende incluir la homopolimerización y copolimerización. El término "polímero", tal como se usa en el presente documento pretende incluir homopolímero, copolímero y terpolímero.

[0067] Los catalizadores de la invención se pueden usar en la polimerización de la olefina CH₂=CHR definida anteriormente, los ejemplos de dichas olefinas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. En particular, dichos catalizadores se pueden utilizar para producir los productos siguientes, tales como:

polietileno de alta densidad (HDPE, que tiene una densidad mayor que 0,940 g/cm³), que incluye homopolímero de etileno y copolímero de etileno y alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono; polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, que tienen una densidad inferior a 0,940 g/cm³), y polietileno de muy baja densidad y de ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad inferior a 0,920 g/cm³, y tan bajo como 0,880 g/cm³), que
 5 consiste en el copolímero de etileno y una o más alfa-olefinas alfa que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, en el que el contenido molar de la unidad derivada de etileno es superior al 80%; copolímero elastomérico de etileno y propileno, y terpolímeros elastoméricos de etileno y propileno, así como diolefinas en una pequeña proporción, en el que el contenido en peso de la unidad derivada de etileno es de entre 30% y 70%; polipropileno isotáctico y
 10 copolímero cristalino de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas, en el que el contenido de la unidad derivada de propileno es mayor que el 85% en peso (copolímero al azar); polímero de propileno de impacto, que son producidos por polimerización secuencial de propileno y la mezcla de propileno y etileno, siendo el contenido de etileno de hasta un 40% en peso; copolímero de propileno y 1-buteno, que contiene una gran cantidad, tal como del 10 al 40 por
 15 ciento en peso, de la unidad derivada de 1-buteno. Es especialmente significativo que los polímeros de propileno producidos mediante el uso de los catalizadores de la invención muestran una distribución de peso molecular (MWD) muy amplia y tienen un índice isotáctico muy alto.

[0068] Los catalizadores de la invención se pueden usar en varios procedimientos conocidos de polimerización de olefinas, incluyendo polimerización continua y polimerización por lotes. Por ejemplo, la polimerización puede llevarse
 20 a cabo en suspensión con disolventes de hidrocarburo inertes como diluyente o en masa con monómeros líquidos, tales como propileno, como medio de reacción. Alternativamente, la polimerización se puede llevar a cabo en fase gas en uno o más lechos fluidizados o reactores de lecho agitado mecánicamente.

[0069] La reacción de polimerización se lleva a cabo generalmente a una temperatura de entre 20 y 120°C, preferiblemente de 40 a 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gas, la presión de trabajo está
 25 generalmente en el intervalo de 0,5 a 10 MPa (presión absoluta, la misma de aquí en adelante), preferiblemente de 1 a 5 MPa. La presión de trabajo en la polimerización en masa está generalmente en el intervalo de 1 a 6 MPa, preferiblemente de 1,5 a 4 MPa. Se pueden utilizar hidrógeno u otros compuestos que actúan como agentes de transferencia de cadena para controlar el peso molecular de los polímeros.

[0070] Los catalizadores de la invención se pueden añadir directamente a los reactores para la polimerización. Alternativamente, los catalizadores se pueden prepolimerizar antes de ser añadidos al primer reactor de
 30 polimerización. El término "catalizador prepolimerizado", tal como se usa en el presente documento, pretende significar el catalizador que ha sido sometido a una polimerización en un grado de conversión menor. De acuerdo con la invención, dichos catalizadores prepolimerizados comprenden los prepolímeros obtenidos por prepolimerización de una olefina utilizando los componentes de catalizador sólido de la invención, estando el grado
 35 de conversión de la prepolimerización en el intervalo de 0,1 a 1000 gramos de polímero de olefina por gramo de componente de catalizador sólido.

[0071] Es posible usar al menos una alfa-olefina, que son idénticas con las olefinas mencionadas anteriormente, en la prepolimerización, siendo preferible etileno o propileno. Específicamente, es especialmente preferido usar etileno
 40 o una mezcla de etileno con una o más alfa-olefinas en una cantidad de hasta el 20% en moles en la reacción de prepolimerización. Preferiblemente, el grado de conversión de los componentes de catalizador sólido prepolimerizado está en el intervalo de 0,2 a 500 gramos de polímero por gramo de componente de catalizador sólido.
 45

[0072] El proceso de prepolimerización puede realizarse a una temperatura de - 20 a 80°C, preferiblemente de 0 a 50°C, en fase líquida o en fase gaseosa. La presión del proceso de prepolimerización puede estar generalmente en
 50 el intervalo de 0,01 a 10 MPa, y el tiempo de prepolimerización depende de la temperatura de prepolimerización y la presión utilizada y el grado de conversión requerido. La etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo en línea como parte del proceso de polimerización continuo, o puede llevarse a cabo por separado en una operación por lotes.

[0073] Cuando el catalizador de la invención se utiliza para la polimerización de CH₂=CHR, se puede obtener un rendimiento de polimerización satisfactorio y los polímeros obtenidos muestran una alta estereoespecificidad, por
 55 ejemplo, los homopolímeros de propileno producidos todavía muestran un índice isotáctico mayor del 95 por ciento a pesar de que el catalizador no se combina con un donador externo, y la distribución de pesos moleculares de los polímeros es relativamente amplia. Además, cuando el catalizador se utiliza en la copolimerización de etileno y propileno, se pueden obtener copolímeros con un contenido de gel relativamente menor. Esto significa que cuando el catalizador se utiliza para producir polipropileno aleatorio, se pueden obtener polímeros que tienen una mejor
 60 transparencia; cuando el catalizador se utiliza para producir copolímero en múltiples fases de propileno, se pueden obtener copolímeros con una mejor propiedad de resistencia al impacto; cuando el catalizador se utiliza para producir copolímero de etileno, se pueden obtener copolímeros que tienen una distribución de secuencia de comonómero más uniforme; y cuando el catalizador se utiliza para producir elastómero de etileno-propileno, se pueden obtener polímeros que tienen una mejor elasticidad.
 65

Realizaciones de la invención

[0074] Los siguientes ejemplos describen adicionalmente la invención, pero no limitan a la invención de ninguna manera.

5 Métodos de ensayo:

[0075]

1. Punto de fusión: instrumento de medición del punto de fusión microscópico XT4A (de tipo de temperatura controlada).
- 10 2. Medición de la resonancia magnética nuclear: usando espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker dmX300 para ^1H -RMN (300 MHz, a menos que se especifique lo contrario, el disolvente es CDCl_3 , TMS se utiliza como patrón interno, y la temperatura de medición es de 300 K).
- 15 3. Peso molecular y distribución de pesos moleculares (MWD) ($\text{MWD} = \text{Mw}/\text{Mn}$) de polímero: medido por cromatografía de permeación en gel usando PL-GPC 220 con triclorobenceno como disolvente a 150°C (muestra estándar: poliestireno, velocidad de flujo: 1,0 ml/min, columnas: 3xPI gel 10 μm M1xED-B 300x7,5 nm).
- 20 4. Isotacticidad del polímero: se mide por método de extracción con heptano (extracción con heptano en ebullición durante 6 horas) con el siguiente procedimiento: se extraen 2 g de la muestra de polímero seco con heptano a ebullición en un extractor durante 6 horas, a continuación la sustancia residual se seca hasta peso constante, y la proporción del peso del polímero residual (g) con respecto a 2 se considera como isotacticidad.
5. Índice de fusión: medido de acuerdo con ASTM D1238-99.

Ejemplos sintéticos 1-90

Ejemplo comparativo: Ejemplo sintético 1 Síntesis de tribenzoato de 1,2,3-propanotriol

- 25 **[0076]** A 3,7 g de 1,2,3-propanotriol se añadieron 50 ml de tetrahydrofurano, a continuación se añadieron 14,5 ml de piridina con agitación. A la mezcla resultante homogénea, se añadieron lentamente 17,4 ml (0,15 mol) de cloruro de benzoílo, y la mezcla se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente, a continuación se calentó a reflujo durante 6 horas. Tras completar la reacción, se añadieron 40 ml de agua para disolver la sal resultante. La mezcla se extrajo con tolueno. La fase orgánica se separó, se lavó con solución salina saturada dos veces, se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró. El disolvente se eliminó para dar un sólido blanco. La recristalización en acetato de etilo dio tribenzoato de 1,2,3-propanotriol como un cristal blanco, el rendimiento fue del 89%, y punto de fusión de $67-69^\circ\text{C}$. RMN ^1H δ (ppm): 4,73 (d, 4H, CH_2), 5,83 (m, 1H, CH), 7,41-8,07 (m, 15H, aromático anillo H).
- 30

35 Ejemplo comparativo: Ejemplo sintético 2 Síntesis de dibenzoato de 1,2-butilenglicol

- [0077]** Al reactor se añadieron 1,2-butilenglicol (2,5 g), cloruro de benzoílo (7,8 g), piridina (8,8 g) y tetrahydrofurano (70 ml). Los reactivos se mezclaron y se calentaron a reflujo durante 4 horas, a continuación se enfriaron hasta temperatura ambiente. Se añadió agua al sistema de reacción hasta que la fase inorgánica era transparente. La fase orgánica se separó. La fase inorgánica se extrajo con éter etílico. La fase orgánica combinada se lavó con agua, se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Después de concentrar, se separaron 3,95 g de producto. ^1H -RMN: δ (ppm) 1,0-1,1 (3H), 1,7-1,9 (2H), 4,4-4,6 (2H), 5,4-5,5 (1 H) y 7,4-8,2 (10H).
- 40

Ejemplo comparativo: Ejemplo sintético 3 Síntesis de dibenzoato de 2,3-butilenglicol

- 45 **[0078]** El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 2, y se obtuvieron 4,4 g de producto a partir de 2,3-butilenglicol. ^1H -RMN: δ (ppm) 1,4-1,6 (6H), 5,3-5,5 (2H), 7,4-8,2 (10H).

Ejemplo comparativo: Ejemplo sintético 4 Síntesis de dibenzoato de 1,2-fenileno

- 50 **[0079]** A 5,5 g de pirocatecol se añadieron 50 ml de tetrahydrofurano y 12,1 ml de piridina con agitación. A continuación, a la mezcla homogénea resultante se añadieron lentamente 14,5 ml de cloruro de benzoílo, y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, a continuación se calentó a reflujo durante 4 horas. A continuación, se añadieron 70 ml de agua para disolver la sal resultante. La mezcla de reacción se extrajo con tolueno. La fase orgánica se separó, se lavó con solución salina saturada dos veces, se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del solvente dio un sólido blanco. Después de recristalizar en acetato de etilo, se obtuvo dibenzoato de 1,2-fenileno como un cristal blanco, el rendimiento fue del 94%, y punto de fusión de $75-77^\circ\text{C}$. RMN ^1H : δ (ppm) 7,35-7,54 (m, 10H, aromático anillo H), 8,5-8,12 (m, 4H, aromático anillo H).
- 55

60 Ejemplo sintético 5 Síntesis de dibenzoato de 2,4-pentanodiol

(1) Síntesis de 2,4-pentanodiol

- 65 **[0080]** A la mezcla de 2,5 g de borohidruro de sodio, 0,1 g de hidróxido de sodio, y 25 ml de agua, se añadió gota a gota 10 g de la solución de 2,4-pentanodiona en 30 ml de metanol a $0-10^\circ\text{C}$. Al finalizar, el disolvente se eliminó por destilación a presión reducida, y el residuo se extrajo continuamente con 40 ml de acetato de etilo durante 15 horas.

El disolvente se eliminó, y la separación por cromatografía en columna dio 9,4 g de 2,4-pentadiol como un líquido incoloro con el 90% de rendimiento. El espectro IR tenía un pico de absorción intenso a 3400 cm^{-1} , pero no tenía ningún pico de absorción a aproximadamente 1700 cm^{-1} . Esto demostró que la reacción de reducción se llevó a cabo completamente.

5

(2) Síntesis de dibenzoato de 2,4-pentanodiol

[0081] A 3,1 g (0,03 moles) de 2,4-pentanodiol se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano y 7,1 g (0,09 mol) de piridina, a continuación se añadieron 10,5 g (0,075) de cloruro de benzoílo con agitación. La reacción se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió y se añadieron 20 ml de solución salina saturada. La mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo, y el extracto se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró. Después de eliminar el disolvente, el producto en bruto se purificó por cromatografía en columna para dar 8,9 g de dibenzoato de 2,4-pentanodiol como un líquido incoloro, el rendimiento fue del 95%. RMN ^1H : δ (ppm) 1,3-1,4 (8H, m, CH_3), 2,0-2,1 (2H, m, CH_2), 5,2-5,3 (2H, m, CH unido a radical éster), 7,3-8,0 (10H, m, ArH)

15

Ejemplo sintético 6 Síntesis de dibenzoato de (2S, 4S)-(+)-2,4-pentanodiol

[0082] El procedimiento de síntesis fue idéntico al descrito en el ejemplo sintético 5, etapa (2), y se obtuvieron 8,9 g del producto diana en forma de un líquido incoloro a partir de 3,1 g (2S, 4S)-(+)-2,4-pentanodiol, el rendimiento fue del 95%. RMN ^1H : δ (ppm) 1,2-1,4 (8H, m, CH_3), 2,0-2,1 (2H, m, CH_2), 5,2-5,3 (2H, m, CH unido a radical éster), 7,3-8,0 (10H, m, ArH)

20

Ejemplo sintético 7 Síntesis de dibenzoato de (2R, 4R)-(+)-2,4-pentanodiol

[0083] El procedimiento de síntesis fue idéntico al descrito en el ejemplo sintético 6, excepto con el reemplazo de (2S, 4S)-(+)-2,4-pentanodiol por (2R, 4R)-(+)-2,4-pentanodiol. RMN ^1H : δ (ppm) 1,3-1,4 (8H, m, CH_3), 2,0-2,1 (2H, m, CH_2), 5,2-5,3 (2H, m, CH unido a radical éster), 7,3-8,0 (10H, m, ArH)

25

Ejemplo comparativo: Ejemplo sintético 8 Síntesis de tetrabenzoato de pentaeritritol

[0084] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 1, y se obtuvo un producto diana en forma de un sólido blanco a partir de 4,1 g de pentaeritritol, el rendimiento fue del 89%, y el punto de fusión de 95-97°C. RMN ^1H : δ (ppm) 4,77 (s, 8H, CH_2), 7,38-8,02 (m, 20H, anillo aromático H).

35

Ejemplo sintético de 9 Síntesis de di(m-clorobenzoato) de 2,4-pentanodiol

[0085] A 0,03 mol de 2,4-pentanodiol se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano y 0,09 mol de piridina, a continuación se añadieron 0,075 mol de cloruro de m-clorobenzoílo con agitación. La reacción se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió y se añadieron 20 ml de solución salina saturada. La mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo, y el extracto se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró. Después de eliminar el disolvente, el producto en bruto se purificó por cromatografía en columna para dar di(m-clorobenzoato) de 2,4-pentanodiol como un líquido viscoso incoloro, el rendimiento fue del 95%. RMN ^1H : δ (ppm) 1,3-1,4 (6H, d, CH_3), 1,09-2,03 (2H, m, CH_2), 5,2-5,3 (2H, m, CH unido a radical éster), 7,03-8,01 (8H, m, ArH).

45

Ejemplo sintético 10 Síntesis de di(p-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol

[0086] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 9, excepto que el cloruro de m-clorobenzoílo fue sustituido por cloruro de p-bromobenzoílo. Se obtuvo di(p-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol como un líquido incoloro, el rendimiento fue de del 90%. RMN ^1H : δ (ppm) 1,3-1,4 (6H, d, CH_3), 1,8-2,2 (2H, m, CH_2), 5,2-5,3 (2H, m, CH unido a radical éster), 7,4-7,9 (8H, m, ArH).

50

Ejemplo sintético 11 Síntesis de di(o-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol

[0087] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 9, excepto que el cloruro de m-clorobenzoílo fue sustituido por cloruro de o-bromobenzoílo. Se obtuvo di(o-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol como un líquido incoloro, el rendimiento fue del 90%. RMN ^1H : δ (ppm) 1,3-1,4 (6H, m, CH_3), 2,06-2,09 (2H, d, CH_2), 5,2-5,3 (2H, m, CH unido a radical éster), 7,3-7,9 (8H, m, ArH).

55

60

Ejemplo sintético 12 Síntesis de di(p-n-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol

[0088] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 9, excepto que el cloruro de m-clorobenzoílo fue sustituido por cloruro de p-n-butilbenzoil. Se obtuvo di(pn-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol como un líquido incoloro, el rendimiento fue del 90%. RMN ^1H : δ (ppm) 0,91-0,98 (6H, m, CH 3 de butilo), 1,3-1,4 (8H, m,

65

CH₂ de butilo), 1,5-1,6 (6H, m, CH₃), 2,0-2,1 (2H, t, CH₂), 2,6-2,7 (4H, t, CH₂ de butilo), 5,2-5,3 (2H, m, CH unido a éster radical), 7,1-8,0 (8H, m, ArH).

Ejemplo sintético 13

5

Síntesis de monobenzoato monocinamato de 2,4-pentanodiol

[0089] A 0,03 moles de 2,4-pentanodiol se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano 30 ml y 0,04 moles de piridina, a continuación se añadieron 0,03 moles de cloruro de benzoilo con agitación. La reacción se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió. A continuación, a la reacción se le añadieron 20 ml de tetrahidrofurano y 0,05 moles de piridina, seguido por 0,04 moles de cloruro de cinamilo con agitación. La reacción se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió y se añadieron 20 ml de solución salina saturada. La mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo, y el extracto se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró. Después de eliminar el disolvente, el producto en bruto se purificó por cromatografía en columna para dar monobenzoato monocinamato de 2,4-pentanodiol como un líquido incoloro. El rendimiento fue del 89%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,8-1,4 (8H, m, CH₃), 1,09-2,01 (1 H, m, CH), 5,1-5,3 (2H, m, CH unido a radical éster), 6,2-8,0 (12H, m, ArH y =CH-)

Ejemplo sintético 14 Síntesis de dicinamato de 2,4-pentanodiol

[0090] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 9, excepto que el cloruro de m-clorobenzoilo fue sustituido por cloruro de cinamilo. Se obtuvo dicinamato de 2,4-pentanodiol como un líquido viscoso incoloro, y el rendimiento fue del 88%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,2-1,3 (6H, m, CH₃), 2,0-2,1 (2H, d, CH₂), 5,01-5,02 (2H, m, CH unido a radical éster), 6,03-7,06 (14H, m, ArH y =CH-).

25 Ejemplo sintético 15 Síntesis de dipropionato de 2,4-pentanodiol

[0091] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 9, excepto que el cloruro de m-clorobenzoilo fue sustituido por cloruro de propionilo. Se obtuvo dipropionato de 2,4-pentanodiol como un líquido incoloro, y el rendimiento fue del 95%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,0-1,1 (6H, d, CH₃), 1,21-1,24 (6H, t, CH₃), 1,74-1,77 (2H, m, CH₂), 2,2-2,3 (4H, m, CH₂ de propionilo), 4,9-5,0 (2H, m, CH unido a radical éster)

Ejemplo sintético 16 Síntesis de dibenzoato de 2-metil-2,4-pentanodiol

[0092] A 0,03 mol de 2-metil-2,4-pentanodiol se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano y 0,09 moles de piridina, a continuación, se añadieron 0,075 moles de cloruro de benzoilo con agitación. La reacción se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió y se añadieron 20 ml de solución salina saturada. La mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo, y el extracto se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró. Después de eliminar el disolvente, el producto en bruto se purificó por cromatografía en columna para dar dibenzoato de 2-metil-2,4-pentanodiol como un líquido incoloro, y el rendimiento fue del 88%.

[0093] RMN ¹H: δ (ppm) 1,42-1,43 (3H, d, CH₃), 1,68 (6H, s, CH₃), 2,2-2,7 (2H, d, CH₂), 5,53-5,58 (1 H, m, CH unido a éster radical), 7,3-8,0 (10H, m, ArH).

Ejemplo sintético 17 Síntesis de 1,4-dibenzoato de xilenodiol

[0094] A 0,03 moles de 1,4-xilenodiol se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano y 0,09 moles de piridina, a continuación, se añadieron 0,075 moles de cloruro de benzoilo con agitación. La reacción se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió y se añadieron 20 ml de solución salina saturada. La mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo, y el extracto se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró. Después de eliminar el disolvente, el producto en bruto se purificó por recristalización en acetato de etilo y éter de petróleo (1:1, v/v) para dar dibenzoato de 1,4-xilenodiol como un sólido blanco, y el rendimiento fue del 95%, punto de fusión fue de 84-85°C. RMN ¹H: δ (ppm) 5,3 (4H, s, CH₂ unido a radical éster), 7,4-8,1 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 18 Síntesis de dibenzoato de hepta-6-eno-2,4-diol

[0095] En una atmósfera de N₂ libre de agua y oxígeno, a un reactor se añadieron sucesivamente 0,02 moles de 2,4-dihidroxi-6-hepteno, 20 ml de THF, y 0,06 moles de piridina. A continuación, a la mezcla de reacción se añadieron lentamente gota a gota 0,05 moles de cloruro de benzoilo. Tras completar la adición, la reacción se calentó a reflujo durante 8 horas, y reaccionó a temperatura ambiente durante otras 12 horas. A continuación, se filtró la mezcla de reacción y la torta del filtro se lavó con éter etílico anhidro tres veces. El filtrado se lavó con solución salina saturada por completo, se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La eliminación del solvente proporcionó 5,1 g de producto. RMN ¹H: δ (ppm) 1,2 (3H, CH₃), 1,7 (2H, CH₂), 2,2 (2H, CH₂), 4,8 (2H, CH₂), 5,1 (2H, CH), 5,6 (1 H, =CH-), 7,8 (10H, ArH).

65 Ejemplo sintético 19 Síntesis de dibenzoato de 3,5-heptanodiol

(1) Síntesis de 3,5-heptanodiol

[0096] A la mezcla de 2,5 g de borohidruro de sodio, 0,05 g de hidróxido de sodio, y 25 ml de agua, se añadió gota a gota la solución de 14,2 g de 3,5-heptanodiona en 30 ml de metanol a 0-10°C. Al finalizar, el disolvente se eliminó por destilación a presión reducida, y el residuo se extrajo continuamente con 40 ml de acetato de etilo durante 15 horas. El disolvente se eliminó para dar 3,5-heptanodiol como un sólido blanco con el 90% de rendimiento, p.f. 60-65°C. El espectro IR tenía un pico de absorción intenso a 3400 cm⁻¹, pero no tenía ningún pico de absorción a aproximadamente 1700 cm⁻¹. Esto demostró que la reacción de reducción se llevó a cabo completamente.

(2) Síntesis de dibenzoato de 3,5-heptanodiol

[0097] A 0,03 moles de 3,5-heptanodiol se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano y 0,09 moles de piridina, a continuación, se añadieron 0,075 moles de cloruro de benzoílo con agitación. La reacción se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió y se añadieron 20 ml de solución salina saturada. La mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo, y el extracto se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró. Después de eliminar el disolvente, el producto en bruto se purificó por cromatografía en columna para dar dibenzoato de 3,5-heptanodiol como un líquido viscoso incoloro, y el rendimiento fue 92%.

RMN ¹H: δ(ppm) 0,9-1,0 (6H, m, CH₃), 1,7-1,8 (4H, m, CH₂ de etilo), 2,0-2,1 (2H, m, CH₂), 5,21-5,37 (2H, m, CH unido a éster radical), 7,3-8,1 (10H, m, ArH).

Ejemplo sintético 20 Síntesis de dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol

(1) Síntesis de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol

[0098] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 19 (1), excepto que 3,5-heptanodiona fue sustituido por 2,6-dimetil-3,5-heptanodiona, y finalmente el producto se purificó por destilación bajo presión reducida. Se obtuvo 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol como un líquido incoloro con un rendimiento de 90%.

(2) Síntesis de dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol

[0099] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 19 (2), y se obtuvo dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol como un líquido incoloro a partir de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol con un rendimiento del 88%.

[0100] RMN ¹H: δ (ppm) 0,95-0,99 (12H, m, CH₃), 1,9-2,0 (4H, m, CH₂ y CH), 5,10-5,17 (2H, m, CH unido a radical éster), 7,2-8,0 (10H, m, ArH).

Ejemplo sintético 21 Síntesis de dibenzoato de 6-metil-2,4-heptanodiol

(1) Síntesis de 6-metil-2,4-heptanodiol

[0101] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 19 (1), excepto que 3,5-heptanodiona fue sustituido por 6-metil-2,4-heptanodiona, y, finalmente, se purificó el producto por destilación a presión reducida. Se obtuvo 6-dimetil-2,4-heptanodiol como un líquido incoloro con un rendimiento del 90%.

(2) Síntesis de dibenzoato de 6-metil-2,4-heptanodiol

[0102] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 19 (2), excepto que 3,5-heptanodiol fue sustituido por 6-metil-2,4-heptanodiol. Finalmente, se obtuvo dibenzoato de 6-metil-2,4-heptanodiol como un líquido incoloro, y el rendimiento fue del 95%.

RMN ¹H: delta (ppm) 1,42-1,43 (3H, d, CH₃), 1,68 (6H, s, CH₃), 2,2-2,7 (2H, d, CH₂), 5,53-5,58 (1H, m, CH unido a éster radical), 7,3-8,0 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 22

Síntesis de di(p-metilbenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol

[0103] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 21, excepto que el cloruro de benzoílo fue sustituido por cloruro de p-metilbenzoílo. Finalmente, se obtuvo di(p-metilbenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol como un líquido incoloro, y el rendimiento fue del 95%.

RMN ¹H: δ (ppm) 1,42-1,43 (3H, d, CH₃), 1,68 (6H, s, CH₃), 2,2-2,7 (2H, d, CH₂), 5,53-5,58 (1 H, m, CH unido a éster radical), 7,3-8,0 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 23 Síntesis de 1,4-dí(benzoiloximetil)ciclohexano

5 **[0104]** A 0,03 moles de 1,4-dihidroximetilciclohexano se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano y 0,09 moles de piridina, a continuación, se añadieron 0,075 moles de cloruro de benzoílo con agitación. La reacción se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió y se añadieron 20 ml de solución salina saturada. La mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo, y el extracto se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró. Después de eliminar el disolvente, el producto en bruto se purificó por recristalización en acetato de etilo y éter de petróleo (2:1, v/v) para dar 1,4-di(benzoiloximetil)ciclohexano como un sólido blanco. El rendimiento fue del 95%, y el punto de fusión de 111-113°C. RMN ¹H: δ (ppm) 1,1-1,2 (8H, m, ciclohexano H), 1,8-1,9 (2H, m, ciclohexano H), 4,2-4,3 (4H, d, CH₂), 7,04-8,01 (10H, m, ArH)

10 Ejemplo sintético 24 Síntesis de dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol

(1) Síntesis de 3-metil-2,4-pentanodiona

15 **[0105]** A 0,1 moles de hidruro de sodio se añadieron 100 ml de tetrahidrofurano anhidro, se añadieron lentamente gota a gota 0,1 moles de 2,4-pentanodiona a temperatura ambiente. Al finalizar, la mezcla se agitó durante 0,5 horas, a continuación, se añadieron lentamente gota a gota 0,12 moles de yodometano. Después de agitar a temperatura ambiente durante 10 horas, se añadieron 20 ml de agua para disolver el sólido. La mezcla se extrajo con acetato de etilo. Se eliminó el disolvente. La destilación se llevó a cabo bajo presión reducida, y se recogió a una fracción de corte a 84-86°C/4 kPa (165-166°C a presión ambiente). El rendimiento fue del 94%.

20 (2) Síntesis de dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol

25 **[0106]** El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 19, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido incoloro a partir de 3-metil-2,4-pentanodiona con un rendimiento total de 86%. RMN ¹H: delta (ppm) 1,1-1,2 (3H, m, CH₃), 1,3-1,4 (6H, m, CH₃), 2,0-2,1 (1 H, m, CH), 5,1-5,3 (2H, m, CH unido a éster radical), 7,3-8,0 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 25

30 Síntesis de di(p-clorobenzoato) de 3-metil-2,4-pentanodiol

35 **[0107]** El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 24, excepto que el cloruro de benzoílo fue sustituido por cloruro de p-clorobenzoílo. Finalmente, se obtuvo di(p-clorobenzoato) de 3-metil-2,4-pentanodiol como un líquido incoloro, y el rendimiento total fue del 83% a partir de 3-metil-2,4-pentanodiona. RMN ¹H: δ (ppm) 1,0-1,1 (3H, m, CH₃), 1,3-1,4 (6H, m, CH₃), 1,9-2,1 (1 H, m, CH), 5,1-5,3 (2H, m, CH unido a éster radical), 7,3-7,9 (8H, m, ArH)

Ejemplo sintético 26

40 Síntesis de di(p-metilbenzoato) de 3-metil-2,4-pentanodiol

45 **[0108]** El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 24, excepto que el cloruro de benzoílo fue sustituido por cloruro de p-metilbenzoílo. Finalmente, se obtuvo el producto diana en forma de un sólido blanco, y el rendimiento total fue del 83% a partir de 3-metil-2,4-pentanodiona. P.f. fue de 91-92°C. RMN ¹H: delta (ppm) 1,1-1,2 (3H, m, CH₃), 1,3-1,4 (6H, m, CH₃), 2,1-2,2 (1 H, m, CH), 2,3-2,4 (6H, m, ArCH₃), 5,02-5,03 (2H, m, CH unido a éster radical), 7,1-8,0 (8H, m, ArH)

Ejemplo sintético 27

50 Síntesis de di(p-metilbenzoato) de 3-butil-2,4-pentanodiol

55 **[0109]** El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 26, excepto que el 3-metil-2,4-pentanodiol fue sustituido por 3-butil-2,4-pentanodiol. Finalmente, se obtuvo un producto diana en forma de un líquido incoloro, y el rendimiento fue del 95%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,8-0,9 (3H, m, CH₃), 1,3-1,4 (6H, m, CH₃), 1,5-1,7 (6H, m, CH₂), 1,9-2,0 (1 H, m, CH), 2,3-2,4 (6H, m, ArCH₃), 5,3-5,4 (2H, m, CH unido a éster radical), δ 7,0-8,0 (8H, m, ArH)

Ejemplo sintético 28 Síntesis de di(p-terc-butilbenzoato) de 3-metil-2,4-pentanodiol

60 **[0110]** El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 24, excepto que el cloruro de benzoílo fue sustituido por cloruro de p-terc-butilbenzoílo. Finalmente, se obtuvo di(p-terc-butilbenzoato) de 3-metil-2,4-pentanodiol como un líquido incoloro, y el rendimiento total fue del 81% a partir de 3-metil-2,4-pentanodiona. RMN ¹H: delta (ppm) 1,1-1,4 (27H, m, CH₃), 2,0-2,1 (1 H, m, CH), 5,2-5,4 (2H, m, CH unido a radical éster), 7,4-8,1 (8H, m, ArH)

65 Ejemplo sintético 29 Síntesis de monobenzoato monocinamato de 3-metil-2,4-pentanodiol

[0111] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 13, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido viscoso incoloro a partir de 3-metil-2,4-pentanodiol con un rendimiento del 86%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,8-1,4 (9H, m, CH₃), 1,09-2,01 (1H, m, CH), 5,1-5,3 (2H, m, CH unido a éster radical), 6,2-8,0 (12H, m, ArH y = CH-)

Ejemplo sintético 30 Síntesis de dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol

(1) Síntesis de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiona

[0112] A 0,1 moles de hidruro de sodio se añadieron 100 ml de tetrahidrofurano anhidro, y se añadieron lentamente gota a gota 0,12 moles de 3-metil-2,4-pentanodiona a temperatura ambiente. Al finalizar, la mezcla se agitó durante 0,5 horas, a continuación, se añadieron lentamente gota a gota 0,12 moles de yodometano. Después de agitar a temperatura ambiente durante 10 horas, se añadieron 20 ml de agua para disolver el sólido. La mezcla se extrajo con acetato de etilo. Se eliminó el disolvente. La destilación se llevó a cabo bajo presión reducida, y se recogió la fracción de corte a 82-84°C/1 kPa. El rendimiento fue del 98%.

(2) Síntesis de dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol

[0113] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 19, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido incoloro a partir de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiona con un rendimiento total del 86%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,1-1,2 (6H, m, CH₃), 1,3-1,4 (6H, m, CH₃), 5,2-5,3 (2H, m, CH unido a radical éster), 7,4-8,1 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 31

Síntesis de monobenzoato monocinamato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol

[0114] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 13, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido viscoso incoloro a partir de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol con un rendimiento del 88%. RMN ¹H: delta (ppm) 1,0-1,1 (6H, m, CH₃), 1,2-1,3 (6H, m, CH₃), 5,0-5,2 (2H, m, CH unido a radical éster), 6,3-8,0 (12H, m, ArH y = CH-)

Ejemplo sintético 32 Síntesis de dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol

(1) Síntesis de 3-etil-2,4-pentanodiona

[0115] A un matraz de tres bocas en atmósfera de N₂ libre de agua y oxígeno, se añadieron sucesivamente 0,066 moles de terc-butóxido potásico y 150 ml de THF. A continuación, a la mezcla resultante se añadieron lentamente 0,06 moles de acetilacetona gota a gota con agitación mientras se enfriaba la mezcla con baño de hielo. La reacción se dejó continuar a temperatura ambiente durante 1 hora, a continuación, se añadieron gota a gota 0,07 moles de yodoetano a temperatura ambiente. A continuación, la reacción se dejó continuar a temperatura ambiente durante 48 horas más. Después de terminar la reacción, el disolvente se eliminó por destilación. A la mezcla de sólido se añadió solución salina saturada hasta que la mezcla sólida se disolvió por completo. La solución se extrajo con una cantidad adecuada de éter etílico anhidro tres veces. La fase orgánica se combinó y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó para dar 6,5 g del producto.

(2) Síntesis de 3-etil-2,4-pentanodiol

[0116] En una atmósfera de N₂ libre de agua y oxígeno, a un reactor se añadieron sucesivamente 0,024 moles de LiAlH₄ y 100 ml de THF, seguido de la adición gota a gota de 0,04 moles de 3-etil-2,4-pentanodiona, mientras se enfriaba la mezcla con un baño de hielo. La reacción se dejó continuar a temperatura ambiente durante 48 horas. Se añadió una solución acuosa de hidróxido de sodio con cuidado para parar la reacción. La mezcla de reacción se filtró y la torta se lavó con éter etílico anhidro tres veces. La fase orgánica se combinó y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La extracción del disolvente dio 3,4 g de producto.

(3) Síntesis de dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol

[0117] En una atmósfera de N₂ libre de agua y oxígeno, a un reactor se añadieron sucesivamente 0,02 moles de 3-etil-2,4-pentanodiol, 20 ml de THF y 0,06 moles de piridina 0,06 mol, a continuación se añadió lentamente gota a gota 0,05 moles de cloruro de benzoilo. La reacción se calentó a reflujo durante 8 horas, y se dejó continuar a temperatura ambiente durante otras 12 horas. Después de terminar la reacción, la mezcla de reacción se filtró y la torta se lavó con éter etílico anhidro tres veces. La fase orgánica se lavó completamente con solución salina saturada, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La extracción del disolvente dio 5,1 g de producto. RMN ¹H: δ (ppm) 7,25-8,17 (10H, ArH), 5,39-5,47 (2H, CH), 1,80 (1H, CH), 1,66 (2H, CH₂), 1,1-1,42 (9H, CH₃)

Ejemplo sintético 33 Síntesis de dibenzoato de 3-butil-2,4-pentanodiol

5 [0118] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 19, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido incoloro a partir de 3-butil-2,4-pentanodiona con un rendimiento total del 86%. RMN ¹H: δ(ppm) 1,1-1,2 (3H, m, CH₃), 1,3-1,4 (6H, m, CH₃), 2,0-2,1 (1H, m, CH), 5,1-5,3 (2H, m, CH unido a éster radical), 7,3-8,0 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 34 Síntesis de dibenzoato de 3-alil-2,4-pentanodiol

10 [0119] El procedimiento descrito en el ejemplo sintético 32 se repitió, excepto que el yodoetano se sustituyó por bromopropileno, y se obtuvieron 5,3 g de producto diana. RMN ¹H: delta (ppm) 7,37-8,13 (10H, ArH), 6,0 (2H, =CH 2), 5,38 (1 H, CH), 5,12 (2H, CH), 2,49 (2H, CH₂), 2,27 (H, CH), 1,38-1,52 (6H, CH₃)

Ejemplo sintético 35 Síntesis de dibenzoato de 4-metil-3,5-heptanodiol

15 (1) Síntesis de 4-metil-3,5-heptanodiona

20 [0120] A 0,02 moles de hidruro de sodio se añadieron 100 ml de tetrahidrofurano, se añadieron lentamente gota a gota 0,02 moles de 3,5-heptandiona a temperatura ambiente. Al finalizar, la mezcla se agitó durante 0,5 horas, a continuación, se añadieron lentamente gota a gota 0,04 moles de yodometano. Después de agitar a temperatura ambiente durante 10 horas, se añadieron 20 ml de agua. Se precipitó un sólido de color blanco. El sólido se filtró, se lavó con agua, y se secó para dar 4-metil-3,5-heptanodiona como un sólido blanco, y el rendimiento fue del 94%. El p.f. fue de 91-92°C.

25 (2) Síntesis de dibenzoato de 4-metil-3,5-heptanodiol

30 [0121] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 19, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido incoloro a partir de 4-metil-3,5-heptanodiona con un rendimiento total del 79%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,9-1,0 (6H, m, CH₃), 1,1-1,2 (3H, m, CH₃), 1,7-1,8 (4H, m, CH₂ de etilo), 2,1-2,2 (1 H, m, CH₂), 5,21-5,27 (2H, m, CH unido a éster radical), 7,3-8,1 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 36 Síntesis de dibenzoato de 2-etil-1,3-hexanodiol

35 [0122] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido incoloro a partir de 2-etil-1,3-hexanodiol con un rendimiento del 91%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,9-1,1 (6H, m, CH₃), 1,04-1,06 (6H, m, CH₂), 2,2-2,3 (1H, m, CH), 4,3-4,5 (2H, m, CH₂ unido a radical éster), 5,42-5,44 (2H, m, CH unido a éster radical), 7,3-8,0 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 37 Síntesis de dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol

40 [0123] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo un producto diana en forma de un líquido viscoso incoloro a partir de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol con un rendimiento del 85%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,1-1,7 (6H, m, CH₃), 1,1 (6H, d, CH₃), 4,1-4,2 (2H, m, CH₂ unido a radical éster), 5,17-5,18 (1 H, d, CH unido a éster radical), 7,4-8,0 (10H, m, ArH)

45 Ejemplo sintético 38 Síntesis de dibenzoato de 1,3-ciclohexanodiol

50 [0124] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido incoloro a partir de 1,3-ciclohexanodiol con un rendimiento del 95%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,2-2,1 (8H, m, CH₂ de ciclohexano), 5,1-5,4 (2H, m, CH unido a éster radical), 7,3-8,0 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 39 Síntesis de dibenzoato de 4-metil-3,5-octanodiol

(1) Síntesis de 3,5-octanodiona

55 [0125] En una atmósfera de N₂ libre de agua y oxígeno, a un matraz de 3 bocas colocado en un baño de hielo y equipado con un embudo de adición y condensador de reflujo se añadieron sucesivamente 0,07 moles de hidruro de sodio y 100 ml de tetrahidrofurano. A la mezcla se añadió gota a gota 0,06 moles de una solución de butirato de etilo y 0,03 moles de butanona con agitación. Tras completar la adición, la mezcla se calentó a reflujo durante 4 horas. El disolvente y la composición con un punto de ebullición por debajo de 110°C se eliminaron por destilación. Al residuo se añadió una cantidad apropiada de solución salina saturada hasta que la composición sólida se disolvió. La mezcla se extrajo con éter etílico tres veces. Las fases orgánicas se combinaron y se secaron sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó por destilación para dar 2,4 g de producto.

65 (2) Síntesis de dibenzoato de 4-metil-3,5-octanodiol

[0126] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 32, y el producto diana se obtuvo a partir de 3,5-octanodiona.

Ejemplo sintético 40 Síntesis de dibenzoato de 5-metil-4,6-nonanodiol

[0127] El producto diana se obtuvo de acuerdo con un procedimiento de síntesis idéntico al descrito en el ejemplo de síntesis 39, a excepción de la sustitución de butanona por 2-pentanona.

Ejemplo sintético 41 Síntesis de dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propandiol

[0128] El producto diana se preparó de acuerdo con un procedimiento descrito en el ejemplo sintético 32. RMN ¹H: δ (ppm) 7,13-7,35 (10H, ArH), 5,7 (2H, CH), 2,6 (2H, CH₂), 2,0 (6H, CH₃)

Ejemplo sintético 42

Síntesis de dibenzoato de 1,3-difenil-2-metil-1,3-propandiol

(1) Síntesis de 1,3-difenil-2-metil-1,3-propanodiona

[0129] A un matraz de tres bocas en atmósfera de N₂ libre de agua y oxígeno, se añadieron sucesivamente 0,066 moles de terc-butóxido potásico y 150 ml de THF. A continuación, a la mezcla resultante se añadieron lentamente gota a gota 0,06 moles de dibenzoilmetano con agitación mientras se enfriaba la mezcla con baño de hielo. La reacción se dejó continuar a temperatura ambiente durante 1 hora, a continuación, se añadieron gota a gota 0,07 moles de yodometano a temperatura ambiente. A continuación, la reacción se dejó continuar a temperatura ambiente durante 48 horas más. Después de terminar la reacción, el disolvente se eliminó por destilación. A la mezcla de sólido se añadió solución salina saturada hasta que la mezcla sólida se disolvió por completo. La solución se extrajo con una cantidad adecuada de éter etílico anhidro tres veces. La fase orgánica se combinó y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó para dar 12 g del producto.

(2) Síntesis de 1,3-difenil-2-metil-1,3-propanodiol

[0130] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 32 (2), y se obtuvieron 5,9 g del producto diana a partir de 1,3-difenil-2-metil-1,3-propanodiona.

(3) Síntesis de dibenzoato de 1,3-difenil-2-metil-1,3-propanodiol

[0131] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 32 (3), y se obtuvieron 7,3 g del producto diana a partir de 1,3-difenil-2-metil-1,3-propanodiol. RMN ¹H: δ (ppm) 7,5 (20H, ArH), 5,93 (2H, CH), 1,24 (1 H, CH), 0,95 (3H, CH₃)

Ejemplo sintético 43 Síntesis de dipropionato de 1,3-difenil-1,3-propandiol

(1) Síntesis de 1,3-difenil-1,3-propanodiol

[0132] El proceso sintético fue idéntico al descrito en el ejemplo sintético 42 (2), excepto que se sustituyó 1,3-difenil-2-metil-1,3-propanodiona por dibenzoilmetano.

(2) Síntesis de dipropionato de 1,3-difenil-1,3-propanodiol

[0133] El procedimiento sintético fue idéntico al descrito en el ejemplo sintético 42 (3), excepto que el cloruro de benzoílo fue sustituido por cloruro de propionilo, y el 1,3-difenil-2-metil-1,3-propanodiol fue sustituido por 1,3 difenil-1,3-propanodiol. RMN ¹H: δ (ppm) 7,13-7,36 (10H, ArH), 5,76 (2H, CH), 2,5 (4H, CH₂), 2,11 (2H, CH₂), 1,1 (6H, CH₃)

Ejemplo sintético 44

Síntesis de dipropionato de 1,3-difenil-2-metil-1,3-propanodiol

[0134] El procedimiento sintético fue idéntico al descrito en el ejemplo sintético 42, excepto que el cloruro de benzoílo fue sustituido por cloruro de propionilo. RMN ¹H: δ (ppm) 7,25 (10H, ArH), 5,76 (2H, CH), 2,5 (4H, CH₂), 2,11 (2H, CH₂), 1,1 (6H, CH₃)

Ejemplo sintético 45 Síntesis de diacetato de 1,3-difenil-2-metil-1,3-propanodiol

[0135] El procedimiento sintético fue idéntico al descrito en el ejemplo sintético 42, excepto que el cloruro de benzoílo fue sustituido por cloruro de acetilo. RMN ¹H: δ (ppm) 7,3 (10H, ArH), 5,6 (2H, CH), 2,4 (1 H, CH), 1,0 (9H,

CH₃)

Ejemplo sintético 46 Síntesis de dibenzoato de 1-fenil-2-metil-1,3-butanodiol

5 (1) Síntesis de 1-fenil-2-metil-1,3-butanodiona

[0136] El procedimiento sintético fue idéntico al descrito en el ejemplo sintético 42 (1), excepto que la materia prima de dibenzoil metano fue sustituido por 1-fenil-1,3-butanodiona.

10 (2) Síntesis de 1-fenil-2-metil-1,3-butanodiol

[0137] El procedimiento sintético fue idéntico al descrito en el ejemplo sintético 42 (2), excepto que el agente reductor LiAlH₄ se sustituyó por borohidruro de sodio.

15 (3) Síntesis de dibenzoato de 1-fenil-2-metil-1,3-butanodiol

[0138] El procedimiento sintético fue idéntico al descrito en el ejemplo sintético 42 (3)

Ejemplo sintético 47 Síntesis de dipivalato de hepta-6-eno-2,4-diol

20 **[0139]** El procedimiento sintético fue idéntico al descrito en el ejemplo sintético 42 (3), excepto que la materia prima era hepta-6-eno-2,4-diol, y el cloruro de benzoílo se sustituyó por cloruro de terc-butilformilo. RMN ¹H: δ (ppm) 5,6 (1 H, =CH-), 5,1 (2H, CH), 4,8 (2H, =CH₂), 2,2 (2H, CH₂), 1,7 (2H, CH₂), 1,2 (24H, CH₃)

25 Ejemplo sintético 48

Síntesis de dibenzoato de 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-heptanodiol

30 **[0140]** El producto diana se sintetizó con el dipivalil metano como material prima de partida de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo sintético 42. RMN ¹H: δ (ppm) 8,0 (10H, ArH), 5,3 (2H, CH), 2,1 (1 H, CH), 1,3 (21 H, CH₃)

Ejemplo sintético 49

35 Síntesis de dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-4-etil-3,5-heptanodiol

[0141] Se repitió el procedimiento de síntesis descrito en el ejemplo sintético 48, excepto la sustitución de yodometano por yodoetano.

40 Ejemplo sintético 50 Síntesis de dibenzoato de 2-metil-2-(2-furil)-1,3-butanodiol

[0142] El producto diana fue sintetizado con 2-(2-furil)-1,3-butanodiona como materia prima de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo sintético 42.

45 Ejemplo sintético 51 Síntesis de 1,1-di(benzoiloximetil)-3-ciclohexeno

50 **[0143]** El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido viscoso incoloro a partir de 1,1-di(hidroxiometil)-3-ciclohexeno en un rendimiento del 97%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,2-1,3 (2H, t, CH₂ de ciclohexeno), 2,1-2,2 (4H, m, CH₂ de ciclohexeno), 4,3-4,4 (4H, s, CH₂), 5,6- 5,7 (2H, m, doble enlace H), 7,4-8,2 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 52 Síntesis de 1,1-di(propioniloximetilo)-3-ciclohexeno

55 **[0144]** El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido incoloro a partir de 1,1-di(hidroxiometil)-3-ciclohexeno y cloruro de propionilo a un rendimiento del 92%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,7-1,11 (6H, t, CH₃ de propionato), 1,02-1,03 (2H, t, CH₂ de ciclohexeno), 2,1-2,2 (4H, m, CH₂ de ciclohexeno), 2,23-2,25 (4H, m, CH₂ de propionato), 4,3-4,4 (4H, m, CH₂)

Ejemplo sintético 53 Síntesis de dibenzoato de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol

60 **[0145]** El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido incoloro a partir de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol con un rendimiento del 93%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,89-0,97 (6H, m, CH₃), 1,1-1,6 (8H, m, CH₂), 4,3 (4H, s, CH₂ unido a radical éster), 7,4-8,2 (10H, m, ArH)

65 Ejemplo sintético 54 Síntesis de dipropionato de 2,2'-bifenildimethanol

[0146] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 52, y el producto diana en forma de un líquido viscoso incoloro se obtuvo a partir de 2,2'-bifenildimethanol con un rendimiento del 93%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,0-1,1 (6H, t, CH₃), 2,2-2,3 (4H, m, CH₂), 4,8-4,9 (4H, t, CH₂ unido a radical éster), 7,2-7,5 (8H, m, ArH)

5

Ejemplo sintético 55

Síntesis de dibenzoato de 2,2-dimetoximetil-1,3-propandiol

10 (1) Síntesis de dibenzoato de 2,2-dihidroximetil-1,3-propandiol

[0147] A 0,05 moles de pentaeritritol se añadieron 50 ml de tetrahidrofurano y 0,15 moles de piridina, a continuación se añadieron 0,12 moles de cloruro de benzoilo con agitación. La reacción se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió y se añadieron 20 ml de solución salina saturada. La mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo, y el extracto se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Después de eliminar el disolvente, el producto en bruto se purificó por cromatografía en columna para dar dibenzoato de 2,2-dihidroximetil-1,3-propanodiol como un líquido viscoso incoloro, y el rendimiento fue del 95%.

15

20

(2) Síntesis de dibenzoato de 2,2-dimetoximetil-1,3-propandiol

[0148] A 0,03 moles de dibenzoato de 2,2-dihidroximetil-1,3-propandiol se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano y 0,15 moles de yodometano, a continuación se añadieron 0,08 moles de hidruro de sodio con agitación. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 10 horas. Se eliminó el exceso de yodometano. A la mezcla se añadieron 10 ml de solución salina saturada, y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. El extracto se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Después de eliminar el disolvente, el producto en bruto se purificó por cromatografía en columna para dar dibenzoato de 2,2-dimetoximetil-1,3-propanodiol como un líquido viscoso de color amarillo, y el rendimiento fue del 85%. RMN ¹H: δ (ppm) 3,3 (6H, s, CH₃ de radical éter), 3,6 (4H, s, CH₂ de radical éter), 4,5 (4H, s, CH₂ unido a radical éster), 7,4-8,0 (10H, m, ArH)

25

30 Ejemplo sintético 56 Síntesis de dibenzoato de 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol

[0149] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido incoloro a partir de 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol con un rendimiento del 92%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,93-0,97 (3H, t, CH₃ de propilo), 1,1 (4H, s, CH₃), 1,1-1,5 (4H, m, CH₂), 4,3 (4H, s, CH₂ unido a radical éster), 7,4-8,2 (10H, m, ArH)

35

Ejemplo sintético 57 Síntesis de 9,9-bis(benzoiloximetil)fluoreno

[0150] A 11,3 g (0,05 mol) de 9,9-dihidroximetilfluoreno se añadieron 50 ml de tetrahidrofurano, a continuación se añadieron 12,1 ml de piridina (0,15 mol) con agitación. A la mezcla homogénea resultante se añadieron lentamente 14,5 ml (0,125 mol) de cloruro de benzoilo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, y después se calentó a reflujo durante 4 horas. Tras la finalización de la reacción, se añadieron 70 ml de agua para disolver la sal resultante. La mezcla se extrajo con tolueno. La fase orgánica se separó, se lavó con solución salina saturada dos veces, se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó para dar un sólido blanco. La recristalización en acetato de etilo dio 9,9-bis(benzoiloximetil)fluoreno como un cristal blanco, el rendimiento fue del 89%, y el punto de fusión de 144-146°C. RMN ¹H: δ (ppm) 4,74 (s, 4H, CH₂), 7,25-7,75 (m, 18H, ArH)

40

45

Ejemplo sintético 58 Síntesis de 9,9-bis((m-metoxibenzoiloxi)metil)fluoreno

[0151] A 4,5 g (0,02 mol) de 9,9-dihidroximetilfluoreno se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano, a continuación se añadieron 4,8 ml de piridina (0,06 mol) con agitación. A la mezcla homogénea resultante se añadieron lentamente 6,8 ml (0,04 moles) cloruro de m-metoxibenzoilo. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, a continuación, se calentó a reflujo durante 5 horas. Tras la finalización de la reacción, se añadieron 40 ml de agua para disolver la sal resultante. La mezcla se extrajo con tolueno. La fase orgánica se separó, se lavó con solución salina saturada dos veces, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La recristalización en acetato de etilo dio 9,9-bis((m-metoxibenzoiloxi)metil)fluoreno como un cristal blanco, el rendimiento fue de del 78%, y el punto de fusión de 129-130°C. RMN ¹H: δ (ppm) 3,82 (s, 6H, CH₃O), 4,74 (m, 4H, CH₂), 6,91 (m, 4H, ArH), 7,12-7,81 (m, 16H, ArH)

50

55

60 Ejemplo sintético 59 Síntesis de 9,9-bis((m-clorobenzoiloxi)metil)fluoreno

[0152] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 17, y se obtuvo el producto diana en forma de un sólido blanco a partir de 9,9-dihidroximetilfluoreno y cloruro de m-clorobenzoilo con un rendimiento del 93%. RMN ¹H: δ (ppm) 4,73 (4H, s, CH₂ unido a radical éster), 7,3-8,0 (8H, m, ArH)

65

Ejemplo sintético 60

Síntesis de 9-(benzoiloximetil)-9-fluoreno (propioniloximetilo)

5 **[0153]** A 4,5 g (0,02 mol) de 9,9-di(hidroxiometil)fluoreno se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano, y se añadieron 3,3 ml (0,03 moles) de piridina con agitación. A la mezcla homogénea resultante se añadieron lentamente 2,3 ml (0,02 mol) de cloruro de benzoilo, y la mezcla se agitó a temperatura durante 1 hora, a continuación se calentó a reflujo durante 5 horas. A continuación, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, y se añadieron 20 ml de tetrahidrofurano y se añadieron 3,3 ml (0,03 moles) de piridina con agitación. A la mezcla homogénea resultante se añadió lentamente 1,8 ml (0,02 mol) de cloruro de propionilo, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, y se calentó a reflujo durante 5 horas. A continuación, se añadieron 30 ml de agua para disolver la sal resultante. La mezcla se extrajo con tolueno. La fase orgánica se separó, se lavó con solución salina saturada dos veces, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La recristalización en acetato de etilo dio 9-(benzoiloximetil)-9-(propioniloximetil)fluoreno como un cristal blanco, y el rendimiento fue del 79%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,23 (t, 3H, CH₃), 2,39 (m, 2H, CH₂), 4,48 (s, 2H, COOCH₂), 4,62 (s, 2H, OCH₂ unido con benzoilo), 7,33-8,03 (m, 13H, ArH)

Ejemplo sintético 61 Síntesis de 9,9-bis(acrililoximetil)fluoreno

20 **[0154]** A 6,8 g (0,03 moles) de 9,9-di(hidroxiometil)fluoreno se añadieron 4,3 ml (0,06 mol) de ácido acrílico y 30 ml de tolueno. A la mezcla homogénea resultante se añadieron 0,2 ml de ácido sulfúrico concentrado. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 7 horas, y el agua resultado del proceso de reacción fue separada por un separador de agua. La mezcla se enfrió hasta 70°C, se neutralizó a alcalinidad con solución saturada de carbonato de sodio, y se extrajo con tolueno. La fase orgánica se lavó con solución salina saturada hasta neutralidad y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La purificación por cromatografía en columna dio 9,9-bis(acrililoximetil)fluoreno como un sólido blanco, y el rendimiento fue del 35%. El p.f. fue de 73-75°C. RMN ¹H: δ (ppm) 4,48 (s, 4H, OCH₃), 5,85-6,43 (m, 6H, H en acrílico), 7,32-7,78 (m, 8H, ArH)

Ejemplo sintético 62 Síntesis de dibenzoato de 2,2-bifenildimethanol

30 (1) Síntesis de 2,2'-bifenildicarboxilato

[0155] A 0,1 mol de anhídrido de ácido 2,2'-bifenil-dicarboxílico se añadieron 0,3 moles de etanol, 40 ml de tolueno, y 0,4 ml de ácido sulfúrico concentrado con agitación. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a reflujo y el agua producida se extrajo mediante el uso de un separador de agua hasta que la cantidad de agua separada alcanzó el valor teórico. Tras la finalización de la reacción, la mezcla se neutralizó con solución saturada de carbonato de sodio y se extrajo con acetato de etilo. La capa superior se separó, se lavó con solución salina saturada hasta neutralidad, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La destilación a presión reducida dio 2,2'-bifenildicarboxilato de etilo como un líquido incoloro, y el rendimiento fue del 90%.

40 (2) Síntesis de 2,2'-bifenildimetanol

[0156] A 3 g de LiAlH₄ se añadieron 100 ml de éter etílico anhidro. Mientras se enfriaba con un baño de hielo y agitando intensamente, se añadieron lentamente gota a gota 0,05 moles 2,2'-bifenildicarboxilato de etilo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 5 horas, a continuación se enfrió. El exceso de LiAlH₄ se descompuso con agua. La mezcla se filtró, y el filtrado se extrajo con éter etílico. El extracto se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La cromatografía en columna dio 2,2'-bifenildimetanol como un sólido blanco, el rendimiento fue del 75%, y el punto de fusión de 98-103°C. El espectro IR tenía un pico de absorción intenso a 3400 cm⁻¹, y no tenía ningún pico de absorción a aproximadamente 1700 cm⁻¹. Esto demostró que la reacción de reducción se llevó a cabo completamente.

(3) Síntesis de dibenzoato de 2,2-bifenildimetanol

55 **[0157]** A 0,03 moles de 2,2'-bifenildimetanol se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano y 0,09 moles de piridina, a continuación, se añadieron 0,075 moles de cloruro de benzoilo con agitación. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió y se añadieron 20 ml de solución salina saturada. La mezcla se extrajo con acetato de etilo, y el extracto se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La cromatografía en columna dio dibenzoato de 2,2'-bifenildimetanol como un líquido viscoso incoloro, y el rendimiento fue del 93%. RMN ¹H: δ (ppm) 5,16 (4H, s, CH₂ unido a radical éster), 7,2-8,2 (18H, m, ArH)

60 Ejemplo sintético 63 Síntesis de dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propandiol

(1) Síntesis de 2-isopropil-5-metil-2-hexenal (en referencia a CN1036846C)

65 **[0158]** Se calentaron a reflujo 207 g de isovaleraldehído y 26 ml de resina Amberlite IRA910 de tipo OH⁻ (producida por Rohm & Hass). El agua producida se recogió mediante el uso de un separador de agua, y la reacción se detuvo

cuando se recogieron aproximadamente 26 ml de agua. La resina se filtró. La destilación a presión reducida dio una fracción de corte a 85-90°C/20 mmHg.

(2) Síntesis de 2-isopropil-5-metilhexanal

[0159] A 10 g de 2-isopropil-5-metil-2-hexenal sintetizado anteriormente se añadieron 70 ml de etanol, 1 ml de solución saturada de NaHCO₃ y 0,25 g de Pd sobre carbono al 10%. Se introdujo N₂, seguido de H₂, y el aparato se conectó con un tubo valoración graduado lleno de H₂. Se dejó que la reacción continuara con agitación hasta temperatura ambiente y presión ambiente hasta que la absorción de H₂ alcanzó el valor de cálculo. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado se usó en la siguiente etapa.

(3) Síntesis de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol

[0160] Al filtrado anterior se añadieron 5,3 g de una solución de K₂CO₃ en 13,1 ml de agua y 16,9 ml de CH₂O al 60%. La mezcla se calentó a reflujo durante 7 horas. Al término de la reacción, se eliminó el etanol. La fase orgánica se separó y se lavó con agua caliente hasta neutralidad. La destilación a presión reducida dio 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, y el punto de ebullición fue de 165°C/20 mmHg.

(4) Síntesis de dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol

[0161] A 9,4 g (0,05 mol) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol se añadieron 50 ml de tetrahidrofurano, a continuación se añadieron 12,1 ml piridina (0,15 mol) con agitación. A la mezcla homogénea resultante se añadieron lentamente 14,5 ml (0,125 mol) de cloruro de benzoílo. A continuación, la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora y se calentó a reflujo durante 4 horas. Tras completar la reacción, se añadieron 70 ml de agua para disolver la sal resultante. La mezcla se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se separó, se lavó con solución salina saturada dos veces, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La destilación bajo presión reducida dio dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol como un líquido de color amarillo pálido, y el rendimiento fue del 91%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,88 (d, 6H, CH₃ de isoamilo), 1,05 (d, 6H, CH₃ de isopropilo), 1,24 (m, 2H, CH₂ de isoamilo), 1,27 (m, 2H, CH₂ de isoamilo), 1,58 (m, 1 H, CH de isoamilo), 2,04 (1 H, m, CH de isopropilo), 4,42 (m, 4H, CH₂O de 1,3-propanodiol), 7,38-8,02 (m, 10H, ArH)

Ejemplo sintético 64

Síntesis de di(p-clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol

[0162] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido incoloro a partir de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol y cloruro p-clorobenzoílo con un rendimiento del 92%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,86-0,88 (6H, d, CH₃), 1,1-1,4 (6H, d, CH₃), 1,2-1,3 (4H, m, CH₂), 1,54-1,57 (1 H, m, CH), 2,1-2,4 (1 H, m, CH), 4,3-4,4 (4H, m, CH₂ unido a radical éster), 7,2-7,9 (8H, m, ArH)

Ejemplo sintético 65

Síntesis de di(p-metoxibenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol

[0163] A 3,8 g (0,02 mol) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, que se preparó según el procedimiento descrito en el ejemplo sintético 63, se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano, a continuación se añadieron 4,8 ml (0,06 mol) de piridina con agitación. A la mezcla homogénea resultante se añadieron lentamente 6,8 g (0,04 mol) cloruro de p-metoxibenzoílo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, a continuación se calentó a reflujo durante 5 horas. Tras completar la reacción, se añadieron 40 ml de agua para disolver la sal resultante. La mezcla se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se separó, se lavó con solución salina saturada dos veces, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La destilación bajo presión reducida dio di(p-metoxibenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol como un líquido incoloro, y el rendimiento fue del 79%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,89 (d, 6H, CH₃ de isoamilo), 0,98 (d, 6H, CH₃ de isopropilo), 1,19 (m, 2H, CH₂ de isoamilo), 1,38 (m, 2H, CH₂ de isoamilo), 1,49 (m, 1H, CH de isoamilo), 1,89 (m, 1H, CH de isopropilo), 3,84 (s, 6H, CH₃O de anillo de benceno), 4,34 (m, 4H, CH₂O de 1,3-propanodiol), 6,91 (m, 4H, ArH), 7,96 (m, 4H, ArH)

Ejemplo sintético 66

Síntesis de di(p-metilbenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol

[0164] El producto diana se obtuvo de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo sintético 65, excepto reemplazando el cloruro de p-metoxibenzoílo por cloruro de p-metilbenzoílo. El rendimiento fue del 88%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,88 (d, 6H, CH₃ de isoamilo), 0,97 (d, 6H, CH₃ de isopropilo), 1,21 (m, 2H, CH₂ de isoamilo), 1,37 (m, 2H, CH₂ de isoamilo), 1,47 (m, 1 H, CH de isoamilo), 1,89 (m, 1H, CH de isopropilo), 2,38 (s, 6H, CH₃ de anillo aromático), 4,36 (m, 4H, CH₂O de 1,3-propanodiol), 7,21 (m, 4H, ArH), 7,90 (m, 4H, ArH)

Ejemplo sintético 67

Síntesis de monobenzoato monopropionato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol

5 **[0165]** A 7,5 g (0,05 mol) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, que se preparó según el procedimiento descrito en el ejemplo sintético 63, se añadieron 50 ml de tetrahidrofurano, a continuación se añadieron 4,8 ml (0,06 mol) de piridina con agitación. A la mezcla homogénea resultante se añadieron lentamente 4,6 ml (0,04 mol) de cloruro de benzoílo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora y se calentó a reflujo durante 5 horas. Tras completar la reacción, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente. A la mezcla se añadieron 30 ml

10 de tetrahidrofurano, a continuación se añadieron 4,8 ml de piridina (0,06 mol) con agitación. A la mezcla homogénea resultante se añadieron lentamente 3,5 ml (0,04 mol) cloruro de de propionilo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, y se calentó a reflujo durante 5 horas. Tras completar la reacción, se añadieron 40 ml de agua para disolver la sal resultante. La mezcla se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se separó, se lavó con solución salina saturada dos veces, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La

15 destilación a presión reducida dio el líquido incoloro de monobenzoato monopropionato 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, y el rendimiento fue del 91%. RMN ¹H: delta (ppm) 0,87 (d, 6H, CH₃ de isoamilo), 0,93 (d, 6H, CH₃ de isopropilo), 0,99 (t, 2H, CH₃ de propionilo), 1,06 (m, 4H, CH₂ de isoamilo), 1,11 (m, 1H, CH de isoamilo), 1,14 (m, 1H, CH de isopropilo), 2,29 (m, 2H, CH₂O de 1,3-propanodiol), 4,28 (m, 2H, CH₂O de 1,3-propanodiol), 4,38 (m, 2H, CH₂ de propionilo), 7,41-8,03 (m, 5H, ArH)

20

Ejemplo sintético 68

Síntesis de dipropionato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol

25 **[0166]** El producto diana se obtuvo de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo sintético 65, excepto reemplazando el cloruro de p-metiloxibenzoílo por cloruro de propionilo. El rendimiento fue del 91%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,88 (d, 6H, CH₃ de isoamilo), 0,93 (d, 6H, CH₃ de isopropilo), 1,14 (m, 6H, CH₃ de propionilo), 1,34-1,39 (m, 4H, CH₂ de isoamilo), 1,44 (m, 1 H, CH de isoamilo), 1,85 (m, 1 H, CH de isopropilo), 2,32 (m, 4H, CH₂O de 1,3-propanodiol), 4,07 (m, 4H, CH₂ de propionilo)

30

Ejemplo sintético 69

Síntesis de dicinamato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol

35 **[0167]** A 7,5 g (0,04 mol) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, que se preparó según el procedimiento descrito en el ejemplo sintético 63, se añadieron 50 ml de tetrahidrofurano, a continuación se añadieron 9,7 ml (0,12 moles) de piridina con agitación. A la mezcla homogénea resultante se añadieron lentamente 16,7 g (0,1 mol) de cloruro de cinamoílo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, y se calentó a reflujo durante 4 horas. Al término de la reacción, se añadieron 50 ml de agua para disolver la sal resultante. La mezcla se extrajo con acetato

40 de etilo. La fase orgánica se separó, se lavó con solución salina saturada dos veces, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La cromatografía en columna dio dicinamato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol como un líquido viscoso amarillo, y el rendimiento fue del 51%. RMN ¹H: δ (ppm) 0,88 (d, 6H, CH₃ de isoamilo), 0,99 (d, 6H, CH₃ de isopropilo), 1,21 (m, 2H, CH₂ de isoamilo), 1,47 (m, 2H, CH₂ de isoamilo), 1,51 (m, 1H, CH de isoamilo), 1,96 (m, 1H, CH de isopropilo), 4,26 (m, 4H, CH₂O de 1,3-propanodiol), 6,45 (d, 2H, CH unido a carbonilo), 7,26-7,70 (m, 12H, ArH y = CH-)

45

Ejemplo sintético 70 Síntesis de dibenzoato de 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol

(1) Síntesis de 2,2-diisobutilmalonato

50

[0168] En una atmósfera de N₂, a un reactor se añadieron 100 ml de etanol y 5 g de Na. Después de terminar la reacción, al reactor se le añadieron 16 g (0,1 mol) de malonato de dietilo y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante varios minutos. A continuación, se añadieron 28 g (0,21 mol) de bromuro de isobutilo, y la mezcla se calentó a reflujo durante 6 horas. A la mezcla de reacción se añadieron 7,5 g (0,12 moles) de etóxido de sodio,

55 seguido de 14g (0,1 mol) de bromuro de isobutilo, se calentó a reflujo durante 8 horas. Tras completar la reacción, la mayor parte del disolvente se eliminó por destilación a presión reducida. El residuo se extrajo con hexano. Después de eliminar el hexano, la destilación a presión reducida dio 2,2-diisobutilmalonato de etilo. Punto de ebullición 145-146°C/20 mmHg.

60

(2) Síntesis de 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol

[0169] A 3 g (0,079 mol) de LiAlH₄ se añadieron 100 ml de éter etílico, a continuación se añadieron gota a gota 15,5 g (0,057 mol) de 2,2-diisobutilmalonato de dietilo con agitación intensa. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 5 horas, a continuación se vertió en 100 g de hielo que se acidificó con ácido clorhídrico diluido. La mezcla se extrajo con éter etílico. Después de eliminar el éter etílico del extracto, se recristalizó el 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol como un sólido blanco a partir de hexano, y el rendimiento fue del 78%. p.f. 75-77°C

65

(3) Síntesis de dibenzoato de 2,2-diisobutil-1,3-propandiol

5 **[0170]** A 7,5 g (0,04 mol) de 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol se añadieron 50 ml de tetrahidrofurano, a continuación se añadieron 9,7 ml de piridina (0,12 moles) con agitación. A la mezcla homogénea resultante se añadieron lentamente 11,6 ml (0,1 mol) de cloruro de benzoilo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, y se calentó a reflujo durante 5 horas. Tras completar la reacción, se añadieron 40 ml de agua para disolver la sal resultante. La mezcla se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se separó, se lavó con solución salina saturada dos veces, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La destilación a presión reducida dio dibenzoato de 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol como un líquido amarillo pálido, el rendimiento fue del 93%.

10 RMN ¹H: δ (ppm) 0,91 (d, 12H, CH₃), 1,21 (d, 4H, CH₂ de isobutilo), 2,05 (t, 2H, CH de isobutilo), 4,43 (m, 4H, CH₂O de 1,3-propanodiol), 7,40-8,05 (m, 10H, ArH)

Ejemplo sintético 71

15 Síntesis de dibenzoato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol

[0171] El procedimiento de síntesis fue idéntico con el ejemplo sintético 2, y se obtuvieron 4,3 g del producto diana a partir de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol (3,4 g), cloruro de benzoilo (4 g), piridina (4,5 g), y tetrahidrofurano (70 ml). RMN ¹H: δ (ppm) 1,4 (6H), 2,2-2,4 (2H), 5,1-2,6 (1 H), 5,8 (1 H), 7,3-7,9 (10H).

20

Ejemplo sintético 72

25 Síntesis de dibenzoato de 1,1,1-trifluoro-3-metil-2,4-pentanodiol

[0172] El procedimiento de síntesis fue idéntico con el ejemplo sintético 2, y se obtuvieron 5,2 g del producto diana a partir de 1,1,1-trifluoro-3-metil-2,4-pentanodiol (3,8 g), cloruro de benzoilo (4,5 g), piridina (4,5 g), y tetrahidrofurano (70 ml). RMN ¹H: δ (ppm) 1,4 (3H), 2,2-2,4 (2H), 5,3-5,7 (2H), 5,8 (1 H), 7,3-7,9 (1 0H).

30

Ejemplo sintético 73 Síntesis de di(p-fluorometilbenzoato) de 2,4-pentanodiol

[0173] El procedimiento de síntesis fue idéntico con el ejemplo sintético 2. Se obtuvieron 3,5 g del producto diana sintético a partir de 2,4-pentanodiol (2,1 g), cloruro de p-fluorometilbenzoilo (9,2 g), piridina (6 g), y tetrahidrofurano (70 ml). RMN ¹H: δ (ppm) 1,4 (6H), 1,9-2,2 (2H), 5,3-5,4 (2H), 7,4-8,2 (8H).

35

Ejemplo sintético 74 Síntesis de dipivalato de 2,2'-bifenildimethanol

[0174] De acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo de síntesis 16, se obtuvo el producto diana en forma de un líquido viscoso incoloro a partir de 2,2'-bifenildimetanol y cloruro de pivaloilo con un rendimiento del 93%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,1-1,2 (18H, s, CH₃), 4,84-4,86 (4H, d, CH₂ unido a radical éster), 7,3-7,4 (8H, m, ArH).

40

Ejemplo sintético 75 Síntesis de dibenzoato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol

45 (1) Síntesis de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiona

[0175] A 0,1 mol hidruro de sodio se añadieron 100 ml de tetrahidrofurano anhidro, a continuación, se añadieron gota a gota lentamente 0,1 moles de 6-metil-2,4-heptanodiona a temperatura ambiente. La reacción se agitó durante 0,5 horas, a continuación, se añadieron gota a gota 0,12 moles de yodometano y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 10 horas más. Al término de la reacción, se añadieron 20 ml de agua. La mezcla se extrajo con acetato de etilo. Tras eliminar el disolvente, la destilación a presión reducida dio una fracción de corte a 88-90°C/1 kPa (165-166°C a presión atmosférica), y el rendimiento fue del 94%.

50

(2) Síntesis de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol

55 **[0176]** A la mezcla de 2,5 g de borohidruro de sodio, 0,05 g de hidróxido de sodio, y 25 ml de agua se añadió gota a gota la mezcla de 14,2 g de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiona y 30 ml de metanol a 0-10°C. Tras completar la adición, se eliminó el disolvente por destilación a presión reducida. La mezcla de reacción se extrajo continuamente con 40 ml de acetato de etilo durante 15 horas. Se eliminó el disolvente. La destilación a presión reducida dio un líquido incoloro de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol, y el rendimiento fue del 90%. El espectro IR tenía un pico de absorción intenso a 3400 cm⁻¹, y no tenía ningún pico de absorción a aproximadamente 1700 cm⁻¹. Esto demostró que la reacción de reducción se llevó a cabo completamente.

60

(3) Síntesis de dibenzoato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol

65 **[0177]** El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en

forma de un líquido incoloro a partir de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol con un rendimiento del 88%.

Ejemplo sintético 76 Síntesis de dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol

- 5 **[0178]** El producto diana se obtuvo de acuerdo con un procedimiento de síntesis similar al descrito en el ejemplo sintético 48. RMN ¹H: δ (ppm) 8,0 (10H, ArH), 5,3 (2H, CH), 2,0 (2H, CH₂), 1,3 (1 H, CH₃)

Ejemplo sintético 77 Síntesis de dibenzoato de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol

- 10 (1) Síntesis de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol

[0179] Una mezcla de 5,1 g de LiAlH₄ y 120 ml de éter etílico se enfrió a 0°C, y a continuación se añadieron gota a gota una solución de 11 g de 2,3-diisopropil-1,4-succinato de dietilo y 60 ml de éter etílico a esa temperatura. Tras completar la adición, la mezcla se calentó a reflujo durante 1 hora. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió hasta 0°C de nuevo, y se añadieron gota a gota 5 ml de una solución de hidróxido sódico al 15% y 20 ml de agua. La mezcla se calentó hasta temperatura ambiente y se dejó reaccionar durante 0,5 horas. La mezcla de reacción se filtró, y se lavó el filtrado, se secó, se concentró y se destiló a presión reducida para dar 8,4 g del producto con un rendimiento del 76%. p.e. 118°C/0,1 mmHg. RMN ¹H: δ (ppm) 0,9 (14H), 1,4 (2H), 1,9 (4H), 3,7 (2H).

- 20 (2) Síntesis de dibenzoato de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol

[0180] Se mezclaron 7,7 g de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol y 100 ml de THF y a la mezcla se añadieron 12,5 g de cloruro de benzoílo y 14 g de piridina. La mezcla se calentó a reflujo durante 4 horas. Al término de la reacción, se añadió agua para disolver la sustancia sólida. La fase orgánica se separó, se lavó, se secó, y se concentró para dar 13,9 g del producto y el rendimiento fue del 87%.
RMN ¹H: δ (ppm) 1,2-1,4 (14H), 2,0-2,2 (2H), 4,4-4,6 (4H), 7,3-8,2 (10H).

Ejemplo sintético 78 Síntesis de dibenzoato de 2,3-dimetil-1,4-butanodiol

- 30 **[0181]** De acuerdo con los procesos sintéticos descritos en el ejemplo sintético 77, se sintetizó la sustancia siguiente:

(1) 2,3-dimetil-1,4-butanodiol

- 35 **[0182]** p.e. 95°C/0,1 mmHg; RMN ¹H: δ (ppm) 0,7-1,8 (8H), 3,2-3,8 (4H), 4,8 (2H).

(2) dibenzoato de 2,3-dimetil-1,4-butanodiol

- 40 **[0183]** RMN ¹H: (δ, ppm) 1,1-1,6 (8H), 5,0-5,5 (4H), 7,3-8,2(10H).

Ejemplo sintético 79 Síntesis de dibenzoato de 2,2'-difenol

- 45 **[0184]** El producto diana se sintetizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo sintético 77. RMN ¹H: δ (ppm) 7,2-8,0 (18H).

Ejemplo sintético 80 Síntesis de dibenzoato de ftalil alcohol

- 50 **[0185]** El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 17, y se obtuvo el producto diana en forma de un sólido flóculo blanco a partir de 1,2-xilenodiol con un rendimiento del 95%. p.f. 65-66°C. RMN ¹H: δ (ppm) 5,5 (4H, s, CH₂ unido a radical éster), 7,3-8,0 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 81 Síntesis de dibenzoato de 2,5-hexanodiol

- 55 **[0186]** A 2,4 g (0,02 mol) de 2,5-hexanodiol se añadieron 30 ml de tetrahidrofurano, a continuación se añadieron 4,8 ml de piridina (0,06 mol) con agitación. A la mezcla homogénea resultante se añadió lentamente 5,8 ml (0,05 mol) de cloruro de benzoílo, y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, a continuación se calentó a reflujo durante 5 horas. Al término de la reacción, se añadieron 20 ml de agua para disolver la sal resultante. La mezcla se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se separó, se lavó con solución salina saturada dos veces, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La destilación a presión reducida dio un líquido incoloro de dibenzoato de 2,5-hexanodiol, y el rendimiento fue del 94%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,36 (d, 6H, CH₃), 1,86 (m, 4H, CH₂), 5,21 (m, 2H, CH), 7,40-8,16 (m, 10H, ArH)

Ejemplo sintético 82 Síntesis de dibenzoato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol

- 65 **[0187]** El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en

forma de un líquido viscoso incoloro a partir de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol con un rendimiento del 93%. RMN ¹H: δ(ppm) 1,6 (12H, s, CH₃), 2,0 (4H, s, CH₂), 7,4-8,0 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 83 Síntesis de dipropionato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol

[0188] Se repitió el procedimiento del ejemplo sintético 82, excepto que se sustituyó el cloruro de benzoilo por cloruro de propionilo. Se obtuvo el producto diana en forma de un líquido viscoso incoloro con un rendimiento del 94%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,7-1,11 (6H, t, CH₃ de propionilo), 1,4 (12H, s, CH₃), 1,8 (4H, s, CH₂), δ 2,23-2,25 (4H, m, CH₂ de propionilo)

Ejemplo sintético 84 Síntesis de dibenzoato de 2,5-dimetil-hexa-3-ino-2,5-diol

[0189] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido viscoso incoloro a partir de 2,5-dimetil-hexa-3-ino-2,5-diol con un rendimiento del 93%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,7 (12H, s, CH₃), 7,4-8,0 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 85 Síntesis de dibenzoato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol

(1) Síntesis de 2,2-dimetilglutarato

[0190] A 0,1 mol de ácido 2,2-dimetil-glutárico se añadieron 0,3 moles de etanol, 40 ml de tolueno y 0,4 ml de ácido sulfúrico concentrado con agitación. La mezcla se calentó a reflujo, y el agua producida se eliminó mediante el uso de un separador de agua hasta que la cantidad de agua separada alcanzó el valor teórico. La mezcla se neutralizó con una solución saturada de carbonato de sodio y se extrajo con acetato de etilo. La solución de la capa superior se separó, se lavó con solución salina saturada hasta ser neutro, y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. A continuación, se separó el disolvente, la destilación a presión reducida dio el 2,2-dimetilglutarato de dietilo como un líquido incoloro, y el rendimiento fue del 90%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,18 (6H, s, CH₃), 1,23-1,27 (6H, t, CH₃ de etilo), 1,07-1,08 (2H, t, CH₂), 2,25-2,29 (2H, t, CH₂), 4,0-4,1 (4H, m, CH₂ de acetato)

(2) Síntesis de 2,2-dimetilpentanodiol

[0191] Mientras se enfriaba con un baño de hielo y se agitaba intensamente, se añadió gota a gota lentamente 0,05 mol de 2,2-dimetil glutarato de dietilo a una mezcla de 3 g de LiAlH₄ y 100 ml de éter etílico anhidro. La mezcla se calentó a reflujo durante 5 horas, a continuación se enfrió. El exceso de LiAlH₄ se descompuso con agua. Después de filtrar, el filtrado se extrajo con éter etílico, y el extracto se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La cromatografía en columna dio 2,2-dimetilpentanodiol como un líquido viscoso incoloro, y el rendimiento fue del 75%. El espectro IR tenía un pico de absorción intensa a 3400 cm⁻¹, y no tenía ningún pico de absorción a aproximadamente 1700 cm⁻¹. Esto demostró que la reacción de reducción se llevó a cabo completamente.

(3) Síntesis de dibenzoato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol

[0192] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido viscoso incoloro a partir de 2,2-dimetilpentanodiol con un rendimiento del 93%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,0 (6H, s, CH₃), 1,3-1,4 (2H, t, CH₂), 1,6-1,7 (2H, m, CH₂), 4,0-4,3 (4H, m, CH₂ unido a radical éster), 7,4-8,1 (10H, m, ArH)

Ejemplo sintético 86 Síntesis de 1,1-bis(benzoiloxietilo)ciclohexano

(1) 1,1-bis((etiloxicarbonil)metil)ciclohexano

[0193] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 85 (1), y se obtuvo 1,1-bis((etiloxicarbonil)metil)ciclohexano como un líquido incoloro a partir del ácido ciclohexano-1,1-diacético con un rendimiento del 90%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,12-1,13 (6H, t, CH₃), 1,3-1,4 (10H, m, CH₂ de ciclohexano), 2,48 (4H, s, CH₂), 4,0-4,1 (4H, m, CH₂ de acetato)

(2) Síntesis de ciclohexano-1,1-dietanol

[0194] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 85 (2), y se obtuvo ciclohexano-1,1-dietanol como un líquido viscoso incoloro a partir de 1,1-bis((etiloxicarbonil)metil)ciclohexano con un rendimiento del 75%. El espectro IR tenía un pico de absorción -OH intensa a 3400 cm⁻¹, y no tenía ningún pico de absorción -CO- a aproximadamente 1700 cm⁻¹. Esto demostró que la reacción de reducción se llevó a cabo completamente.

(3) Síntesis de 1,1-bis(benzoiloxietilo)ciclohexano

[0195] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 85 (3), y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido viscoso incoloro a partir de ciclohexano-1,1-dietanol con un rendimiento del 93%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,2-1,4 (6H, m, CH₂ de ciclohexano), 1,4-1,5 (4H, t, CH₂ de ciclohexano), 2,0-2,1 (4H, t, CH₂), 4,1-4,4 (4H, m, CH₂ unido a éster radical), δ 7,4-8,1 (10H, m, ArH)

5

Ejemplo sintético 87 Síntesis de dibenzoato de 1,5-difenil-1,5-pentanodiol

(1) Síntesis de 1,5-difenil-1,5-pentanodiol

[0196] Mientras se enfriaba con un baño de hielo y se agitaba intensamente, se añadieron gota a gota lentamente 0,05 moles de 1,5-difenil-1,5-pentanodiona a una mezcla de 3 g de LiAlH₄ y 100 ml de tetrahidrofurano anhidro. La mezcla se calentó a reflujo durante 5 horas, a continuación se enfrió. El exceso de LiAlH₄ se descompuso con agua. Después de mezclar completamente la mezcla de reacción con acetato de etilo, la mezcla se filtró, y el filtrado se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente. La cromatografía en columna dio 1,5-difenil-1,5-pentanodiol como un sólido blanco, y el rendimiento fue del 85%. P.f.: 64-67°C. El espectro IR tenía un pico de absorción intensa en OH- a 3400 cm⁻¹, y no tenía ningún pico de absorción de -CO- a aproximadamente 1700 cm⁻¹. Esto demostró que la reacción de reducción se llevó a cabo completamente.

15

20

(2) Síntesis de dibenzoato de 1,5-difenil-1,5-pentanodiol

[0197] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido viscoso incoloro a partir de 1,5-difenil-1,5-pentanodiol con un rendimiento del 93%. RMN ¹H: δ (ppm) 1,03-1,05 (2H, s, CH₂), 1,9-2,1 (4H, m, CH₂), 5,94-5,97 (2H, t, CH₂ unido a radical éster), 7,2-8,0 (20H, m, ArH)

25

Ejemplo sintético 88 Síntesis de dipropionato de 1,5-difenil-1,5-pentanodiol

[0198] El procedimiento de síntesis fue similar al descrito en el ejemplo sintético 16, y se obtuvo el producto diana en forma de un líquido viscoso incoloro a partir de 1,5-difenil-1,5-pentanodiol y cloruro de propionilo con un rendimiento del 94%. RMN ¹H: delta (ppm) 1,0-1,1 (6H, m, CH₃), 1,2-1,3 (2H, m, CH₂), 1,7-1,9 (4H, m, CH₂), 2,2-2,3 (4H, m, CH₂ de propilo), 5,6-5,7 (2H, t, CH₂ unido a radical éster), 7,2-7,8 (10H, m, ArH)

30

Ejemplo sintético 89 Síntesis de bis(2-benzoiloxinaftil)metano

[0199] El producto diana se obtuvo mediante un procedimiento de síntesis similar al descrito en el ejemplo sintético 77. RMN ¹H: δ (ppm) 3,7-3,9 (2H), 6,8-8,1 (22H)

35

Ejemplo sintético 90 Síntesis de dibenzoato de 3,4-dibutil-1,6-hexanodiol

[0200] El procedimiento de síntesis era idéntico al descrito en el ejemplo sintético 2, y se obtuvieron 4,3 g del producto a partir de 3,4-dibutil-1,6-hexanodiol (4,4 g), cloruro de benzoílo (3,8 g), piridina (4,0 g), y tetrahidrofurano (70 ml). RMN ¹H: δ (ppm) 0,8-1,6 (18H), 2,1-2,3 (6H), 4,3-4,5 (4H), 7,4-8,1 (10H)

40

Ejemplos de catalizadores 1-90

45

Preparación de los componentes de catalizador sólido

[0201] A un reactor que fue completamente reemplazado con N₂ muy puro se añadieron sucesivamente 4,8 g de cloruro de magnesio, 95 ml de tolueno, 4 ml de epoxicloropropano y 12,5 ml de fosfato de tributilo. La mezcla se calentó hasta 50°C con agitación y se mantuvo a la temperatura durante 2,5 horas para disolver el sólido por completo, a continuación se añadieron 1,4 g de anhídrido ftálico y se mantuvo la temperatura durante una hora más. La solución se enfrió por debajo de -25°C y se añadió gota a gota 56 ml de TiCl₄ durante una hora, a continuación se calentó lentamente hasta 80°C. El sólido se precipitó gradualmente durante el calentamiento. Al sistema se añadieron 6 mmoles de compuestos de éster de polioli sintetizados en los ejemplos sintéticos 1-90, respectivamente, y la reacción se mantuvo a la temperatura con agitación durante una hora más. Después de extraer el sobrenadante, al residuo se le añadieron 70 ml de tolueno y el sobrenadante se extrajo de nuevo después de mezclar completamente. El procedimiento de lavado se repitió dos veces. El precipitado sólido resultante se trató con 60 ml de tolueno y 40 ml de TiCl₄ a 100°C durante 2 horas, y después de extraer el sobrenadante, el residuo se trató con 60 ml de tolueno 60 ml y 40 ml de TiCl₄ a 100°C durante 2 horas de nuevo. Después de extraer el sobrenadante, el residuo se lavó con 60 ml de tolueno bajo un estado de ebullición tres veces, 60 ml de hexano bajo un estado de ebullición dos veces, 60 ml de hexano a temperatura normal dos veces para producir el componente de catalizador sólido de los ejemplos de catalizadores 1-90, respectivamente.

50

55

60

Ejemplos comparativos 1-3:

65

[0202] Se repitió el procedimiento para preparar el componente de catalizador sólido descrito en los ejemplos de catalizadores 1-90, excepto que el compuesto donador de electrones interno se sustituyó por ftalato de di-n-butilo, 9,9-di(metoximetil)fluoreno y 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, respectivamente.

5 Ejemplo de catalizador 91

[0203] Se añadieron 100 ml de $TiCl_4$ a un reactor que fue completamente reemplazado por N_2 muy puro, y se enfrió a $-20^\circ C$, a continuación se añadieron 7,0 g de soporte esférico $MgCl_2 \cdot 2,6CH_3CH_2OH$ (el método de preparación fue similar al descrito en el ejemplo 2 de USP4399054, excepto que la operación se realizó a 2800 rpm en lugar de 10000 rpm). La mezcla de reacción se calentó a $0^\circ C$ durante una hora, se calentó continuamente a $20^\circ C$ durante 2 horas, y se calentó continuamente a $40^\circ C$ durante una hora. A continuación, se añadieron 1,6 g de 9,9-bis(benzoíloximetil)fluoreno que fue sintetizado en el Ejemplo de síntesis 57, y la mezcla de reacción se calentó a $100^\circ C$ durante una hora y se mantuvo a la temperatura durante 2 horas. Después de extraer el sobrenadante, se añadieron 100 ml de $TiCl_4$, y la mezcla se calentó hasta $120^\circ C$ durante una hora y se mantuvo a la temperatura durante 2 horas. Después de extraer el sobrenadante, el residuo se lavó con 60 ml de hexano bajo un estado de ebullición 5 veces, y 60 ml de hexano a temperatura normal 3 veces para dar 4,9 g del componente de catalizador esférico.

20 Ejemplo de catalizador 92

[0204] El procedimiento para la preparación del componente de catalizador esférico fue idéntico al descrito en el ejemplo de catalizador 91, excepto que el compuesto éster de poliol añadido se sustituyó por 1,7 g de dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol obtenido obtenido en el ejemplo sintético 63. Se obtuvieron 5,1 g de componente de catalizador esférico.

25 Experimentos de polimerización de propileno

[0205] Los componentes de catalizador obtenidos en los Ejemplos de catalizadores 1-92 se utilizaron, respectivamente, en la polimerización de propileno. El procedimiento para la polimerización de propileno fue el siguiente: a un autoclave de acero inoxidable de 5 l, que se había reemplazado con gas propileno completamente, se añadieron 2,5 mmol de $AlEt_3$, 0,1 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMMS), aproximadamente 10 mg del componente de catalizador sólido preparado en los ejemplos de catalizador 1-92, y 1,2 l de hidrógeno, seguido de la introducción de 2,3 l de propileno líquido. El reactor se calentó hasta $70^\circ C$, y la polimerización se llevó a cabo a esa temperatura y presión autógena durante una hora. A continuación, se redujo la temperatura y se alivió la presión, se extrajo polvo de PP. Los resultados de polimerización se resumen en la tabla 1.

[0206] Los componentes de catalizador sólido de los ejemplos comparativos 1, 2, y 3 se utilizaron, respectivamente, en la polimerización de propileno según el procedimiento de polimerización anterior. Los resultados de polimerización se resumen en la tabla 2.

40 Tabla 1 Resultados de polimerización de propileno de los componentes de catalizador sólido de la presente invención

Ejemplo de catalizador No.	Compuesto de éster de poliol	Contenido de éster de poliol (% en peso)	Ti (% en peso)	Actividad de polimerización (kg PP/g cat.)*	Isotacticidad (%)	MWD
1	tribenzoato de 1,2,3-propanotriol (ejemplo comparativo)	15,2	2,7	9,3	91,4	
2	dibenzoato de 1,2-butilenglicol (ejemplo comparativo)			19,2	96,0	6,4
3	dibenzoato de 2,3-butilenglicol (ejemplo comparativo)	11,3	2,4	14,8	95,9	7,1
4	dibenzoato de 1,2-fenileno (ejemplo comparativo)	21,1	2,6	20,1	96,1	5,8
5	dibenzoato de 2,4-pentanodiol	18,2	2,9	51,0	99,5	5,5
6	dibenzoato de (2S, 4S)- (+)-2,4-pentanodiol			17,7	95,4	8,2
7	dibenzoato de (2R, 4R)- (+)-2,4-pentanodiol			18,4	94,6	8,1
8	tetrabenzoato de pentaeritritol (ejemplo comparativo)	18,2	3,1	8,1	95,1	
9	di(m-clorobenzoato) de 2,4-	17,2	2,7	42,8	97,3	6,0

ES 2 637 182 T3

	pentanodiol					
10	di(m-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol	20,1	2,8	52,5	97,8	7,2
11	di(o-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol	21,8	3,0	47,6	96,9	7,3
12	di(p-n-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol	22,1	3,1	64,2	98,6	9,7
13	monobenzoato monocinamato de 2,4-pentanodiol		2,8	50,1	96,8	7,0
14	dicinamato de 2,4-pentanodiol	18,2		17,5	93,8	6,7
15	dipropionato de 2,4-pentanodiol			14,9	92,0	6,9
16	dibenzoato de 2-metil-2,4-pentanodiol			9,4	93,7	6,9
17	dibenzoato de 1,4-xilenodiol			10,6	96,0	7,2
18	dibenzoato de hepta-6-eno-2,4-diol	24,5	2,9	55,4	97,8	6,4
19	dibenzoato de 3,5-heptanodiol	18,7	3,2	49,5	98,5	6,3
20	dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol	18,9	3,0	44,7	97,9	7,7
21	dibenzoato de 6-metil-2,4-heptanodiol	17,6	2,7	57,9	96,8	5,3
22	di(p-metilbenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol	19,5	2,9	59,5	98,4	6,8
23	1,4-dibenzoximetil ciclohexano			12,1	93,7	7,6
24	dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol	18,3	3,4	55,0	99,1	6,7
25	di(p-clorobenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol	20,1	3,1	54,8	98,2	6,7
26	di(p-metilbenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol	18,9	2,9	42,7	98,2	6,6
27	di(p-metilbenzoato de 3-butyl-2,4-pentanodiol	17,8	3,1	63,2	98,8	5,7
28	di(p-terc-butyl-benzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol	20,2	2,9	52,1	98,4	9,7
29	monobenzoato monocinamato de 3-metil-2,4-pentanodiol			42,0	97,2	6,2
30	dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol	18,1	3,0	48,0	98,1	5,7
31	monobenzoato monocinamato de 3-etil-2,4-pentanodiol	17,5	2,9	40,5	95,7	6,6
32	dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol	17,6	2,9	54,8	98,2	5,8
33	dibenzoato de 3-butyl-2,4-pentanodiol	16,9	2,8	59,2	97,9	8,1
34	dibenzoato de 3-alil-2,4-pentanodiol	18,2	3,0	30,2	95,8	8,2
35	dibenzoato de 4-metil-3,5-heptanodiol	18,3	3,2	53,6	97,2	
36	dibenzoato de 2-etil-1,3-hexanodiol	15,6	2,9	40,7	96,7	8,9
37	dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	19,2	2,6	23,5	97,7	5,6
38	dibenzoato de 1,3-ciclohexanodiol			13,5	94,3	7,2
39	dibenzoato de 4-metil-3,5-octanodiol	17,8	3,0	54,3	96,6	7,3
40	dibenzoato de 5-metil-4,6-nonadiol	19,1	3,1	53,9	97,8	
41	dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propilenglicol			15,7	93,6	6,3
42	dibenzoato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-dipropilenglicol			13,3	95,1	
43	dipropionato de 1,3-difenil-1,3-			20,0	94,1	6,2

ES 2 637 182 T3

	propilenglicol					
44	dipropionato de 1,3-difenil-2-metil-1,3-propilenglicol	20,3	2,9	19,1	94,0	6,4
45	diacetato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol			1,7	94,7	
46	dibenzoato de 2-metil-1-fenil-1,3-butanodiol			14,0	94,9	6,7
47	dipivalato de hepta-6-eno-2,4-diol			18,6	93,6	8,1
48	dibenzoato de 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-heptanodiol	20,8	2,9	48,0	98,2	7,6
49	dibenzoato de 4-etil-2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol	21,6	3,2	51,6	97,9	7,8
50	dibenzoato de 2-metil-2-(2-furil)-1,3-butanodiol			19,8	95,8	
51	1,1-dibezoiloximetil-3-ciclohexeno			21,3	96,4	9,0
52	1,1-dipropioniloximetil-3-ciclohexeno			17,0	96,0	6,3
53	dibenzoato de 2-butil-2-etil-1,3-propilenglicol	15,7	2,8	21,4	97,6	8,3
54	dipropionato de 2,2'-bifenildimetanol			10,5	94,2	6,8
55	dibenzoato de 2,2-dimetoximetil-1,3-propilenglicol			11,4	94,3	5,7
56	dibenzoato de 2-metil-2-propil-1,3-propilenglicol			21,5	95,9	8,9
57	9,9-bis(benzoiloximetil)fluoreno	15,1	2,5	33,7	98,3	6,6
58	9,9-bis((m-metoxibenzoiloxi)metil)fluoreno	18,6	2,6	13,5	92,7	
59	9,9-bis(m-clorobenzoiloximetil)fluoreno			32,7	98,5	7,1
60	9-(benzoiloximetil)-9-(propioniloximetil)fluoreno	12,6	2,1	20,2	96,6	5,9
61	9,9-bis(acrililoximetil)fluoreno	12,1	1,9	11,9	95,5	
62	dibenzoato de 2,2'-bifenildimetanol			14,1	92,1	6,7
63	dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol	12,8	2,4	31,7	97,8	5,8
64	di(p-clorobenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol	17,8	2,6	33,5	98,5	6,0
65	di(p-metoxibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol	16,4	2,4	20,	97,5	5,9
66	di(p-metilbenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol	14,1	2,3	24,8	98,1	6,4
67	monobenzoato monopropionato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol	11,7	2,0	18,9	96,7	6,7
68	dipropionato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol	10,2	2,1	13,9	91,0	
69	dicinamato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol	15,6	1,9	14,1	94,3	
70	dibenzoato de 2,2-diisobutil-1,3-propilenglicol	12,	2,2	32,6	97,1	5,7
71	benzoato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol	15,7	2,9	36,5	97,2	8,6
72	dibenzoato de 1,1,1-trifluoro-3-metil-2,4-pentanodiol	16,1	2,8	34,5	96,4	10,1
73	di(p-fluorometilbenzoato) de 2,4-pentanodiol	16,0	2,9	52,2	98,1	7,3

74	dipivalato de 2,2'bifenildimetanol			17,2	93,5	6,7
75	dibenzoato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol			53,8	98,1	7,4
76	dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol	19,5	3,1	57,1	97,6	
77	dibenzoato de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol			31,7	96,9	6,6
78	dibenzoato de 2,3-dimetil-1,4-butanodiol			22,0	95,7	6,7
79	dibenzoato de 2,2'-bifenileno	20,5	3,0	29,7	97,5	5,0
80	dibenzoato de 1,2-xilenodiol			11,5	96,4	5,9
81	dibenzoato de 2,5-hexanodiol	11,9	2,1	23,9	95,6	
82	dibenzoato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol			19,6	95,3	
83	dipropionato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol			12,5	96,3	5,0
84	dibenzoato de 2,5-dimetil-hexa-3-ino-2,5-diol	15,9	2,7	20,2	96,8	4,8
85	dibenzoato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol			8,0	95,1	6,6
86	1,1-bis(benzoiloxietil)ciclohexano			7,5	92,6	6,6
87	dibenzoato de 1,5-difenil-1,5-pentanodiol			18,5	96,1	6,3
88	dipropionato de 1,5-difenil-1,5-pentanodiol			21,5	94,3	7,5
89	bis(2-benzoiloxinaftil)metano	21,5	3,0	27,3	96,0	5,3
90	dibenzoato de 3,4-dibutil-1,6-hexanodiol	20,6	3,1	30,4	97,0	7,5
91	9,9bis(benzoiloximetil)fluoreno	9,8	2,3	34,5	95,9	8,1
92	dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol	12,8	2,4	42,4	97,6	6,5
* Actividad de polimerización: kilogramos del polímero obtenido por gramo de componente de catalizador sólido						

Tabla 2 Resultados de polimerización de propileno de los componentes de catalizador sólido de los ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo No.	Donador de electrones interno	Contenido de donador de electrones externo, proporción molar Si/Al	Actividad de polimerización, kg PP/g cat	Isotacticidad, %	MWD
1	ftalato de di-n-butilo	0,04	32,5	98,7	4,4
2	9,9-di(metoximetil)fluoreno	0,04	58,4	98,5	4,0
3	2,3-diisopropilsuccinato de dietilo	0,04	39,8	98,0	8,7

5

Polimerización de propileno en ausencia de donador de electrones externo

[0207] De acuerdo con el procedimiento anterior de polimerización, pero en ausencia de donador de electrones externo, los componentes de catalizador sólido preparado en los ejemplos de catalizador 5, 24, 57, 63 y el ejemplo comparativo 3 se utilizaron, respectivamente, en la polimerización de propileno. Los resultados de la polimerización y los obtenidos en presencia de donador de electrones externo se compararon en la Tabla 3.

10

Tabla 3 Comparación de los resultados de la polimerización en presencia y en ausencia de donador de electrones externo

15

Número	Donador de electrones interno	Cantidad de donador de	Actividad de polimerización,	Isotacticidad, %	MWD
--------	-------------------------------	------------------------	------------------------------	------------------	-----

		electrones externo, proporción molar Si/Al	kg PP/g cat		
Ejemplo de catalizador 5	dibenzoato de 2,4-pentanodiol	0,4	51,0	99,5	5,9
Ejemplo de catalizador 5	Como antes	0	53,4	98,1	5,9
Ejemplo de catalizador 24	dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol	0,04	55,0	99,1	6,7
Ejemplo de catalizador 24	Como antes	0	60,2	96,5	6,6
Ejemplo de catalizador 57	9,9-bis(benzoiloximetil)fluoreno	0,04	33,7	98,3	6,6
Ejemplo de catalizador 57	Como antes	0	35,2	95,4	6,5
Ejemplo de catalizador 63	dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol	0,04	31,7	97,8	5,8
Ejemplo de catalizador 63	Como antes	0	32,8	95,3	5,9
Ejemplo comparativo 3	2,3-diisopropilsuccinato de dietilo	0,04	39,8	98,0	8,7
Ejemplo comparativo 3	Como antes	0	27,4	87,3	

- 5 **[0208]** Se puede observar a partir de los resultados de la Tabla 3 que, en ausencia de donador de electrones externo, los polímeros obtenidos mediante el uso de los componentes de catalizador sólido de la invención todavía tenían una alta isotacticidad, y la actividad de polimerización era mayor que la obtenida en presencia de un donador de electrones externo. Sin embargo, los polímeros obtenidos usando el catalizador de la técnica anterior (ejemplo comparativo 3) en ausencia de donador de electrones externo tenían baja isotacticidad.

Ejemplo de catalizador 93

- 10 **[0209]** El componente de catalizador sólido se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en los ejemplos de catalizadores 1-90, excepto que el donador de electrones interno se cambió a la combinación de 3 mmol de ftalato de di-n-butilo y 3 mmol de dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol.

- 15 **[0210]** El componente de catalizador se usó en la polimerización de propileno en las mismas condiciones que los ejemplos 1-90, excepto que la cantidad de hidrógeno se cambió a 2,0 l. La actividad de polimerización fue de 34,1 kg PP/g cat, y la distribución de pesos moleculares (MWD) de los polímeros fue de 8,6.

Ejemplo de catalizador 94

- 20 **[0211]** El componente de catalizador sólido se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en los ejemplos de catalizadores 1-90, excepto que el donador de electrones interno se cambió a la combinación de 3 mmol de dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol y 3 mmol de 9,9-di(metilmetox)fluoreno.

- 25 **[0212]** El componente de catalizador se usó en la polimerización de propileno en las mismas condiciones que los ejemplos 1-90, excepto que la cantidad de hidrógeno se cambió a 2,0 l. La actividad de polimerización fue de 58,7 kg PP/g cat, y la distribución de pesos moleculares (MWD) de los polímeros fue de 7,1.

Ejemplo de catalizador 95

- 30 **[0213]** A un reactor que fue completamente reemplazado con N₂ muy puro se añadieron sucesivamente 4,8 g de cloruro de magnesio, 95 ml de tolueno, 4 ml de epoxi cloropropano y 12,5 ml de fosfato de tributilo. La mezcla se calentó hasta 50°C con agitación y se mantuvo a la temperatura durante 2,5 horas para disolver el sólido por completo. A continuación, se añadieron 1,4 g de anhídrido ftálico y se mantuvo a la temperatura durante una hora

más. La solución se enfrió por debajo de -25°C y se añadieron gota a gota 56 ml de TiCl₄ durante una hora, a continuación se calentó lentamente hasta 80°C. El sólido se precipitó gradualmente durante el calentamiento. Al sistema se le añadieron 4 mmol de 9,9-bis(benzoiloximetil)fluoreno, y la reacción se mantuvo a la temperatura con agitación durante una hora más. Después de extraer el sobrenadante, al residuo se le añadieron 70 ml de tolueno y el sobrenadante se extrajo de nuevo después de mezclar completamente. El procedimiento de lavado se repitió dos veces. El precipitado sólido resultante se trató con 60 ml de tolueno y 40 ml de TiCl₄ a 110°C durante 0,5 horas. El procedimiento de tratamiento con TiCl₄ se repitió tres veces. Después de extraer el sobrenadante, el residuo se lavó con 60 ml de tolueno bajo un estado de ebullición tres veces, 60 ml de hexano bajo un estado de ebullición dos veces, 60 ml de hexano a temperatura normal dos veces para dar 6,0 gramos del componente de catalizador sólido.

[0214] El componente de catalizador sólido se utilizó en la polimerización de propileno en las mismas condiciones que los ejemplos de catalizador 1-90. La actividad de polimerización fue de 52,7kg PP/g cat, y la isotacticidad del polímero fue de 98,5%.

Ejemplo de catalizador 96

[0215] Los procedimientos de preparación del componente de catalizador sólido y la polimerización de propileno fueron idénticos a los descritos en el ejemplo de catalizador 95, excepto que 9,9-bis(benzoiloximetil) fluoreno fue reemplazado por dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol. La actividad de polimerización fue de 47,5 kg PP/g cat, y la isotacticidad del polímero fue del 98,1%.

Ejemplos de catalizador 97-104

[0216] El componente de catalizador sólido obtenido en el ejemplo 96 se utilizó en la polimerización de propileno en las condiciones de los ejemplos de catalizadores 1-90, excepto que CHMMS fue reemplazado por un donador de electrones externo diferente. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 Los resultados de polimerización de propileno utilizando diferentes donadores de electrones externo

Ejemplo de catalizador No.	Donador de electrones externo	Actividad (kg PP/g cat)	Isotacticidad (%)
97	CHMMS	47,5	98,1
98	MPT	46,3	97,4
99	DIBS	45,9	98,0
100	DIPS	41,5	97,8
101	PPDE	41,0	98,6
102	DCPMS	46,0	98,5
103	PPDB	41,9	98,2
104	3,3,3-trifluoropropildimetoxisilano	44,9	98,3

En donde: CHMMS es ciclohexilmetildimetoxisilano
MPT es p-metilbenzoato de metilo
DIBS es diisobutildimetoxisilano
DIPS es diisopropildimetoxisilano
PPDE es 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano
DCPMS es dicitlopentildimetoxisilano
PPDB es 2-isoamil-2 isopropil-1,3-dibenociloxipropano

Ejemplos de catalizador 105 y 106 y los ejemplos comparativos 4 y 5

[0217] En los ejemplos de catalizador 105 y 106 y los ejemplos comparativos 4 y 5, los componentes de catalizador sólido preparados en los ejemplos de catalizador 95 y 96 y ejemplos comparativos 1 y 2 se utilizaron en la polimerización de etileno, respectivamente.

[0218] El procedimiento de la polimerización de etileno fue el siguiente: A una autoclave de acero inoxidable de 2 litros, que había sido evacuado y reemplazado con hidrógeno muy puro varias veces, se añadieron 1 L de hexano, cantidad apropiada de un componente de catalizador sólido y 2,5 mmol de cocatalizador AlEt₃ en atmósfera de N₂ con agitación. El reactor se calentó a 75°C, se formó la cantidad apropiada de hidrógeno muy puro para hacer que la presión fraccionada de hidrógeno en la autoclave fuera de 0,28 MPa, a continuación se introdujo gas etileno para hacer que la presión fraccionada fuera de 0,75 MPa. La reacción de polimerización continuó durante 2 horas a temperatura constante de 85°C y se formó etileno durante la polimerización para mantener la presión fraccionada de etileno sin cambios. A continuación, se redujo la temperatura de la autoclave, se alivió la presión y se descargó el producto. Después de eliminar el disolvente, el polímero se secó completamente y se pesó, y sus propiedades se midieron. Los resultados de la polimerización de etileno se indican en la Tabla 5.

Tabla 5 Resultados de Polimerización de Etileno

Ejemplo de catalizador No.	Componente de catalizador sólido	Actividad de polimerización PE/g cat	Densidad en volumen g/ml	Índice de fluidez g/10 min
Ejemplo de catalizador 105	Como el ejemplo de catalizador 95	14,6	0,28	0,41
Ejemplo de catalizador 106	Como el ejemplo de catalizador 96	19,0	0,31	0,27
Comparativo 4	Como comparativo 1	3,82	0,40	0,53
Comparativo 5	Como comparativo 2	18,7	0,28	0,35

5 [0219] Puede observarse a partir de los resultados de la Tabla 5 que se pueden conseguir actividades de polimerización satisfactorias utilizando los componentes de catalizador sólido de la presente invención en combinación con alquil aluminio, la morfología de las partículas de los polímeros fue bueno, y la respuesta de hidrógeno del catalizador también fue bueno.

10 Ejemplos de catalizadores 107-110 y los Ejemplos Comparativos 6-9

[0220] En los ejemplos de catalizador 107-110 y ejemplos comparativos 6-9, los componentes de catalizador sólido preparado en los ejemplos de catalizador 95 y 96 y el ejemplo comparativo 1 se utilizaron en la copolimerización de etileno y propileno.

15 [0221] Procedimiento de la copolimerización: A una autoclave de acero de 2 litros, que había sido evacuado y reemplazado por un gas mixto proporcionado de etileno y de propileno (relación en volumen de etileno a propileno es de 1:3) varias veces, se añadieron 1 L de hexano, cantidad apropiada de componente de catalizador sólido y 2,5 mmol de cocatalizador AlEt₃ en atmósfera de N₂ con agitación. Se añadió donador de electrones externo CHMMS o no se añadió a la autoclave. La autoclave estaba formada de cantidad apropiada de hidrógeno muy puro para hacer que la presión fraccionada de hidrógeno en la autoclave fuera de 0,035MPa, se calentó y formó continuamente gas mixto de tal manera que cuando la temperatura del sistema alcanzó la temperatura de ajuste de 60°C, la presión del sistema era de 0,30 MPa. La presión y la temperatura del sistema se mantuvieron constantes, y la polimerización continuó durante 0,5 horas. A continuación, se redujo la temperatura de la autoclave, y se descargó el producto. La sustancia insoluble se separó de la sustancia soluble, y el polímero se secó completamente y se pesó. Los resultados se indican en la Tabla 6.

Tabla 6 Resultados de copolimerización de etileno y de propileno

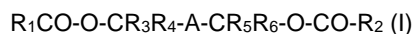
Ejemplo de catalizador No.	Componente de catalizador sólido	Donador de electrones externo	Actividad kg PE-PP/g cat	Contenido de materia insoluble en el polímero
107	Como ejemplo de catalizador 95	Ninguno	7,0	12,5
108	Como ejemplo de catalizador 95	CHMMS	3,2	16,9
109	Como ejemplo de catalizador 96	Ninguno	7,5	7,5
110	Como ejemplo de catalizador 96	CHMMS	6,6	5,5
Ejemplo comparativo 6	Como comparativo 2	Ninguno	9,8	16,9
Ejemplo comparativo 7	Como comparativo 2	CHMMS	11,2	22,8

30 [0222] Puede observarse a partir de los resultados de la tabla 6 que se puede conseguir menos contenido de gel utilizando los componentes de catalizador sólido de la invención en la copolimerización de etileno y propileno. Eso indicó que los componentes de catalizador sólida de la invención tienen una mejor propiedad de copolimerización.

35 [0223] Aunque la presente invención ha sido descrita en conexión con realizaciones y ejemplos, otras modificaciones y realizaciones alternativas de diversos aspectos de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica a la vista de esta descripción. En consecuencia, esta descripción debe interpretarse sólo como ilustrativa y para el propósito de enseñar la manera general de realizar la invención.

REIVINDICACIONES

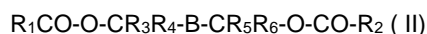
5 1. Componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que comprende magnesio, titanio, un halógeno y un donador de electrones, en el que dicho donador de electrones comprende al menos un compuesto de éster de poliol de la fórmula (I):



10 en el que, los grupos R_1 y R_2 , que pueden ser idénticos o diferentes, pueden ser hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, grupos R_3 - R_6 , que pueden ser idénticos o diferentes, pueden seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno o hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, grupos R_1 - R_6 contienen opcionalmente uno o más heteroátomos de sustitución de carbono, átomo de hidrógeno o ambos, dicho heteroátomo se selecciona del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, fósforo y un átomo de halógeno, dos o más de los grupos R_3 - R_6 pueden estar unidos para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado;

15 A es un grupo de enlace bivalente con longitud de la cadena entre dos radicales libres de 1-10 átomos, en el que dicho grupo de enlace bivalente se selecciona del grupo que consiste en radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, y puede llevar sustituyentes lineales o ramificados C_1 - C_{20} ; uno o más de los átomos de hidrógeno en el grupo de enlace bivalente, así como uno o más de los átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno en los sustituyentes, pueden estar reemplazados por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, y átomo de halógeno, y dos o más de dichos sustituyentes en el grupo de enlace, así como los grupos R_3 - R_6 mencionados anteriormente, pueden estar unidos para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.

25 2. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de éster de poliol de fórmula (I) son compuestos de fórmula (II):



30 en el que R_1 - R_6 tienen los significados definidos en la fórmula (I), B es un grupo de enlace bivalente con longitud de la cadena entre dos radicales libres de 1-10 átomos, en el que dicho grupo de enlace bivalente se selecciona del grupo que consiste en radicales bivalentes alifáticos, alicíclicos y aromáticos, y puede llevar sustituyentes lineales o ramificados C_1 - C_{20} ; uno o más de los átomos de carbono y/o átomos de hidrógeno en los sustituyentes pueden estar reemplazados por un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, y átomo de halógeno, y dos o más de dichos sustituyentes en el grupo de enlace, así como los grupos R_3 - R_6 mencionados anteriormente, pueden estar unidos para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.

40 3. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 2, en el que dichos R_3 , R_4 , R_5 , y R_6 en la fórmula (II) no son todos hidrógeno simultáneamente.

45 4. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 2, en el que al menos un grupo de R_3 , R_4 , R_5 , y R_6 en la fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, cicloalquilo C_3 - C_{10} , arilo C_6 - C_{10} y un grupo alcarilo o aralquilo C_7 - C_{10} .

50 5. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 2, en el que al menos un grupo de R_3 , R_4 , R_5 , y R_6 en la fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo y halofenilo.

55 6. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 2, en el que al menos un grupo entre R_3 y R_4 , y al menos un grupo entre R_5 y R_6 en la fórmula (II) se seleccionan del grupo que consiste en el grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, fenilo y halofenilo.

60 7. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 1, en el que en dicho compuesto de éster de poliol de la fórmula (I), al menos un grupo de R_1 y R_2 es un grupo que contiene un anillo fenilo.

65 8. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 1, en el que en dicho compuesto de éster de poliol de la fórmula (I), al menos un grupo de R_1 y R_2 se selecciona del grupo que consiste en fenilo, halofenilo, alquilfenilo, y haloalquilfenilo.

9. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 1, en el que en dicho compuesto de éster de poliol de la fórmula (I), ambos grupos R_1 y R_2 se seleccionan del grupo que consiste en fenilo, halofenilo, alquilfenilo, y haloalquilfenilo.

10. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de éster de poliol de la fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en:

	dibenzoato de 1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2-metil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2-etil-1,3-propilenglicol
5	dibenzoato de 2-propil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2-butil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de (R)-1-fenil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de (S)-1-fenil-1,3-propilenglicol
10	dibenzoato de 1,3-difenil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
	dipropionato de 1,3-difenil-1,3-propilenglicol
	dipropionato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
	diacetato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
15	diacetato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
	dipropionato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2-etil-1,3-di(terc-butil)-1,3-propilenglicol
	diacetato de 1,3-difenil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2-butil-2-etil-1,3 propilenglicol
20	dibenzoato de 2,2-dietil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2-dimetoximetil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2-metil-2-propil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
	di(p-clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
25	di(m-clorobenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
	di(p-metoxibenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3- propilenglicol
	di(p-metilbenzoato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
	monobenzoato monopropionato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
	dipropionato de 2-isoamilo -2-isopropil-1,3-propilenglicol
30	diacrilato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
	dicinamato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2,2-diisobutil -1,3-propilenglicol
	diformiato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol 2,2'-bifenilo
	ftalato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propilenglicol
35	di(4-butilbenzoato) de 1,3-diisopropil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2-etil-2-metil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2-amino-1-fenil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propilenglicol
	dibenzoato de 2-metil-1-fenil-1,3-butilenglicol
40	dipivalato de 2-metil-1-fenil-1,3-butilenglicol
	dibenzoato de 2-metil-2-(2-furil)-1,3-butilenglicol
	dibenzoato de 1,4-butilenglicol
	dibenzoato de 2,3-diisopropil-1,4-butilenglicol
	dibenzoato de 2,3-dimetil-1,4-butilenglicol
45	dibenzoato de 2,3-dietil-1,4-butilenglicol
	dibenzoato de 2,3-dibutil-1,4-butilenglicol
	dibutirato de 2,3-diisopropil-1,4-butilenglicol
	dibenzoato de 4,4,4-trifluoro-1-(2- naftil)-1,3-butilenglicol
	dibenzoato de 2,4-pentanodiol
50	dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol
	dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol
	dibenzoato de 3-propil-2,4-pentanodiol
	dibenzoato de 3-butil -2,4-pentanodiol
	dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol
55	dibenzoato de (2S, 4S)-(+)-2,4-pentanodiol
	dibenzoato de (2R, 4R)-(+)-2,4-pentanodiol
	di(p-clorobenzoato) de 2,4-pentanodiol
	di(m-clorobenzoato) de 2,4-pentanodiol
	di(p-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol
60	di(o-bromobenzoato) de 2,4-pentanodiol
	di(p-metilbenzoato) de 2,4-pentanodiol
	di(p-terc-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol
	di(p-butilbenzoato) de 2,4-pentanodiol
	monobenzoato monocinamato de 2,4-pentanodiol
	dicinamato de 2,4-pentanodiol
65	dipropionato de 1,3-pentanodiol
	dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol

- di(p-clorobenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol
 di(p-metilbenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol
 di(p-metilbenzoato) de 2-butil-1,3-pentanodiol
 di(p-tert-butilbenzoato) de 2-metil-1,3-pentanodiol
 5 dipivalato de 2-metil-1,3-pentanodiol
 monobenzoato monocinamato de 2-metil-1,3-pentanodiol
 dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol
 monobenzoato monocinamato de 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol
 dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanodiol
 10 dibenzoato de 2-butil-1,3-pentanodiol
 dibenzoato de 2-alil-1,3-pentanodiol
 monobenzoato monocinamato de 2-metil-1,3-pentanodiol
 dibenzoato de 2-metil-1,3-pentanodiol
 dibenzoato de 2-etil-1,3-pentanodiol
 15 dibenzoato de 2-propil-1,3-pentanodiol
 dibenzoato de 2-butil-1,3-pentanodiol
 di(p-clorobenzoato) de 1,3-pentanodiol
 di(m-clorobenzoato) de 1,3-pentanodiol
 di(p-bromobenzoato) de 1,3-pentanodiol
 20 di(o-bromobenzoato) de 1,3-pentanodiol
 di(p-metilbenzoato) de 1,3-pentanodiol
 di(p-tert-butilbenzoato) de 1,3-pentanodiol
 di(p-butilbenzoato) 1,3-pentanodiol
 monobenzoato monocinamato de 1,3-pentanodiol
 25 dicinamato de 1,3-pentanodiol
 dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol
 di(isopropilformiato) de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol
 dibenzoato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol
 di(p-fluorometilbenzoato) de 2,4-pentanodiol
 30 di(2-furancarboxilato) de 2,4-pentanodiol
 dibenzoato de 3-butil-3-metil-2,4-pentanodiol
 dibenzoato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol
 dibenzoato de 1,5-difenil-1,5-pentanodiol
 dipropionato de 1,5-difenil-1,5-pentanodiol
 35 dibenzoato de 2-etil-1,3-hexanodiol
 dibenzoato de 2-propil-1,3-hexanodiol
 dibenzoato de 2-butil-1,3-hexanodiol
 dibenzoato de 4-etil-1,3-hexanodiol
 dibenzoato de 4-metil-1,3-hexanodiol
 40 dibenzoato de 3-metil-1,3-hexanodiol
 dibenzoato de 3-etil-1,3-hexanodiol
 dibenzoato de 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-hexanodiol
 dibenzoato de 2,5-hexanodiol
 dibenzoato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol
 45 dipropionato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol
 dibenzoato de 2,5-dimetil-hexa-3-ino-2,5-diol
 dibenzoato de hexa-3-ino-2,5-diol (T)
 dibenzoato de hexa-3-ino-2,5-diol (S)
 di(2-furancarboxilato) de hexa-3-ino-2,5-diol
 50 dibenzoato de 3,4-dibutil-1,6-hexanodiol
 dibenzoato de 1,6-hexanodiol
 dibenzoato de hepta-6-eno-2,4-diol
 dibenzoato de 2-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
 dibenzoato de 3-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
 55 dibenzoato de 4-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
 dibenzoato de 5-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
 dibenzoato de 6-metil-hepta-6-eno-2,4-diol
 dibenzoato de 3-etil-hepta-6-eno-2,4-diol
 dibenzoato de 4-etil-hepta-6-eno-2,4-diol
 60 dibenzoato de 5-etil-hepta-6-eno-2,4-diol
 dibenzoato de 6-etil-hepta-6-eno-2,4-diol
 dibenzoato de 3-propil-hepta-6-eno-2,4-diol
 dibenzoato de 4-propil-hepta-6-eno-2,4-diol
 dibenzoato de 5-propil-hepta-6-eno-2,4-diol
 65 dibenzoato de 6-propil-hepta-6-eno-2,4-diol
 dibenzoato de 3-butil-hepta-6-eno-2,4-diol

	dibenzoato de 4-butil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 5-butil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 6-butil-hepta-6-eno 2,4-diol
5	dibenzoato de 3,5-dimetil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,5-dietil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,5-dipropil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,5-dibutil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,3-dimetil-hepta-6-eno-2,4-diol
10	dibenzoato de 3,3-dietil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,3-dipropil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,3-dibutil-hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2-metil-3,5-heptanodiol
15	dibenzoato de 3-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 5-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 6-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-etil-3,5-heptanodiol
20	dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 5-etil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-butil-3,5-heptanodiol
25	dibenzoato de 2,3-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2,4-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2,5-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3,3-dimetil-3,5-heptanodiol
30	dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 6,6 -dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3,4-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3,5-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3,6-dimetil-3,5-heptanodiol
35	dibenzoato de 4,5-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4,6-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 6,6-dimetil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-etil-2-metil-3,5-heptanodiol
40	dibenzoato de 4-etil-2-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 5-etil-2-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-etil-3-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-etil-3-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 5-etil-3-metil-3,5-heptanodiol
45	dibenzoato de 3-etil-4-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-etil-4-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 5-etil-4-metil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2-metil-3-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2-metil-4-propil-3,5-heptanodiol
50	dibenzoato de 2-metil-5-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-metil-3-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-metil-4-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 3-metil-5-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-metil-3-propil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 4-metil-4-propil-3,5-heptanodiol
55	dibenzoato de 4-metil-5-propil-3,5-heptanodiol
	di(p-clorobenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol
	di(p-metilbenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol
	di(m-metilbenzoato) de 6-metil-2,4-heptanodiol
60	dipivalato de 6-metil-2,4-heptanodiol
	dipivalato de hepta-6-eno-2,4-diol
	dibenzoato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol
	dibenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol
	dibenzoato de 2,6-dimetil-2,6-heptanodiol
	dibenzoato de 4-metil-3,5-octanodiol
65	dibenzoato de 4-etil-3,5-octanodiol
	dibenzoato de 4-propil-3,5-octanodiol

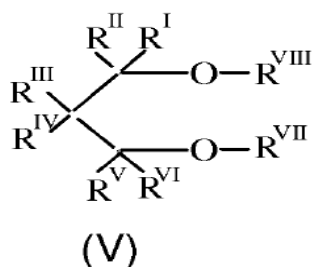
5 dibenzoato de 5-propil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 4-butil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 4,4-dietil-3,5-octanodiol
 5 dibenzoato de 4,4-dipropil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 4-etil-4-metil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 3-fenil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 3-etil-2-metil-3,5-octanodiol
 10 dibenzoato de 4-etil-2-metil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 5-etil-2-metil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 6-etil-2-metil-3,5-octanodiol
 dibenzoato de 5-metil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5-etil-4,6-nonanodiol
 15 dibenzoato de 5-propil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5-butil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5,5-dimetil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5,5-dietil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5,5-dipropil-4,6-nonanodiol
 20 dibenzoato de 5,5-dibutil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 4-etil-5-metil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 5-fenil-4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 4,6-nonanodiol
 dibenzoato de 1,1-ciclohexano dimetanol
 25 dibenzoato de 1,3-ciclohexandiol
 dibenzoato de 1,4-ciclohexandiol
 1,1-bis(benzoíloxi)etilciclohexano
 1,4-bis(benzoíloximetil)ciclohexano
 1,1-bis(benzoíloximetil)-3-ciclohexeno
 1,1-bis(propioniloximetil)-3-ciclohexeno
 30 9,9-bis(benzoíloximetil)fluoreno
 9,9-bis((m-metoxibenzoíloxi)metil)fluoreno
 9,9-bis((m-clorobenzoíloxi)metil)fluoreno
 9,9-bis((p-clorobenzoíloxi)metil)fluoreno
 9,9-bis(cinamoiloximetil)fluoreno
 35 9-(benzoíloximetil)-9-(propioniloximetil)fluoreno
 9,9-bis(propioniloximetil)fluoreno
 9,9-bis(acrililoximetil)fluoreno
 9,9-bis(pivaliloximetil)fluoreno
 40 dibenzoato de 9,9-fluoreno dimetanol
 dibenzoato de 1,3-fenileno
 dibenzoato de 1,4-fenileno
 dibenzoato de 2,2'-bifenileno
 bis(2-benzoiloxinaftil)metano
 45 dibenzoato de 1,3-xilenodiol
 dibenzoato de 1,4-xilenediol
 dipivalato de 2,2'-bifenildimetanol
 dibenzoato de 2,2'-bifenildimetanol
 dipropionato de 2,2'-bifenildimetanol
 50 dibenzoato de 2,2'-binaftildimetanol.

55 11. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 1, que comprende además al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en éteres, ésteres monocarboxílicos o policarboxílicos orgánicos distintos del compuesto de éster de polioliol de fórmula (I) y aminas como compuesto o compuestos donantes de electrones adicionales, siendo la cantidad del compuesto o compuestos donadores adicionales en el intervalo del 5 al 95 por ciento en moles de los compuestos donadores combinados.

60 12. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 11, en el que el compuesto de éter se selecciona del grupo que consiste en diéteres de 1,3-propanodiol de fórmula (V):

60

65



- 15 en la que R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, y R^{VI}, que pueden ser idénticos o diferentes entre sí, representan hidrógeno o radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, R^{VII} y R^{VIII}, que pueden ser idénticos o diferentes entre sí, representan un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y dos o más de R^I-R^{VIII} pueden estar unidos para formar un anillo monocíclico o policíclico saturado o insaturado.
- 20 13. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 12, en el que en la fórmula general (V), R^{VII} y R^{VIII} son alquilo C₁-C₄, R^{III} y R^{IV} forman un anillo condensado insaturado, y R^I, R^{II}, R^V, y R^{VI} son hidrógeno.
- 25 14. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 11, en el que el éster policarboxílico utilizado como compuesto donador de electrones adicional es un compuesto de ftalato.
- 30 15. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 1, que comprende un producto de reacción de un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio y un compuesto de éster de poliol de fórmula (I), en el que dicho compuesto de magnesio es dihaluro de magnesio C, el compuesto de adición de hidrato o alcohol de dihaluro de magnesio, un derivado formado mediante la sustitución de un átomo de halógeno de dihaluro de magnesio por un grupo hidrocarbiloxi o un grupo halohidrocarbiloxi, o su mezcla, dicho compuesto de titanio tiene una fórmula general de TiX_n(OR)_{4-n}, en la que R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es un halógeno y n es entre 1 y 4.
- 35 16. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 15, en el que el compuesto de magnesio se disuelve en un sistema de disolventes que comprende un compuesto orgánico epoxi y un compuesto de organofósforo.
- 40 17. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 16, en el que el compuesto orgánico epoxi incluye al menos uno de óxido de olefina alifática, diolefina u olefina haloalifática o diolefina, glicidol éter y éter cíclico que tiene 2-8 átomos de carbono.
- 45 18. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 16, en el que el compuesto de organofósforo es éster de hidrocarbilo o éster halohidrocarbilo de ácido ortofosfórico o ácido fosforoso.
- 50 19. Componente de catalizador sólido, según la reivindicación 15, en el que el compuesto de magnesio es un compuesto de adición de alcohol de dihaluro de magnesio.
- 55 20. Catalizador para la polimerización de olefina CH₂=CHR, en la que R es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ o arilo, que comprende el producto de reacción de los siguientes componentes:
 (a) un componente de catalizador sólido, según cualquiera de las reivindicaciones 1-19;
 (b) al menos un compuesto de organoaluminio de fórmula AlR_nX_{3-n}, en el que R es hidrógeno o hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es halógeno, n es un valor que satisface 1 < n ≤ 3; y
 (c) opcionalmente, al menos un compuesto donador de electrones externo.
- 60 21. Catalizador, según la reivindicación 20, en el que la proporción del componente de catalizador sólido (a) con respecto al compuesto de organoaluminio (b) y con respecto al compuesto donador externo (c) es 1:5-1000:0-500, contado sobre la proporción molar de titanio:aluminio:compuesto donador externo.
- 65 22. Catalizador, según la reivindicación 20, en el que el compuesto de organoaluminio (b) es un compuesto de trialkil aluminio.
23. Catalizador, según la reivindicación 20, en el que el compuesto donador externo (c) comprende al menos un compuesto de éster de poliol de fórmula (I) o fórmula (II).
24. Catalizador, según la reivindicación 20, en el que el compuesto donador externo (c) comprende al menos un benzoato.

25. Catalizador, según la reivindicación 20, en el que el compuesto donador externo (c) comprende al menos un diéter de 1,3-propanodiol de la fórmula (V) anterior.
- 5 26. Catalizador, según la reivindicación 25, en el que en la fórmula (V), R^{VII} y R^{VIII} son alquilo C₁-C₄, R^{III} y R^{IV} forman un anillo condensado insaturado, y R^I, R^{II}, R^V, y R^{VI} son hidrógeno.
27. Catalizador, según la reivindicación 20, en el que el compuesto donador externo (c) comprende un compuesto de silicio de fórmula R¹⁰_aR¹¹_bSi(OR⁹)_c, en la que a y b son independientemente entre sí un número entero entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 3, y la suma de a + b + c es 4; R¹⁰, R¹¹ y R⁹ son independientemente entre sí hidrocarbilo C₁-C₁₈ que contiene opcionalmente un heteroátomo o heteroátomos.
- 10 28. Catalizador, según la reivindicación 27, en el que a es 1, b es 1 y c es 2.
- 15 29. Catalizador, según la reivindicación 27, en el que R¹⁰ y/o R¹¹ representan un grupo alquilo ramificado, alqueno, alqueno, cicloalquilo o arilo que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos, y R⁹ es independientemente entre sí un grupo alquilo C₁-C₁₀.
- 20 30. Catalizador, según la reivindicación 27, en el que a es 0, b es 1, c es 3, R¹¹ es un alquilo ramificado o grupo cicloalquilo, y R⁹ es metilo.
- 25 31. Catalizador prepolimerizado para la polimerización de olefina CH₂=CHR, en el que R es hidrógeno o grupo alquilo C₁-C₆ o arilo, que comprende un prepolímero obtenido mediante la prepolimerización de una olefina en presencia del componente de catalizador sólido, según cualquiera de las reivindicaciones 1-19, siempre que se obtengan 0,1-1.000 gramos de polímero de olefina por gramo de componente de catalizador sólido.
32. Catalizador prepolimerizado, según la reivindicación 31, en el que la olefina utilizada en la prepolimerización es etileno o propileno.
- 30 33. Proceso para la polimerización de olefina CH₂=CHR, en el que R es hidrógeno o grupo alquilo C₁-C₆ o arilo, dicha polimerización se lleva a cabo en presencia del catalizador o el catalizador prepolimerizado, según cualquiera de las reivindicaciones 20-32.
- 35 34. Proceso, según la reivindicación 33, en el que la olefina se selecciona del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-butileno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

40

45

50