(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 736 026**

(51) Int. Cl.:

C08F 4/649 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2014 PCT/CN2014/087709**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15043526**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2014 E 14848074 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3053935**

(54) Título: **Composición de catalizador para la polimerización de olefina y aplicación de la misma**

(30) Prioridad:

30.09.2013 CN 201310461718
30.09.2013 CN 201310459838
30.09.2013 CN 201310462810
30.09.2013 CN 201310461740
30.09.2013 CN 201310461704
30.09.2013 CN 201310461226

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.12.2019

(73) Titular/es:

CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)
22A Chaoyangmenbei Street, Chaoyang District Beijing 100728, CN y
BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)

(72) Inventor/es:

LI, CHANGXIU;
GAO, MINGZHI;
LIU, HAITAO;
MA, JING;
CHEN, JIANHUA;
LI, XIANZHONG;
CAI, XIAOXIA;
MA, JIXING;
WANG, JUN y
HU, JIANJUN

(74) Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 736 026 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

Composición de catalizador para la polimerización de olefina y aplicación de la misma

Campo de la invención

La presente divulgación pertenece al campo de polimerización de olefina, y específicamente se refiere a una composición de catalizador con un compuesto de malonato como primer donador de electrones externo y un segundo donador de electrones externo seleccionado del grupo que consiste en silano, diéter y amina. La presente divulgación se refiere además al uso de la composición de catalizador anterior.

Antecedentes de la invención

Como se conoce bien, pueden usarse catalizadores Ziegler-Natta en la polimerización de olefina, y permiten la formación de polímeros altamente estereospecíficos a un alto rendimiento especialmente cuando se usan en la polimerización de α-olefinas que tienen tres o más átomos de carbono. Los componentes de catalizador de titanio sólido en los catalizadores Ziegler-Natta tienen magnesio, titanio, halógenos y donadores de electrones internos como componentes básicos. El desarrollo de donadores de electrones internos, como componente esencial en el componente catalizador, ha promovido una mejora constante de catalizadores de polimerización, y mientras tanto ha acelerado el desarrollo de donadores de electrones externos. Actualmente, se ha divulgado una gran variedad de donadores de electrones, tales como monocarboxilatos o policarboxilatos, cetonas, monoéteres o poliéteres, aminas y derivados de los mismos como donadores de electrones internos, y monocarboxilatos, aminas, aminosilano y derivados de los mismos como donadores de electrones externos.

En años recientes, se está intentando desarrollar nuevos donadores de electrones externos para usarse en la polimerización de olefina, para obtener catalizadores de mayor rendimiento, y por tanto desarrollar polímeros de diferente rendimiento.

El documento WO2012052387 divulga un compuesto de dicarboxilato que comprende más de 4 átomos de carbono, tal como adipato y pimelato. El empleo de un éster de diol como donador de electrones interno y un dicarboxilato como donador de electrones externo puede mejorar significativamente la respuesta frente a hidrógeno del catalizador. Sin embargo, la preparación del dicarboxilato es compleja y de alto coste debido a las cadenas de carbono largas en el mismo.

La presente divulgación tiene el objetivo de proporcionar una composición de catalizador de actividad, estereospecificidad y respuesta frente a hidrógeno más altas, y pueden obtenerse polímeros con una distribución de peso molecular más amplia.

Sumario de la invención

Para solucionar los problemas en la técnica anterior, la presente divulgación proporciona una composición de catalizador, que usa un donador de electrones externo que contiene un compuesto de malonato. Cuando se usa la composición de catalizador en la polimerización de olefina, en particular en la polimerización de propeno, muestra tanto actividad más alta como respuesta frente a hidrógeno más alta, y produce polímeros con una distribución molecular más amplia que los catalizadores existentes.

Según un aspecto de la presente divulgación, tiene el objetivo de proporcionar una composición de catalizador para la polimerización de olefina.

Según otro aspecto de la presente divulgación, tiene el objetivo de proporcionar un sistema de catalizador de prepolimerización para la polimerización de olefina.

Según todavía otro aspecto de la presente divulgación, tiene el objetivo de proporcionar el uso de la composición de catalizador y el sistema de catalizador de prepolimerización anteriores.

Según el primer aspecto de la presente divulgación, proporciona una composición de catalizador para la polimerización de olefina, que comprende los siguientes componentes:

a): un componente catalizador sólido que contiene magnesio, titanio, halógenos, y al menos un donador de electrones interno que tiene un par solitario de electrones;

b): un compuesto de alquil-aluminio; y

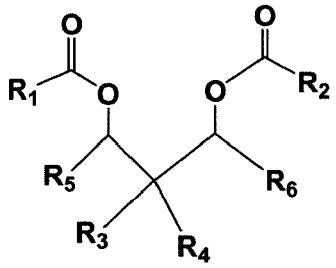
c): un donador de electrones externo que contiene un primer donador de electrones externo C1, que es un compuesto de malonato, y un segundo donador de electrones externo seleccionado del grupo que consiste en compuestos de amina, diéter y silano, en la que la razón molar del primer donador de electrones externo con

respecto al segundo donador de electrones externo es de (1-100):(100-1), preferiblemente de (1-50):(50-1), y más preferiblemente de (1-20):(20-1).

Según una realización específica de la presente divulgación, el donador de electrones interno en el componente catalizador sólido a) se selecciona del grupo de compuestos que contienen el átomo de O, N, P o S, preferiblemente el grupo de compuestos que contienen el átomo de O.

Según una realización preferida de la presente divulgación, el donador de electrones interno en el componente catalizador sólido a) se selecciona del grupo que consiste en compuestos de cetona, éter, éster, fenol éter y éster fenólico, preferiblemente de compuestos de éster de diol, compuestos de succinato, compuestos de ftalato y compuestos de diéter.

En una realización específica de la composición de catalizador de la presente divulgación, los compuestos de éster de diol tienen una fórmula general tal como se muestra en la fórmula (II):



Fórmula (II)

en la que, R_1 y R_2, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo C_1 a C_{20}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{20}, grupos arilo C_6 a C_{20}, grupos alcarilo C_7 a C_{20} y grupos aralquilo C_7 a C_{20} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en grupos fenilo halogenados, fenilo, y alquilo C_1 a C_5, grupos (alquil C_1 a C_5)-fenilo y grupos fenil-etilo, bencilo, indenilo y (alquil C_1 a C_5)-fenilo halogenados;

en la que, R_3 y R_4, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, y grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{10} y grupos aralquilo o alcarilo C_7 a C_{10} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, cloro, y bromo, estando R_3 y R_4 opcionalmente unidos para formar o no un anillo ; y

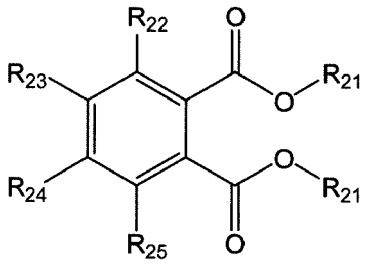
en la que, R_5 y R_6, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en halógenos, y grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{10} y grupos aralquilo o alcarilo C_7 a C_{10} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, y metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, e isobutilo halogenados.

En la presente divulgación, el término “sustituidos” significa que átomos de hidrógeno en los grupos respectivos pueden estar opcionalmente sustituidos por grupos alquilo o átomos de halógeno. Por ejemplo, el grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo sustituido significa que átomos de hidrógeno unidos al átomo de carbono del grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo pueden estar opcionalmente sustituidos por grupos alquilo o átomos de halógeno. En una realización específica, R_1 y R_2 no pueden ser grupos cicloalquilo C_3 a C_{20} al mismo tiempo.

En la composición de catalizador de la presente divulgación, ejemplos específicos de los compuestos de éster de diol pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dibenzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-metil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-m-metilbenzoato de 2,4-pentanodiol, di-o-metil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-etil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-n-propil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-iso-propil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-iso-butil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-n-butil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-terc-butil-benzoato de 2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-propil-2,4-pentanodiol, di-p-metil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, di-p-etil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, di-p-n-propil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, di-p-isopropil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, di-p-iso-butil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, di-p-n-butil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, di-p-terc-butil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-butil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3,3-di-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-cloro-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-bromo-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-metil-benzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-etil-benzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-n-propil-benzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-iso-propil-benzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-iso-butil-benzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-n-butil-benzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-terc-butil-benzoato de 3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4,4-

dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, di-p-metil-benzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, di-p-etil-benzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, di-p-propilbenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, di-p-butil-benzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, di-p-terc-butil-benzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-n-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-n-butil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-cloro-3,5-heptanodiol y dibenzoato de 4-bromo-3,5-heptanodiol.

Según otra realización específica de la composición de catalizador de la presente divulgación, los compuestos de ftalato tienen una fórmula general tal como se muestra en la fórmula (III):



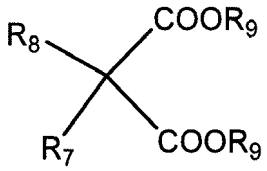
Fórmula (III)

en la que R_{21} se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{15}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{15}, grupos arilo C_6 a C_{20}, grupos alcarilo C_7 a C_{20} y grupos aralquilo C_7 a C_{20}, preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_2 a C_8, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_5 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{15}, grupos alcarilo C_7 a C_{15} y grupos aralquilo C_7 a C_{15}, y más preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_8, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{10}, grupos alcarilo C_7 a C_{10} y grupos aralquilo C_7 a C_{10}; y

en la que de R_{22} a R_{25}, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, y grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{15}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{15}, grupos arilo C_6 a C_{20}, grupos alcarilo C_7 a C_{20} y grupos aralquilo C_7 a C_{20} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, y grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_6, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_5 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{20}, grupos alcarilo C_7 a C_{20} y grupos aralquilo C_7 a C_{20} sustituidos o no sustituidos, y más preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, y grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_6 y grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_8 sustituidos o no sustituidos.

En la composición de catalizador de la presente divulgación, ejemplos específicos de los compuestos de ftalato comprenden al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-pentilo, ftalato de diisopentilo, ftalato de di-n-hexilo, ftalato de diisohexilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de dibencilo, tetrametilftalato de dimetilo, tetrametilftalato de dietilo, tetrametilftalato de di-n-propilo, tetrametilftalato de diisopropilo, tetrametilftalato de di-n-butilo, tetrametilftalato de diisobutilo, tetrametilftalato de di-n-pentilo, tetrametilftalato de diisopentilo, tetrametilftalato de di-n-hexilo, tetrametilftalato de diisohexilo, tetrametilftalato de di-n-octilo, tetrametilftalato de diisooctilo, tetrametilftalato de dibencilo, tetrabromoftalato de dimetilo, tetrabromoftalato de dietilo, tetrabromoftalato de di-n-propilo, tetrabromoftalato de diisopropilo, tetrabromoftalato de di-n-butilo, tetrabromoftalato de diisobutilo, tetrabromoftalato de di-n-pentilo, tetrabromoftalato de diisopentilo, tetrabromoftalato de di-n-hexilo, tetrabromoftalato de diisohexilo, tetrabromoftalato de di-n-octilo, tetrabromoftalato de diisooctilo, y tetrabromoftalato de dibencilo.

Según otra realización específica de la composición de catalizador de la presente divulgación, los compuestos de diéter tienen una fórmula general tal como se muestra en la fórmula (IV):



(IV)

en la que R_{31} y R_{32}, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{15}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{15}, grupos arilo C_6 a C_{20}, grupos alcarilo C_7 a C_{20} y grupos aralquilo C_7 a C_{20} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_8, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos

cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{15}, grupos alcarilo C_7 a C_{15} y grupos aralquilo C_7 a C_{15} sustituidos o no sustituidos, estando R_{31} y R_{32} opcionalmente unidos para formar o no un anillo.

En la composición de catalizador de la presente divulgación, los compuestos de diéter pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en

2,2-dimetil-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,

2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano,

2,2-dipentil-1,3-dimetoxipropano,

2,2-di-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-butil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-pentil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-propil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-butil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-pentil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-propil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,

2-propil-2-butil-1,3-dimetoxipropano,

2-propil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,

2-propil-2-pentil-1,3-dimetoxipropano,

2-propil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,

2-isopropil-2-pentil-1,3-dimetoxipropano,

2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-butil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,

2-butil-2-pentil-1,3-dimetoxipropano,

2-butil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-pentil-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,

2-isopentil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-metilbutil)-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilbutil)-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilhexil)-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-isopentil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-metilbutil)-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilbutil)-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilhexil)-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-propil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-isopropil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-(2-etilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isopentil-2-(2-etilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-metilbutil)-2-(2-etilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilhexil)-2-(2-etilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-(2-etilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-(2-etilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-(2-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isopentil-2-(2-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilbutil)-2-(2-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilhexil)-2-(2-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-(2-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isopentil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano,

2,2-bis(2-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2,2-bis(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, y

9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

Según otra realización específica de la composición de catalizador de la presente divulgación, los compuestos de succinato son los normalmente usados en la técnica y pueden ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dietilsuccinato de 2,3-di-n-propilo, dietilsuccinato de 2,3-diisopropilo, dietilsuccinato de 2,3-di-n-butilo, dietilsuccinato de 2,3-diisobutilo, diisobutilsuccinato de 2,3-di-n-propilo, diisobutilsuccinato de 2,3-diisopropilo, diisobutilsuccinato de 2,3-di-n-butilo y diisobutilsuccinato de 2,3-diisobutilo.

Según la presente divulgación, en el componente catalizador sólido a), basándose en el peso total del mismo, los contenidos del donador de electrones interno, titanio y magnesio están en el intervalo de desde el 1% en peso hasta el 25% en peso (por ejemplo del 3% en peso al 25% en peso), del 0,5% en peso al 8% en peso, y del 3% en peso al 25% en peso (por ejemplo del 8% en peso al 25% en peso), preferiblemente en el intervalo de desde el 5% en peso hasta el 20% en peso, del 1% en peso al 6% en peso, y desde el 10% en peso hasta 20% en peso, y más preferiblemente en el intervalo de desde el 8% en peso hasta el 12% en peso, del 2% en peso al 4% en peso, y del 15% en peso al 20% en peso, respectivamente.

El componente catalizador sólido a) para la polimerización de olefina de la presente divulgación comprende preferiblemente productos de reacción de un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio, y el donador de electrones interno anterior. Las dosificaciones del compuesto de titanio, el compuesto de magnesio, y el donador de electrones interno para la preparación del componente catalizador sólido no están específicamente definidas y pueden ser cantidades convencionales en la técnica.

El compuesto de magnesio puede seleccionarse del grupo que consiste en dihaluros de magnesio, alcoximagnesio, alquilmagnesio, hidratos o alcoholatos de dihaluros de magnesio, y derivados de dihaluros de magnesio con un átomo de halógeno en los mismos sustituido por un grupo hidrocarbiloxilo o grupo hidrocarbiloxilo halogenado, preferiblemente alcoholatos de dihaluros de magnesio o dihaluros de magnesio. Los ejemplos específicos del mismo incluyen dicloruro de magnesio, dibromuro de magnesio, diyoduro de magnesio, y alcoholatos de los mismos.

Los compuestos de titanio usados tienen una fórmula general de $TiX_m(OR^1)_{4-m}$, en la que R^1 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{20}, X es un halógeno, y $1 \leq m \leq 4$, tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayodato de titanio, tetrabutoxititanio, tetraetoxititanio, clorotrietoxititanio, diclorodietoxititanio y tricloroetoxititanio, preferiblemente tetracloruro de titanio.

El componente sólido a) de la presente divulgación puede prepararse mediante los métodos indicados a continuación.

Método uno: se usa el método tal como se divulga en el documento CN1506384 para preparar el componente catalizador. Para empezar, se mezclan un compuesto de magnesio y un compuesto de alcohol orgánico a una razón molar de 2:1 a 5:1 con un disolvente inerte. Se calienta la mezcla resultante hasta de 120ºC a 150ºC, y después de la adición de un anhidruro a una razón molar de magnesio con respecto a anhidruro en el intervalo de desde 5:1 hasta 10:1, se lleva a cabo la reacción durante de 1 hora a 5 horas. Después, se añade un alcoholato enfriado hasta temperatura ambiente en una disolución de compuesto de titanio enfriada previamente hasta de -15ºC a 50ºC con la razón molar de titanio con respecto a magnesio en el intervalo de desde 20:1 hasta 50:1. Después se aumenta la temperatura hasta de 90ºC a 110ºC, seguido por la adición de un donador de electrones interno tal como se describió anteriormente a una temperatura en el intervalo de desde 100ºC a 130ºC con la razón molar de magnesio con respecto el donador de electrones interno en el intervalo de desde 2:1 hasta 10:1 para 1 reacción que tarda de 1 hora a 3 horas. Después se separan las partículas sólidas mediante filtración y se añaden en una disolución de compuesto de titanio con la razón molar de titanio con respecto a magnesio en el intervalo de desde 20:1 hasta 50:1. Se agita la mezcla resultante a una temperatura en el intervalo de desde 100ºC hasta 130ºC durante de 1,5 horas a 3 horas de reacción. Se separan partículas sólidas por filtración, se lavan con un disolvente inerte a una temperatura en el intervalo de desde 50ºC hasta 80ºC, y se secan para obtener el componente catalizador.

Método dos: en primer lugar se disuelve un compuesto de magnesio en un sistema de disolvente que contiene un compuesto epoxídico orgánico, un compuesto de fósforo orgánico, y un diluyente inerte para formar una disolución homogénea, que después se mezcla con un compuesto de titanio. Se precipita un sólido en presencia de un agente coprecipitante y se trata con un donador de electrones interno tal como se describió anteriormente para cargar el donador de electrones interno en el sólido. El sólido puede tratarse adicionalmente un con un tetrahaluro de titanio y diluyente inerte cuando sea necesario.

El compuesto de magnesio, compuesto de titanio, y donador de electrones interno usados en el método uno y el método dos son como los descritos en la presente divulgación. El compuesto epoxídico orgánico, compuesto de fósforo orgánico, agente coprecipitante, etc., se divulgan en el documento CN8510997. Por ejemplo, el compuesto epoxídico orgánico puede seleccionarse del grupo que consiste en óxidos de olefinas alifáticas, dienos, y olefinas alifáticas y dienos halogenados, glicidil éteres, y éteres internos todos ellos con el número de átomos de carbono en

el intervalo de desde 2 hasta 8. Compuestos específicos de los mismos pueden ser, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propeno, óxido de butileno, óxido de butadieno, dióxido de butadieno, epiclorhidrina, metil glicidil éter, diglicidil éter y tetrahidrofurano. El compuesto de fósforo orgánico puede comprender, por ejemplo, ésteres hidrocarbílicos o ésteres hidrocarbílicos halogenados de ácido ortofosfórico o ácido fosforoso, incluyendo específicamente ortofosfato de trimetilo, ortofosfato de trietilo, ortofosfato de tributilo, ortofosfato de trifenilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tributilo, fosfito de tribencilo. El agente coprecipitante puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en anhídridos de ácidos orgánicos, ácidos orgánicos, éteres, cetonas y ésteres, incluyendo específicamente anhídrido acético, anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido piromelítico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetona, metil etil cetona, benzofenona, metil éter, etil éter, propil éter, butil éter, amil éter, succinato, malonato, glutarato, éster de 2,4-pentanodiol, éster de 3,5-heptanodiol. Las dosificaciones del compuesto epoxídico orgánico, el compuesto de fósforo orgánico, el agente coprecipitante, el compuesto de titanio y el donador de electrones interno basándose en mol del compuesto de magnesio están en los intervalos de desde 0,2 mol hasta 10 mol, de 0,1 mol a 3 mol, de 0 mol a 1,0 mol, de 0,5 mol a 150 mol y de 0,01 mol a 1,0 mol, respectivamente.

Método tres: se hace reaccionar el compuesto de titanio de la presente divulgación, específicamente como $TiCl_4$, con un aducto que tiene una fórmula general de $MgCl_2 \cdot pROH$ para preparar un componente catalizador sólido. En $MgCl_2 \cdot pROH$, p está en el intervalo de desde 0,1 hasta 6, preferiblemente desde 2 hasta 3,5, y R representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. El aducto puede prepararse de manera adecuada para dar uno esférico mediante el siguiente método. En presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, se mezcla un alcohol (ROH) con $MgCl_2$ para formar una emulsión, que se enfría bruscamente. Como tal, el aducto puede solidificarse en forma de partículas esféricas. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con el compuesto de titanio, o puede someterse en primer lugar a desalcoholización (a una temperatura en el intervalo de desde 80ºC hasta 130ºC) bajo control de calor para obtener otro aducto antes de hacerse reaccionar con el compuesto de titanio, en el que el número molar del alcohol es normalmente menor de 3, preferiblemente en el intervalo de desde 0,1 hasta 2,7. La reacción entre el aducto (desalcoholizado o el aducto en sí mismo) y el compuesto de titanio puede llevarse a cabo suspendiendo el aducto en $TiCl_4$ frío (generalmente a 0ºC), y calentando la mezcla resultante hasta una temperatura en el intervalo de desde 80ºC hasta 130ºC a través de un programa de temperatura. Después se mantiene esta temperatura durante de 0,1 horas a 2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ puede llevarse a cabo una o una pluralidad de veces, durante lo cual puede añadirse un donador de electrones interno de la presente divulgación tal como se describió anteriormente para su tratamiento una o una pluralidad de veces.

Específicamente, puede usarse el método tal como se divulga en el documento CN1091748 para preparar el componente catalizador. Se dispersa la masa fundida de un alcoholato de cloruro de magnesio en un sistema de agente dispersante de aceite blanco y aceite de silicona por medio de mezclado de velocidad para formar una emulsión, que se descarga en un refrigerante líquido para enfriamiento y estereotipado rápidos. Como resultado, se forman microesferas del alcoholato de cloruro de magnesio. El refrigerante líquido es un disolvente de hidrocarbilo inerte que tiene un bajo punto de ebullición, tal como éter de petróleo, pentano, hexano, heptano. Se lavan las esferas de alcoholato de cloruro de magnesio obtenidas y se secan para ser soportes esféricos, en los que la razón molar de alcohol con respecto a magnesio está en el intervalo de desde 2:1 hasta 3:1, preferiblemente de 2:1 a 2,5:1, y el tamaño de grano del soporte esférico está en el intervalo de desde 10 μm hasta 300 μm, preferiblemente de 30 μm a 150 μm.

Se usa tetracloruro de titanio en exceso para tratar el soporte esférico anterior a baja temperatura. Mientras se aumenta gradualmente la temperatura, se añade el donador de electrones interno de la presente divulgación. El componente catalizador esférico pulverizado puede obtenerse después de una pluralidad de veces de lavado mediante un disolvente inerte y una etapa de secado. La razón molar de tetracloruro de titanio con respecto a cloruro de magnesio está en el intervalo de desde 20:1 hasta 200:1, preferiblemente desde 30:1 hasta 60:1; la temperatura de tratamiento inicial está en el intervalo de desde -30ºC hasta 0ºC, preferiblemente desde -25ºC hasta -20ºC; y la temperatura de tratamiento final está en el intervalo de desde 80ºC hasta 136ºC, preferiblemente desde 100ºC hasta 130ºC.

Método cuatro: puede añadirse un compuesto de dialcoximagnesio a un hidrocarburo aromático con agitación para formar una suspensión, que se trata con tetracloruro de titanio a una temperatura en el intervalo de desde -20ºC hasta 100ºC. La reacción se produce a una temperatura en el intervalo de desde 0ºC hasta 130ºC. En este procedimiento, se añade el donador de electrones interno de la presente divulgación para la reacción. Se lava el sólido resultante del mismo con un compuesto de hidrocarburo aromático, se añade a disolvente aromático a una temperatura en el intervalo de desde 0ºC hasta 130ºC, se trata con tetracloruro de titanio, se lava con un disolvente inerte, y después se seca mediante bombeo para obtener un componente catalizador sólido. Las dosificaciones del tetracloruro de titanio y el donador de electrones basándose en mol del compuesto de dialcoximagnesio están en los intervalos de desde 0,5 mol hasta 100 mol y de 0,01 mol a 10 mol, respectivamente.

Método cinco: se halogena un compuesto de dihidrocarbiloximagnesio tal como un compuesto de dialcoximagnesio o diariloximagnesio mediante $TiCl_4$ o una disolución en hidrocarburo aromático del mismo a una temperatura en el intervalo de desde 80ºC hasta 130ºC, procedimiento que se puede repetir una o una pluralidad de veces con adición del donador de electrones interno de la presente divulgación.

Método seis: se prepara un componente catalizador mediante el método tal como se divulga en el documento US4540679. Se prepara un soporte de carbonato de hidrocarbilmagnesio mediante reacción entre un compuesto de alcohol-magnesio y dióxido de carbono, seguida por la reacción entre y en el medio de un compuesto de metal de transición (preferiblemente un compuesto de titanio tetravalente), el soporte de carbonato de hidrocarbilmagnesio, y el donador de electrones interno de la presente divulgación a una determinada razón en un disolvente inerte, en la que la razón molar del compuesto de metal de transición con respecto al elemento de magnesio es al menos de 0,5:1, y la dosificación del donador de electrones interno de la presente divulgación es como mucho 1,0 mol basándose en gramo de átomos de titanio. El disolvente inerte debe someterse a purificación para retirar agua, oxígeno, dióxido de carbono y otras sustancias que pueden envenenar fácilmente el catalizador. Las reacciones anteriores se producen a temperaturas en el intervalo de desde -10ºC hasta 170ºC y duran desde varios minutos hasta varias horas.

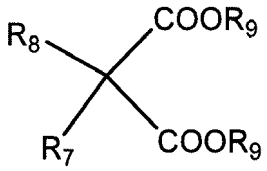
Otros métodos para preparar el componente catalizador sólido (A) incluyen añadir un compuesto de magnesio, un donador de electrones en un diluyente para formar una emulsión, que va a solidificarse para obtener un sólido esférico mediante adición de un compuesto de titanio. El sólido esférico se trata adicionalmente para obtener dicho componente catalizador sólido.

En cualquiera de los métodos de preparación anteriores, el donador de electrones se puede añadir o bien en forma de un compuesto o bien en otras formas, tales como un precursor adecuado del donador de electrones que se puede transformar en el donador de electrones mediante una reacción química conocida tal como una reacción de esterificación.

En la composición de catalizador de la presente divulgación, los compuestos de alquil-aluminio (componente b)) tienen preferiblemente una fórmula general de AlR'_nX_{3-n}, en la que R' se selecciona de un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{20}, X es un halógeno, y $1 \leq n \leq 3$. Los ejemplos específicos de los compuestos de alquil-aluminio incluyen trietilaluminio, tripropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-octilaluminio, triisobutilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, y dicloruro de etilaluminio, preferiblemente trietilaluminio y triisobutilaluminio.

En la composición de catalizador anterior, el compuesto de alquil-aluminio puede usarse a una dosificación convencional en la técnica. Según una realización preferida de la presente divulgación, la razón molar de componente a) con respecto a componente b) basándose en la razón molar de titanio con respecto a aluminio es de 1:(5-1000), preferiblemente de 1:(20-250).

En la composición de catalizador de la presente divulgación, el primer donador de electrones externo C1 es preferiblemente un compuesto de malonato tal como se muestra en la fórmula (I):



Fórmula (I)

en la que R_9 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{20} sustituido o no sustituido, preferiblemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10}, y R_7 y R_8, idénticos o diferentes entre sí, pueden seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, y grupos hidrocarbilo C_1 a C_{20} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos y grupos hidrocarbilo C_1 a C_{10} sustituidos o no sustituidos.

En una realización específica, R_9 se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{10}, grupos alcarilo C_7 a C_{10} y grupos aralquilo C_7 a C_{10} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_2 a C_8, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_8, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10} y grupos alcarilo C_7 a C_{10} sustituidos o no sustituidos; y R_7 y R_8, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, y grupos alquilo C_1 a C_{10}, grupos alquileno C_1 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{10} y grupos aralquilo o alcarilo C_7 a C_{10} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, y grupos alquilo C_1 a C_8, grupos alquileno C_2 a C_8, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{10} y grupos alcarilo C_7 a C_{10} sustituidos o no sustituidos. En una realización específica, R_7 y R_8 no son simultáneamente hidrógeno.

En una realización específica de la presente divulgación, ejemplos específicos del compuesto de malonato pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en malonato de dietilo, malonato de di-n-propilo, malonato de diisopropilo, malonato de di-n-butilo, malonato de diisobutilo, metilmalonato de dietilo, metilmalonato de di-n-propilo,

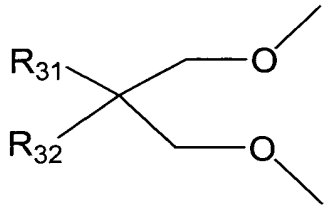
metilmalonato de diisopropilo, metilmalonato de di-n-butilo, metilmalonato de diisobutilo, metilmalonato de di-terc-butilo, etilmalonato de dietilo, etilmalonato de di-n-propilo, etilmalonato de diisopropilo, etilmalonato de di-n-butilo, etilmalonato de diisobutilo, etilmalonato de di-terc-butilo, n-propilmalonato de dietilo, n-propilmalonato de di-n-propilo, n-propilmalonato de diisopropilo, n-propilmalonato de di-n-butilo, n-propilmalonato de diisobutilo, n-propilmalonato de di-terc-butilo, isopropilmalonato de dietilo, isopropilmalonato de di-n-propilo, isopropilmalonato de diisopropilo, isopropilmalonato de di-n-butilo, isopropilmalonato de diisobutilo, isopropilmalonato de di-terc-butilo, fenilmalonato de dietilo, fenilmalonato de di-n-propilo, fenilmalonato de diisopropilo, fenilmalonato de di-n-butilo, fenilmalonato de diisobutilo, fenilmalonato de di-terc-butilo, bencilmalonato de dietilo, bencilmalonato de di-n-propilo, bencilmalonato de diisopropilo, bencilmalonato de di-n-butilo, bencilmalonato de diisobutilo, bencilmalonato de di-terc-butilo, dimetilmalonato de dietilo, dietilmalonato de dietilo, metiletilmalonato de dietilo, metil-n-butilmalonato de dietilo, metilisobutilmalonato de dietilo, metil-n-propilmalonato de dietilo, metilisopropilmalonato de dietilo, di-n-propilmalonato de dietilo, di-n-butilmalonato de dietilo, diisopropilmalonato de dietilo, diisobutil-malonato de dietilo, y dialilmalonato de dietilo.

El donador de electrones externo comprende un segundo donador de electrones C2, seleccionado del grupo que consiste en compuestos de amina, diéter y silano. Cuando se usa un sistema de donador de electrones externo compuesto para la polimerización de olefina, especialmente en la polimerización de propeno, asume un efecto sinérgico evidente y mejora la respuesta frente a hidrógeno del catalizador y la isotacticidad de los polímeros, y expande la distribución de peso molecular de los polímeros, mientras conserva una alta actividad catalítica del catalizador. Además, el donador de electrones externo compuesto proporciona al catalizador una mejor propiedad de capacidad de autoextinción a alta temperatura, que se refiere a la disminución de la actividad catalítica a una temperatura mayor de 100ºC. Con respecto a la evaluación de la actividad a una alta temperatura, puede considerarse la razón de actividad normalizada para comparación. La razón de actividad normalizada puede definirse como A_T/A_{67}, en la que A_T representa la actividad a la temperatura de T y A_{67} representa la actividad a 67ºC. Actualmente, se piensa que sistemas de catalizador cuya A_T/A_{67} es del 35% o menor a 100ºC tienen capacidad de autoextinción.

Los compuestos de amina pueden comprender una estructura de anillo, tal como piperidina, piperidina sustituida en 2,6, y piperidina sustituida en 2,5.

En una realización específica, los compuestos de silano tienen una fórmula general de $R^{41}_{m''}R^{42}_{n''}Si(OR^{43})_{4-m''-n''}$, en la que, R^{41} y R^{42}, idénticos o diferentes entre sí, pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en halógenos, hidrógeno, grupos alquilo C_1 a C_{20}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{20}, grupos arilo C_6 a C_{20}, y grupos alquilo halogenados C_1 a C_{20}; R^{43} se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo C_1 a C_{20}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{20}, grupos arilo C_6 a C_{20}, y grupos alquilo halogenados C_1 a C_{20}; y m" y n" son número enteros en el intervalo de desde 0 hasta 3, respectivamente, y m" + n" < 4. Preferiblemente, los compuestos de silano pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en trimetilmetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, ditertbutildimetoxisilano, terc-butilmetildimetoxisilano, terc-butiletildimetoxisilano, terc-butilpropildimetoxisilano, terc-butilisopropildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, diciclohexildimetoxisilano, ciclohexil-terc-butildimetoxisilano, ciclopentilmetildimetoxisilano, ciclopentiletildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, ciclopentilciclohexildimetoxisilano, bis(2-metil-ciclopentil)dimetoxisilano, difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, feniltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, etiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, propiltrietoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, isopropiltrietoxisilano, butiltrimetoxisilano, butiltrietoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltrietoxisilano, pentiltrimetoxisilano, isopentiltrimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano y tetrabutoxisilano. Los compuestos de silano orgánicos tal como se mencionaron anteriormente pueden usarse de manera separada o en combinaciones de dos o más clases.

En otra realización específica, los compuestos de diéter tienen una fórmula general tal como se muestra en la fórmula (IV):



Fórmula (IV)

en la que R_{31} y R_{32}, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{15}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{15}, grupos arilo C_6 a C_{20}, grupos alcarilo C_7 a C_{20} y grupos aralquilo C_7 a C_{20} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_8, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos

cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{15}, grupos alcarilo C_7 a C_{15} y grupos aralquilo C_7 a C_{15} sustituidos o no sustituidos, estando R_{31} y R_{32} opcionalmente unidos para formar o no un anillo. Los compuestos de diéter como donadores de electrones externos y los donadores de electrones pueden ser o bien iguales o bien diferentes unos con respecto a otros. Ejemplos de compuestos de diéter específicos son tal como se indicaron anteriormente.

En una realización preferida, el segundo donador de electrones externo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ciclohexilmetildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, feniltrietoxisilano, diisopropildimetoxisilano, dipropildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, difenildimetilsilano, tetraalcoxisilano, butiltrimetoxisilano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano y 2-isobutil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano.

En la composición de catalizador de la presente divulgación, la razón molar del primer donador de electrones externo con respecto al segundo donador de electrones externo es de (1-100):(100-1), preferiblemente de (1-50):(50-1), y más preferiblemente de (1-20):(20-1).

En la composición de catalizador anterior, puede usarse una dosificación convencional del donador de electrones externo. Según una realización preferida de la presente divulgación, la razón molar de componente a) con respecto a componente c) basándose en la razón molar de titanio con respecto al donador de electrones externo es de 1:(0,1-100), preferiblemente de 1:(1-50).

Según otro aspecto de la presente divulgación, proporciona un sistema de catalizador de prepolimerización para la polimerización de olefina, que comprende un prepolímero obtenido mediante prepolimerización de una olefina en presencia de la composición de catalizador según el primer aspecto de la presente divulgación, en el que el múltiplo de prepolimerización es de 0,1 a 1000 g de polímero de olefina por g de componente catalizador sólido a).

En la presente divulgación, el “catalizador de prepolimerización” se refiere a un catalizador que se ha sometido a polimerización a una baja conversión. Según la presente divulgación, una α-olefina igual que la usada en la polimerización puede usarse para prepolimerización, en la que la α-olefina se selecciona preferiblemente como propeno. Específicamente, para la prepolimerización se prefiere particularmente propeno o una mezcla de propeno y una o más α-olefinas que representan como mucho el 20% en moles de la mezcla. Preferiblemente, la conversión del componente catalizador sólido en la prepolimerización es de aproximadamente 0,2 g a 500 g de polímeros por g de componente catalizador sólido a).

La prepolimerización se puede llevar a cabo en la fase gaseosa o líquida a una temperatura en el intervalo de desde -20ºC hasta 80ºC, preferiblemente desde 0ºC hasta 50ºC. La prepolimerización puede llevarse a cabo en línea como parte de un procedimiento de polimerización continuo o puede llevarse a cabo independientemente en operaciones intermitentes. Con el fin de preparar de 0,5 a 20 gramos de polímeros por gramo de la composición de catalizador, se prefieren particularmente prepolimerización intermitente del catalizador de la presente divulgación y propeno, en las que la presión de polimerización puede estar en el intervalo de desde 0,01 MPa hasta 10 MPa.

Según otro aspecto de la presente divulgación, proporciona un método de polimerización de olefina, en el que la olefina se polimeriza en presencia de la composición de catalizador o el sistema de catalizador de prepolimerización tal como se describió anteriormente.

La composición de catalizador de la presente divulgación puede añadirse directamente a un reactor para polimerización, o puede usarse para producir el sistema de catalizador de prepolimerización mediante prepolimerización con la olefina antes de añadirse al reactor.

La polimerización de olefina de la presente divulgación puede llevarse a cabo por un método conocido comúnmente en la fase líquida o gaseosa, o en una fase de combinación de líquido-gas. Puede emplearse una técnica convencional tal como un procedimiento en suspensión y un lecho fluidizado en fase gaseosa. Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de desde 0ºC hasta 150ºC, más preferiblemente desde 60ºC hasta 90ºC.

Las olefinas de la presente divulgación tienen una fórmula general de CH_2=CHR, en la que R puede ser hidrógeno o un grupo arilo o hidrocarbilo C_1 a C_{12}, tal como propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, y 1-hexeno, preferiblemente propeno. Por ejemplo, pueden adoptarse homopolimerización de propeno o la copolimerización entre propeno y otras olefinas.

Según la presente divulgación, el uso de una composición de catalizador que comprende un donador de electrones externo que contiene un compuesto de malonato en la polimerización de olefina, especialmente polimerización de propeno, puede mejorar de manera evidente la actividad catalítica y respuesta frente a hidrógeno del catalizador, y expandir la distribución de peso molecular de los polímeros, lo cual es beneficioso para el desarrollo de diferentes polímeros.

Además, cuando se usa un donador de electrones externo formulado por un compuesto de malonato y un donador de electrones externo existente para la polimerización de olefina, especialmente de propeno, presenta un efecto sinérgico evidente, no sólo manteniendo la alta actividad catalítica del catalizador, sino que también aumentando la estereospecificidad de los polímeros y expandiendo la distribución de peso molecular de los polímeros. Por lo tanto, el donador de electrones compuesto facilita el procesamiento de polímeros y es adecuado para el desarrollo de resinas de diferentes calidades.

Descripción detallada de las realizaciones

Con el fin de hacer que la presente divulgación pueda entenderse mejor, a continuación se hará referencia a ejemplos para la explicación de la presente divulgación. Estos ejemplos se usan meramente para explicar el alcance de la presente divulgación. Métodos experimentales específicos no indicados en los siguientes ejemplos se llevan a cabo habitualmente según los métodos experimentales convencionales respectivos.

Métodos de prueba:

1. Los índices de fusión (MI) de los polímeros se someten a prueba según la norma de prueba GB/T 3682-2000.

2. Las distribuciones de peso molecular (MWD) (MWD=Mw/Mn) de los polímeros se someten a prueba mediante el método de cromatografía por permeación en gel con PL-GPC220 en triclorobenceno como disolvente a 150ºC (muestra patrón: poliestireno; velocidad de flujo: 1,0 ml/min; columna: 3 x Plgel 10 um M1 x ED-B 300 x 7,5 nm).

3. Los índices isotácticos de los polímeros se someten a prueba mediante el método de extracción con heptano (se llevan a cabo 6 horas de extracción con heptano en un estado en ebullición), en el que se disponen 2 g de una muestra de polímero seca en un extractor durante 6 horas de extracción con heptano en un estado en ebullición, y se seca el residuo hasta obtener un peso constante para obtener polímeros. El peso (g) de los polímeros resultantes se divide entre 2 para obtener el índice isotáctico del mismo.

Ejemplos 1 a 8 y ejemplos comparativos 1 a 2

Preparación de componente catalizador sólido a)

En un reactor en el que el aire se desplazó suficientemente por nitrógeno de alta pureza, se añadieron sucesivamente 6,0 g de cloruro de magnesio, 119 ml de tolueno, 5 ml de epiclorhidrina y 15,6 ml de fosfato de tributilo (TBP). Se calentó la mezcla resultante hasta 50ºC con agitación y se mantuvo a esta temperatura durante 2,5 horas, periodo durante el cual el sólido añadido se disolvió adecuadamente. Se añadieron 1,7 g de anhídrido ftálico y se mantuvo durante 1 hora. Se enfrió la disolución resultante hasta por debajo de -25ºC, seguido por la adición de 70 ml de $TiCl_4$ en el plazo de una hora. Se aumentó gradualmente la temperatura hasta 80ºC, durante lo cual precipitó un sólido. Se añadieron 6 mmol del donador de electrones interno tal como se muestra en la tabla 1 y se mantuvo la temperatura durante una hora. Después de la filtración, se añadieron 80 ml de tolueno para dos veces de lavado para obtener un precipitado sólido

Posteriormente, se añadieron 60 ml de tolueno y 40 ml de $TiCl_4$ y se aumentó la temperatura hasta 100ºC durante 2 horas de tratamiento. Se retiró el filtrado, lo cual precedió a la adición adicional de 60 ml de tolueno y 40 ml de $TiCl_4$. Se aumentó la temperatura hasta 100ºC durante 2 horas de tratamiento y se retiró el filtrado. Se añadieron 60 ml de tolueno para tres veces de lavado en un estado en ebullición. Después de eso, se añadieron 60 ml de hexano para dos veces de lavado en un estado en ebullición, seguido por la adición de 60 ml de hexano para dos veces de lavado a temperatura ambiente. De este modo, se obtuvo componente catalizador sólido a).

Experimento de polimerización de propeno

Se usó componente catalizador sólido a) para la polimerización de propeno en los siguientes procedimientos. En un reactor de acero inoxidable de 5 l, después de desplazarse aire suficientemente por propeno gaseoso, se añadieron 2,5 mmol de $AlEt_3$ y 0,1 mmol del donador de electrones externo tal como se muestra en la tabla 1, seguido por la adición de 8 mg a 10 mg de componente catalizador sólido a), 1,2 Nl de hidrógeno y 2,3 l de propeno líquido. Se calentó la mezcla resultante hasta 70ºC y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Después, se redujo la temperatura y se liberó la presión para obtener el material en polvo de PP usado en los ejemplos 1 a 8 y los ejemplos comparativos 1 a 2. Los datos se muestran en la tabla 1.

En la polimerización de propeno, cuando se añadieron 7,2 Nl en vez de 1,2 Nl de hidrógeno, los datos de la polimerización se leerán en la tabla 2.

Tabla 1. Resultado de la polimerización de propeno

Ejemplo	Donador de electrones interno	Donador de electrones externo	Actividad de polimerización (kg	% de índice isotáctico

			de PP/g de cat)	
Ejemplo 1	Dibenzonato de 2,4-pentanodiol	1C	56,0	98,3
Ejemplo 2	Dibenzonato de 3-metil-2,4-pentanodiol	2C	58,4	98,5
Ejemplo 3	Di-p-metilbenzoato de 3,5-heptanodiol	3C	56,8	98,4
Ejemplo 4	Di-p-terc-butilbenzoato de 2,4-pentanodiol	4C	62,3	98,7
Ejemplo 5	Dibenzoato de 3,5-heptanodiol	5C	52,0	96,0
Ejemplo 6	Dibenzoato de 3,5-heptanodiol	6C	53,1	97,9
Ejemplo comparativo 1	Dibenzoato de 3,5-heptanodiol	CHMMS	50,6	98,0
Ejemplo 7	Succinato de 2,3-diisopropilo	5C	39,5	95,0
Ejemplo 8	Succinato de 2,3-diisopropilo	6C	40,7	98,3
Ejemplo comparativo 2	Succinato de 2,3-diisopropilo	CHMMS	39,8	98,1

Los ejemplos 5 y 7 ejemplos de referencia.

En la tabla 1:

1C se refiere a malonato de dietilo y ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMMS) en una razón molar de 1:5;

2C se refiere a bencilmalonato de dietilo y ciclohexilmetildimetoxisilano en una razón molar de 3:2;

3C se refiere a dietilmalonato de dietilo y diciclopentildimetoxisilano (DCPDMS) en una razón molar de 20:3;

4C se refiere a metilmalonato de dietilo y diciclopentildimetoxisilano en una razón molar de 4:1;

5C se refiere a malonato de dietilo; y

6C se refiere a malonato de dietilo y ciclohexilmetildimetoxisilano en una razón molar de 1:8.

Tabla 2

Catalizador	Índice de fusión/(g/10 min)	
	1,2 Nl de hidrógeno	7,2 Nl de hidrógeno
Ejemplo 1	1,9	28,6
Ejemplo 2	2,7	32,9
Ejemplo 5	3,0	47,7
Ejemplo 6	2,9	47,0
Ejemplo comparativo 1	1,6	28,0
Ejemplo 7	1,8	35,6
Ejemplo 8	1,6	35,0
Ejemplo comparativo 2	1,0	19,0

Las tablas 1 y 2 indican que en comparación con la técnica anterior (por ejemplo, los ejemplos comparativos 1 y 2), la composición de catalizador de la presente divulgación que contiene un compuesto de malonato (tal como se muestra en la fórmula I) en el donador de electrones externo puede mejorar significativamente los índices de fusión de los polímeros cuando se usa en la polimerización de olefina (por ejemplo, los ejemplos 1 a 8), especialmente la polimerización de propeno en presencia de una alta concentración de hidrógeno. Esto significa que la respuesta frente a hidrógeno de la composición de catalizador se mejora significativamente. Particularmente, en comparación con la técnica anterior, cuando se usa un sistema compuesto formulado por un compuesto de malonato (tal como se muestra en la fórmula I) y otros donadores de electrones externos, los polímeros obtenidos mantendrán alta isotacticidad y la composición de catalizador una alta actividad catalítica, mientras se mejoran los índices de fusión de los polímeros (es decir, se mejora la respuesta frente a hidrógeno de la composición de catalizador).

Ejemplos 9 a 13 y ejemplo comparativo 3

Preparación de componente catalizador sólido a)

Bajo protección de nitrógeno, se añadieron 4,8 g de cloruro de magnesio anhidro, 19,5 g de isooctanol y 19,5 g de decano como disolvente a un reactor de 500 ml dispuesto con un agitador. Se calentó la mezcla resultante hasta 130ºC, seguido por 1,5 horas de reacción hasta que el cloruro de magnesio se disolvió completamente. Se añadieron 1,1 g de anhídrido ftálico y se mantuvo adicionalmente la temperatura de 130ºC durante 1 hora de reacción para obtener un alcoholato, que se enfrió hasta temperatura ambiente.

Bajo la protección de nitrógeno, se añadió gota a gota el alcoholato anterior a 120 ml de una disolución de $TiCl_4$ previamente enfriada hasta -22ºC. Se aumentó lentamente la temperatura hasta 100ºC, lo cual precedió a la adición de 10 mmol del compuesto de ftalato tal como se muestra en la fórmula (III) en la tabla 3. Después se aumentó la temperatura hasta 110ºC y se mantuvo durante 2 horas. Después de filtración en caliente, se añadieron 120 ml de $TiCl_4$ y se calentó hasta 110ºC durante una hora de reacción. Se llevó a cabo la filtración, y las partículas sólidas obtenidas se lavaron con hexano anhidro cuatro veces. Se obtuvo componente catalizador sólido a) después de secarse.

Experimento de polimerización de propeno

Se usó el componente catalizador sólido a) obtenido anteriormente para la polimerización de propeno en los siguientes procedimientos. En un reactor de acero inoxidable de 5 l, después de desplazarse aire suficientemente por propeno gaseoso, se añadieron 2,5 mmol de $AlEt_3$ y 0,1 mmol del donador de electrones externo tal como se muestra en la tabla 3, seguido por la adición de 8 mg a 10 mg de componente catalizador sólido a), 1,2 Nl de hidrógeno, y 2,3 l de propeno líquido. Se calentó la mezcla resultante hasta 70ºC y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Después, se redujo la temperatura y se liberó la presión para obtener el material en polvo de PP usado en los ejemplos 9 a 13 y el ejemplo comparativo 3. Los datos se muestran en la tabla 3.

En la polimerización de propeno, cuando se añadieron 7,2 Nl en vez de 1,2 Nl de hidrógeno, los datos de la polimerización se leerán en la tabla 4.

Tabla 3. Resultado de la polimerización de propeno

Ejemplo	Donador de electrones interno (III)	Donador de electrones externo	Actividad de polimerización (kg de PP/g de cat)	% de índice isotáctico	WMD
Ejemplo 9	Ftalato de di-n-butilo	7C	41,9	98,2	6,9
Ejemplo 10	Ftalato de diisooctilo	8C	42,7	98,4	7,1
Ejemplo 11	Ftalato de diisobutilo	9C	39,4	98,5	7,0
Ejemplo 12	Ftalato de diisobutilo	10C	43,6	94,9	7,2
Ejemplo 13	Ftalato de diisobutilo	11C	43,2	98,6	6,9
Ejemplo comparativo 3	Ftalato de diisobutilo	DCPDMS	41,3	98,5	4,5

El ejemplo 12 es un ejemplo de referencia.

En la tabla 3:

7C se refiere a diciclopentildimetoxisilano y metilmalonato de dietilo en una razón molar de 1:5;

8C se refiere a ciclohexilmetildimetoxisilano y malonato de dietilo en una razón molar de 1:2;

9C se refiere a 9,9-bis(metoximetil)fluoreno y dipropilmalonato de dietilo en una razón molar de 6:1;

10C se refiere a di-n-butilmalonato de dietilo; y

11C se refiere a diciclopentildimetoxisilano y di-n-butilmalonato de dietilo en una razón molar de 4:1.

La tabla 3 muestra, en comparación con el ejemplo comparativo, que la composición de catalizador de la presente divulgación que contiene un compuesto de malonato tal como se muestra en la fórmula (I) como donador de electrones externo puede hacer que la distribución de peso molecular de polímeros obtenidos sea más amplia mientras mantiene una alta actividad de polimerización, lo cual es bastante beneficioso para el desarrollo de resinas de diferentes calidades.

Tabla 4

Catalizador	Índice de fusión/(g/10 min)	
	1,2 Nl de hidrógeno	7,2 Nl de hidrógeno
Ejemplo 10	6,6	38,9
Ejemplo 12	6,3	40,6
Ejemplo 13	7,0	40,7
Ejemplo comparativo 3	4,0	23,2

La tabla 4 enseña que, en comparación con el ejemplo comparativo, la composición de catalizador que contiene un compuesto de malonato tal como se muestra en la fórmula (I) en el donador de electrones externo puede mejorar los índices de fusión de los polímeros obtenidos y aumentar significativamente la respuesta frente a hidrógeno de la composición de catalizador.

Ejemplos 14 a 18 y ejemplo comparativo 4

Preparación de componente catalizador sólido a)

En un primer reactor de 250 ml dispuesto con un condensador de reflujo, un agitador mecánico, y un termómetro, después de desplazarse el aire suficientemente por nitrógeno, se añadieron 36,5 ml de etanol anhidro y 21,3 g de cloruro de magnesio anhidro. Se calentó la mezcla resultante con agitación hasta que el cloruro de magnesio anhidro se disolvió completamente, lo cual precedió a la adición de 75 ml de aceite blanco y 75 ml de aceite de silicona. Se mantuvo la temperatura durante cierto tiempo a 120ºC. En un segundo reactor de 500 ml dispuesto con una mezcladora de alta velocidad, se añadieron previamente 112,5 ml de aceite blanco y el mismo volumen de aceite de silicona y se calentaron previamente hasta 120ºC. Se empujó rápidamente la mezcla en el primer reactor al segundo reactor. Se mantuvo la mezcla resultante a 120ºC y se agitó durante 3 min a una velocidad de 3.500 rmp, y después de transfirió completamente a un tercer reactor al que se le añadieron previamente 1.600 ml de hexano y se enfrió previamente hasta -25ºC con agitación. La temperatura final no debe superar 0ºC. Se llevaron a cabo de manera sucesiva filtración por succión, lavado con hexano y secado a vacío para obtener 41 g de partículas esféricas, es decir, un alcoholato de cloruro de magnesio. Se tamizaron las partículas y se cogió un soporte de 100 de malla a 400 de malla para analizarse y someterse a prueba. Se demostró que el soporte estaba compuesto por $MgCl_2 \cdot 2{,}38C_2H_5OH$.

Se tomaron 7 g del soporte esférico anterior, es decir, $MgCl_2 \cdot 2{,}38C_2H_5OH$ y se añadieron lentamente a un reactor que contenía 150 ml de $TiCl_4$ enfriado previamente hasta -20ºC. Se aumentó gradualmente la temperatura hasta 40ºC, seguido por la adición de 5 mmol de un compuesto de diéter tal como se muestra en la fórmula (IV). Continuó aumentándose la temperatura hasta 130ºC y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas, lo cual precedió a la filtración por succión. Se añadieron adicionalmente 120 ml de $TiCl_4$. Después, se aumentó lentamente la temperatura hasta 130ºC y se mantuvo durante 2 horas. Se usaron 60 ml de hexano para una pluralidad de veces de lavado hasta que no hubo nada de cloruro en el filtrado. Se secó la torta de filtración a vacío para obtener el componente catalizador sólido.

Experimento de polimerización de propeno

Se usó el componente catalizador sólido a) obtenido anteriormente para la polimerización de propeno en los siguientes procedimientos. En un reactor de acero inoxidable de 5 l, después de desplazarse el aire suficientemente por propeno gaseoso, se añadieron 2,5 mmol de $AlEt_3$ y 0,1 mmol del donador de electrones externo tal como se muestra en la tabla 5, seguido por la adición de 8 mg a 10 mg de componente catalizador sólido a), 1,2 Nl de hidrógeno, y 2,3 l de propeno líquido. Se calentó la mezcla resultante hasta 70ºC y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Después, se redujo la temperatura y se liberó la presión para obtener el material en polvo de PP usado en los ejemplos 14 a 18 y el ejemplo comparativo 4. Los datos se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Resultado de polimerización de propeno

Ejemplo	Donador de electrones interno	Donador de electrones externo compuesto	Actividad de polimerización (kg de PP/g de cat)	% de índice isotáctico	WMD
Ejemplo 14	2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano	12C	50,1	98,5	6,8
Ejemplo 15	9,9-bis(metoximetil) fluoreno	13C	60,8	98,8	7,6
Ejemplo 16	2-isopropil-2-	14C	50,8	98,2	7,3

	isopentil-1,3-dimetoxipropano				
Ejemplo 17	2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano	15C	51,1	96,9	7,4
Ejemplo 18	2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano	16C	51,8	98,5	7,3
Ejemplo comparativo 4	2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano	CHMMS	50,7	98,5	5,0

El ejemplo 17 es un ejemplo de referencia.

En la tabla 5:

12C se refiere a ciclohexilmetildimetoxisilano y malonato de dietilo en una razón molar de 1:8;

13C se refiere a 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano y malonato de dietilo en una razón molar de 3:1;

14C se refiere a diciclopentildimetoxisilano y metilmalonato de dietilo en una razón molar de 1:2;

15C se refiere a malonato de diisopropilo; y

16C se refiere a diciclopentildimetoxisilano y malonato de diisopropilo en una razón molar de 20:1.

A partir de la tabla 5 puede observarse que, en comparación con el ejemplo comparativo, la composición de catalizador de la presente divulgación que contiene un compuesto de malonato tal como se muestra en la fórmula (I) en el donador de electrones externo puede hacer que la distribución de peso molecular de los polímeros sea más amplia mientras mantiene una alta actividad del catalizador y una alta isotacticidad de los polímeros.

Autoextinción a alta temperatura

Ejemplos 26 a 28

Preparación de componente catalizador sólido a)

En un reactor en el que el aire se desplazó suficientemente con nitrógeno de alta pureza, se añadieron sucesivamente 6,0 g de cloruro de magnesio, 119 ml de tolueno, 5 ml de epiclorhidrina y 15,6 ml de fosfato de tributilo (TBP). Se calentó la mezcla resultante hasta 50ºC con agitación y se mantuvo a esta temperatura durante 2,5 horas hasta que el sólido se disolvió de manera adecuada. Se añadieron 1,7 g de anhídrido ftálico y se mantuvo el sistema durante una hora. Se enfrió la disolución resultante hasta por debajo de -25ºC, y se añadieron gota a gota 70 ml de $TiCl_4$ en el plazo de una hora. Después se aumentó gradualmente la temperatura hasta 80ºC, durante lo cual precipitó gradualmente un sólido. Se añadieron 6 mmol del donador de electrones interno tal como se muestra en la tabla 6, y se mantuvo la temperatura durante una hora. Después de la filtración, se añadieron 80 ml de tolueno para dos veces de lavado para obtener un precipitado sólido.

Se añadieron 60 ml de tolueno y 40 ml de $TiCl_4$. Se calentó la mezcla resultante hasta 100ºC y se trató durante dos horas. Después de retirar el filtrado, se añadieron adicionalmente 60 ml de tolueno y 40 ml de $TiCl_4$. Se calentó de nuevo la mezcla resultante hasta 100ºC y se trató durante dos horas. Se retiró el filtrado, y se añadieron 60 ml de tolueno para tres veces de lavado en un estado en ebullición, lo cual precedió a la adición de 60 ml de hexano para dos veces de lavado en un estado en ebullición. Después de eso, se añadieron 60 ml de hexano para dos veces de lavado a temperatura ambiente para obtener el componente catalizador sólido.

Experimento de polimerización de propeno

En un matraz de 3 bocas de 500 ml seco, después de desplazarse el aire suficientemente por nitrógeno y propeno gaseoso respectivamente, se añadieron 200 ml de decano y se calentó hasta la temperatura tal como se requiere en la tabla 6. Se añadieron una determinada cantidad de $AlEt_3$ y el donador de electrones externo tal como se muestra en la tabla 6 a una presión micropositiva del propeno, para garantizar que Al/Si = 20 (mol), y Al/Ti = 100 (mol). Se añadió componente catalizador a) tal como se preparó anteriormente a esta temperatura para dos horas de reacción, hasta que la reacción se terminó con etanol. Después se lavaron los polímeros con etanol y se secaron a vacío. Los datos se muestran en la tabla 6, en la que DEM, DIPM y DEM-2Bu se refieren a malonato de dietilo, malonato de diisopropilo y di-n-butilmalonato de dietilo, respectivamente.

Tabla 6

Ejemplo	Donador de electrones interno	Donador de electrones externo (razón molar)	AC^*_{100}	AC_{67}	AC^*_{100}/AC_{67}
Ejemplo 26	Dibenzoato de 3,5-heptanodiol	DEM	120,7	607,4	0,20
		DEM/CHMMS = 0,5	153,2	600,0	0,25
		CHMMS	187,4	589,0	0,32
Ejemplo 27	Ftalato de diisobutilo	DIPM	64,3	350,6	0,18
		DIPM/CHMMS = 1,5	79,1	342,1	0,23
		CHMMS	101,1	336,4	0,30
Ejemplo 28	9,9-bis(metoximetil)fluoreno	DEM-2Bu	135,1	725,6	0,19
		DEM-2Bu/DCPDMS = 1	174,1	736,4	0,24
		DCPDMS	232,4	749,7	0,31

Nota: AC^*_{100} se refiere a la normalización a 100ºC. Esto es, actividad real a 100ºC x 1,93 (diferencia de solubilidad de propeno) = normalización a 100ºC.

En los ejemplos 26-28, las series primera y tercera son series de referencia.

La tabla 6 indica que cuando la composición de catalizador de la presente divulgación que contiene un compuesto de malonato tal como se muestra en la fórmula (I) en el donador de electrones externo se usa en la polimerización de olefina a una alta temperatura (por ejemplo 100ºC), en particular polimerización de propeno, presenta actividad más baja, es decir, una mejor autoextinción a alta temperatura, que cuando se usó simplemente silano, de modo que puede evitarse la aparición de implosión en la polimerización a alta temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Composición de catalizador para la polimerización de olefina, que comprende los siguientes componentes:

a) un componente catalizador sólido que contiene magnesio, titanio, halógenos y al menos un donador de electrones interno que tiene un par solitario de electrones;

b) un compuesto de alquil-aluminio; y

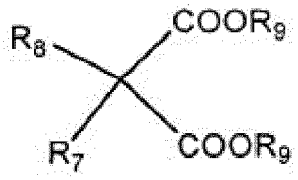
c) un donador de electrones externo que contiene un primer donador de electrones externo C1 y un segundo donador de electrones externo C2,

en la que el primer donador de electrones externo es un compuesto de malonato y;

el segundo donador de electrones externo C2 se selecciona del grupo que consiste en compuestos de amina, diéter y silano, y

la razón molar del primer donador de electrones externo con respecto al segundo donador de electrones externo es de (1-100):(100-1), preferiblemente de (1-50):(50-1), y más preferiblemente de (1-20):(20-1).

2. Composición de catalizador según la reivindicación 1, en la que el compuesto de malonato tiene una fórmula general tal como se muestra en la fórmula (I):



Fórmula (I)

en la que R_9 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{20} sustituido o no sustituido, preferiblemente un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10}, y R_7 y R_8, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos y grupos hidrocarbilo C_1 a C_{20} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos y grupos hidrocarbilo C_1 a C_{10} sustituidos o no sustituidos.

3. Composición de catalizador según la reivindicación 2, en la que R_9 se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{10}, grupos alcarilo C_7 a C_{10} y grupos aralquilo C_7 a C_{10} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_2 a C_8, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_8, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10} y grupos alcarilo C_7 a C_{10} sustituidos o no sustituidos; y

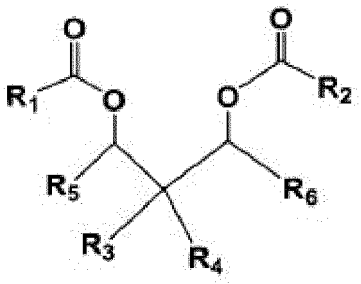
en la que, R_7 y R_8, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos y grupos alquilo C_1 a C_{10}, grupos alquileno C_1 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{10} y grupos aralquilo o alcarilo C_7 a C_{10} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos y grupos alquilo C_1 a C_8, grupos alquileno C_2 a C_8, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{10} y grupos alcarilo C_7 a C_{10} sustituidos o no sustituidos.

4. Composición de catalizador según la reivindicación 3, en la que el compuesto de malonato es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en malonato de dietilo, malonato de di-n-propilo, malonato de diisopropilo, malonato de di-n-butilo, malonato de diisobutilo, metilmalonato de dietilo, metilmalonato de di-n-propilo, metilmalonato de diisopropilo, metilmalonato de di-n-butilo, metilmalonato de diisobutilo, metilmalonato de di-terc-butilo, etilmalonato de dietilo, etilmalonato de di-n-propilo, etilmalonato de diisopropilo, etilmalonato de di-n-butilo, etilmalonato de diisobutilo, etilmalonato de di-terc-butilo, n-propilmalonato de dietilo, n-propilmalonato de di-n-propilo, n-propilmalonato de diisopropilo, n-propilmalonato de di-n-butilo, n-propilmalonato de diisobutilo, n-propilmalonato de di-terc-butilo, isopropilmalonato de dietilo, isopropilmalonato de di-n-propilo, isopropilmalonato de diisopropilo, isopropilmalonato de di-n-butilo, isopropilmalonato de diisobutilo, isopropilmalonato de di-terc-butilo, fenilmalonato de dietilo, fenilmalonato de di-n-propilo, fenilmalonato de diisopropilo, fenilmalonato de di-n-butilo, fenilmalonato de diisobutilo, fenilmalonato de di-terc-butilo, bencilmalonato de dietilo, bencilmalonato de di-n-propilo, bencilmalonato de diisopropilo, bencilmalonato de di-n-butilo, bencilmalonato de diisobutilo, bencilmalonato de di-terc-butilo, dimetilmalonato de dietilo, dietilmalonato de dietilo, metiletilmalonato de dietilo, metil-n-butilmalonato de dietilo, metilisobutilmalonato de dietilo, metil-n-propilmalonato de dietilo, metilisopropilmalonato de dietilo, di-n-propilmalonato de dietilo, di-n-butilmalonato de dietilo,

diisopropilmalonato de dietilo, diisobutil-malonato de dietilo y dialilmalonato de dietilo.

5. Composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el donador de electrones interno en el componente catalizador sólido a) se selecciona del grupo de compuestos que contienen el átomo de O, N, P o S, preferiblemente el grupo de compuestos que contienen el átomo de O, más preferiblemente del grupo que consiste en compuestos de cetona, éter, éster, fenol éter y éster fenólico, lo más preferiblemente el grupo que consiste en compuestos de éster de diol, compuestos de succinato, compuestos de ftalato y compuestos de diéter.

6. Composición de catalizador según la reivindicación 5, en la que los compuestos de éster de diol tienen una fórmula general tal como se muestra en la fórmula (II):



Fórmula (II)

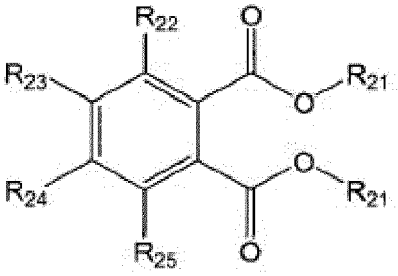
en la que, R_1 y R_2, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo C_1 a C_{20}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{20}, grupos arilo C_6 a C_{20}, grupos alcarilo C_7 a C_{20} y grupos aralquilo C_7 a C_{20} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en grupos fenilo halogenados, fenilo, y alquilo C_1 a C_5, grupos (alquil C_1 a C_5)-fenilo y grupos fenil-etilo, bencilo, indenilo y (alquil C_1 a C_5)-fenilo halogenados;

en la que, R_3 y R_4, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, y grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{10} y grupos aralquilo o alcarilo C_7 a C_{10} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, cloro y bromo, estando R_3 y R_4 opcionalmente unidos para formar o no un anillo ; y

en la que, R_5 y R_6, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en halógenos, y grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{10} y grupos aralquilo o alcarilo C_7 a C_{10} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, y metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo e isobutilo halogenados, y

los compuestos de éster de diol son de manera adicionalmente preferible al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dibenzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-metil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-m-metilbenzoato de 2,4-pentanodiol, di-o-metil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-etil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-n-propil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-iso-propil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-iso-butil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-n-butil-benzoato de 2,4-pentanodiol, di-p-terc-butil-benzoato de 2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-propil-2,4-pentanodiol, di-p-metil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, di-p-etil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, di-p-n-propil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, di-p-isopropil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, di-p-iso-butil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, di-p-n-butil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, di-p-terc-butil-benzoato de 3-etil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-n-butil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3,3-di-metil-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-cloro-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3-bromo-2,4-pentanodiol, dibenzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-metil-benzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-etil-benzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-n-propil-benzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-iso-propil-benzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-iso-butil-benzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-n-butil-benzoato de 3,5-heptanodiol, di-p-terc-butil-benzoato de 3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-metil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, di-p-metil-benzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, di-p-etil-benzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, di-p-propilbenzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, di-p-butil-benzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, di-p-terc-butil-benzoato de 4-etil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-n-propil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-n-butil-3,5-heptanodiol, dibenzoato de 4-cloro-3,5-heptanodiol y dibenzoato de 4-bromo-3,5-heptanodiol.

7. Composición de catalizador según la reivindicación 5, en la que los compuestos de ftalato tienen una fórmula general tal como se muestra en la fórmula (III):



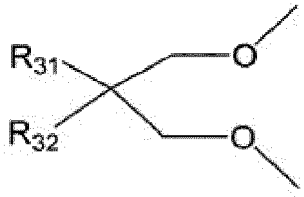
Fórmula (III)

en la que R_{21} se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{15}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{15}, grupos arilo C_6 a C_{20}, grupos alcarilo C_7 a C_{20} y grupos aralquilo C_7 a C_{20}, preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_2 a C_8, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_5 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{15}, grupos alcarilo C_7 a C_{15} y grupos aralquilo C_7 a C_{15}, y más preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_8, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{10}, grupos alcarilo C_7 a C_{10} y grupos aralquilo C_7 a C_{10}; y

en la que de R_{22} a R_{25}, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, y grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{15}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{15}, grupos arilo C_6 a C_{20}, grupos alcarilo C_7 a C_{20} y grupos aralquilo C_7 a C_{20} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_6, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_5 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{20}, grupos alcarilo C_7 a C_{20} y grupos aralquilo C_7 a C_{20} sustituidos o no sustituidos, y más preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógenos, y grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_6 y grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_8 sustituidos o no sustituidos, y

en la que los compuestos de ftalato son lo más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-pentilo, ftalato de diisopentilo, ftalato de di-n-hexilo, ftalato de diisohexilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de dibencilo, tetrametilftalato de dimetilo, tetrametilftalato de dietilo, tetrametilftalato de di-n-propilo, tetrametilftalato de diisopropilo, tetrametilftalato de di-n-butilo, tetrametilftalato de diisobutilo, tetrametilftalato de di-n-pentilo, tetrametilftalato de diisopentilo, tetrametilftalato de di-n-hexilo, tetrametilftalato de diisohexilo, tetrametilftalato de di-n-octilo, tetrametilftalato de diisooctilo, tetrametilftalato de dibencilo, tetrabromoftalato de dimetilo, tetrabromoftalato de dietilo, tetrabromoftalato de di-n-propilo, tetrabromoftalato de diisopropilo, tetrabromoftalato de di-n-butilo, tetrabromoftalato de diisobutilo, tetrabromoftalato de di-n-pentilo, tetrabromoftalato de diisopentilo, tetrabromoftalato de di-n-hexilo, tetrabromoftalato de diisohexilo, tetrabromoftalato de di-n-octilo, tetrabromoftalato de diisooctilo y tetrabromoftalato de dibencilo.

8. Composición de catalizador según la reivindicación 5, en la que los compuestos de diéter tienen una fórmula general tal como se muestra en la fórmula (IV):



Fórmula (IV)

en la que R_{31} y R_{32}, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{15}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{15}, grupos arilo C_6 a C_{20}, grupos alcarilo C_7 a C_{20} y grupos aralquilo C_7 a C_{20} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_8, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{15}, grupos alcarilo C_7 a C_{15} y grupos aralquilo C_7 a C_{15} sustituidos o no sustituidos, estando R_{31} y R_{32} opcionalmente unidos para formar o no un anillo, y

en la que los compuestos de diéter son de manera adicionalmente preferible al menos uno seleccionado del grupo que consiste en

2,2-dimetil-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,

2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano,

2,2-dipentil-1,3-dimetoxipropano,

2,2-di-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-butil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-pentil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-propil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-butil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-pentil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-propil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,

2-propil-2-butil-1,3-dimetoxipropano,

2-propil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,

2-propil-2-pentil-1,3-dimetoxipropano,

2-propil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,

2-isopropil-2-pentil-1,3-dimetoxipropano,

2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-butil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,

2-butil-2-pentil-1,3-dimetoxipropano,

2-butil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-pentil-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,

2-isopentil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-metilbutil)-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilbutil)-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilhexil)-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-isopentil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-metilbutil)-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilbutil)-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilhexil)-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-propil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-isopropil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-(2-etilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isopentil-2-(2-etilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-metilbutil)-2-(2-etilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilhexil)-2-(2-etilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-(2-etilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-etil-2-(2-etilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-(2-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isopentil-2-(2-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilbutil)-2-(2-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-(2-etilhexil)-2-(2-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-(2-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isobutil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isopentil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano,

2,2-bis(2-metilbutil)-1,3-dimetoxipropano,

2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,

2,2-bis(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, y

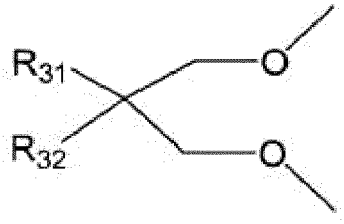
9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

9. Composición de catalizador según la reivindicación 1, en la que los compuestos de silano tienen una fórmula general de $R^{41}_{m''}R^{42}_{n''}Si(OR^{43})_{4-m''-n''}$, en la que, R^{41} y R^{42}, idénticos o diferentes entre sí, pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en halógenos, hidrógeno, grupos alquilo C_1 a C_{20}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{20}, grupos arilo C_6 a C_{20}, y grupos alquilo hidrogenados C_1 a C_{20},

en la que, R^{43} se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo C_1 a C_{20}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{20}, grupos arilo C_6 a C_{20}, y grupos alquilo halogenados C_1 a C_{20}, y

en la que m" y n" son número enteros en el intervalo de desde 0 hasta 3, respectivamente, y m" + n" < 4.

10. Composición de catalizador según la reivindicación 1, en la que los compuestos de diéter tienen una fórmula general tal como se muestra en la fórmula (IV):



Fórmula (IV)

en la que R_{31} y R_{32}, idénticos o diferentes entre sí, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_{10}, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{15}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{15}, grupos arilo C_6 a C_{20}, grupos alcarilo C_7 a C_{20} y grupos aralquilo C_7 a C_{20} sustituidos o no sustituidos, preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo de cadena lineal C_1 a C_8, grupos alquilo de cadena ramificada C_3 a C_{10}, grupos cicloalquilo C_3 a C_{10}, grupos arilo C_6 a C_{15}, grupos alcarilo C_7 a C_{15} y grupos aralquilo C_7 a C_{15} sustituidos o no sustituidos, estando R_{31} y R_{32} opcionalmente unidos para formar o no un anillo.

11. Composición de catalizador según la reivindicación 1, en la que el segundo donador de electrones externo C2 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ciclohexilmetildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, feniltrietoxisilano, diisopropildimetoxisilano, dipropildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, difenildimetilsilano, butiltrimetoxisilano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano y 2-isobutil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano.

12. Composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la razón molar de componente a) con respecto a componente b) basándose en la razón molar de titanio con respecto a aluminio es de 1:(5-1000), preferiblemente de 1:(20-250), y la razón molar de componente a) con respecto a componente c) basándose en la razón molar de titanio con respecto al donador de electrones externo es de 1:(0,1-100), preferiblemente de 1:(1-50).

13. Sistema de catalizador de prepolimerización, que comprende un prepolímero obtenido mediante prepolimerización de una olefina en presencia de la composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el múltiplo de prepolimerización es de 0,1 a 1000 gramos de polímero de olefina por gramo de componente catalizador sólido a).

14. Método de polimerización de olefina, que comprende polimerizar una olefina en presencia de la composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o el sistema de catalizador de prepolimerización según la reivindicación 13, en el que la olefina tiene preferiblemente una fórmula general de CH_2=CHR, siendo R hidrógeno o un grupo arilo o hidrocarbilo C_1 a C_{12}, y más preferiblemente la olefina es propeno.