

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 919 869**

51 Int. Cl.:

B01J 31/00 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2014 PCT/US2014/025625**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14160012**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014 E 14773211 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2022 EP 2969201**

54 Título: **Compuestos sin ftalato como donadores de electrones para catalizadores de poliolefina**

30 Prioridad:

14.03.2013 US 201313827509

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

28.07.2022

73 Titular/es:

**FORMOSA PLASTICS CORPORATION, U.S.A.
(100.0%)
9 Peach Tree Hill Road
Livingston, NJ 07039, US**

72 Inventor/es:

**XU, DEMIN y
ZHANG, LEI**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 919 869 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

Compuestos sin ftalato como donadores de electrones para catalizadores de poliolefina

5 **1. Campo de la invención**

La presente invención se refiere a componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, al catalizador obtenido a partir de dichos componentes, y al uso de dichos catalizadores en la polimerización de olefinas. En particular, la presente invención se refiere a componentes catalizadores adecuados para la polimerización estereoespecífica de olefinas, que incluye Ti, Mg, halógeno y un compuesto donador de electrones seleccionado de compuestos sin ftalato que tienen dos o más radicales funcionales. Dichos componentes catalizadores cuando se utilizan en la polimerización de olefinas, y en particular de polipropileno, no contienen un ftalato.

15 **2. Descripción de la técnica relacionada**

El uso de sistemas de catalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas es bien conocido en la técnica. Para la polimerización de propileno, la familia de catalizadores ampliamente utilizada pertenece a la categoría Ziegler-Natta, que comprende generalmente un componente catalizador sólido y un componente cocatalizador, normalmente un compuesto de organoaluminio. Para mejorar la actividad y la estereoespecificidad del sistema de catalizador, ciertos compuestos donadores de electrones se han incluido y utilizado (1) como donador interno de electrones en el componente catalizador sólido, y/o (2) como un donador de electrones externo para ser utilizado junto con el componente catalizador sólido y el componente cocatalizador.

Los compuestos donadores de electrones internos comunes, incorporados en los componentes catalizadores sólidos de Ziegler-Natta durante la preparación de dichos catalizadores, incluyen ésteres, éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos. De este grupo de compuestos, ftalatos, ésteres dibenzoicos de 1,3-diol, diéteres y succinatos han sido los más preferidos. Ejemplos de dichos compuestos donadores de electrones internos y su uso como componente del sistema de catalizador sólido se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 4.107.414, 4.186.107, 4.226.963, 4.347.160, 4.382.019, 4.435.550, 4.465.782, 4.530.912, 4.532.313, 4.560.671, 4.657.882, 5.208.302, 5.902.765, 5.948.872, 6.121.483, 6.436.864, 6.770.586, 7.022.640, 7.049.377, 7.202.314, 7.208.435, 7.223.712, 7.351.778, 7.371.802, 7.491.781, 7.544.748, 7.674.741, 7.674.943, 7.888.437, 7.888.438, 7.964.678, 8.003.558 y 8.003.559.

Este grupo de donadores internos puede utilizarse en combinación con un donador externo, que es capaz de una buena actividad y produce polímeros de propileno con alta isotacticidad e insolubilidad en xileno o heptano dotados de una distribución de peso molecular intermedia. Los donadores de electrones externos incluyen compuestos orgánicos que contienen O, Si, N, S y P. Dichos compuestos incluyen ácidos orgánicos, ésteres de ácidos orgánicos, anhídridos de ácidos orgánicos, éteres, cetonas, alcoholes, aldehídos, silanos, amidas, aminas, óxidos de amina, tioles, varios ésteres de ácido de fósforo, amidas etc. Los donadores externos preferidos son compuestos de organosilicio que contienen enlaces Si-O-C y/o Si-N-C, que tienen silicio como el átomo central. Dichos compuestos se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 4.472.524, 4.473.660, 4.560.671, 4.581.342, 4.657.882, 5.106.807, 5.407.883, 5.684.173, 6.228.961, 6.362.124, 6.552.136, 6.689.849, 7.009.015, 7.244.794, 7.619.049 y 7.790.819.

La mayoría de los catalizadores de polimerización de propileno comerciales que se utilizan actualmente usan ftalatos de alquilo como donador de electrones interno. Sin embargo, recientemente se han planteado ciertos problemas ambientales en relación con el uso continuo de ftalatos en aplicaciones de contacto humano. Como resultado, el empleo de un catalizador de polimerización de propileno libre de ftalatos ahora es necesario para la producción de polipropileno libre de ftalato para solucionar estos problemas.

La patente de Estados Unidos n.º 7.491.781 en particular describe el uso de un donador interno en un componente catalizador de polimerización que no contiene un ftalato. Sin embargo, el catalizador de polimerización de propileno resultante tiene una respuesta al hidrógeno relativamente pobre y el polímero producido muestra una isotacticidad menor que el catalizador que contiene un donador de electrones interno de ftalato.

El mercado del polipropileno también tiene una demanda creciente de polipropileno de calidad de alto índice de fluidez (MFR) para reducir el tiempo de ciclo y lograr una reducción del calibre mientras se mantiene una resistencia al impacto y una rigidez aceptables. El polipropileno de alto MFR se logra comúnmente añadiendo peróxido al polímero, pero dicho polipropileno obtenido normalmente tiene problemas de olor y las propiedades físicas se sacrifican de alguna manera. De esta manera, la producción de polipropileno de alto MFR de calidad de reactor se vuelve necesaria para evitar estos problemas.

De esta manera, existe la necesidad continua de desarrollar sistemas de catalizador que puedan usarse para producir poliolefinas, particularmente polipropileno, que no contiene un ftalato, y además ofrece la capacidad de producir polipropileno de calidad de reactor con isotacticidad aceptable y alto MFR.

El documento US 2007/0179047 describe un componente catalizador sólido, insoluble en hidrocarburo, útil en la

polimerización de olefinas que contienen magnesio, titanio y halógeno, que contiene además un donador de electrones interno que puede incluir grupos éster, éter y cetona.

5 El documento WO 2011/106494 describe composiciones de procatalizadores que contienen un donador de electrones interno que incluye un éster de amida sustituido y, opcionalmente, un componente donador de electrones para usar en composiciones de catalizadores de tipo Ziegler-Natta.

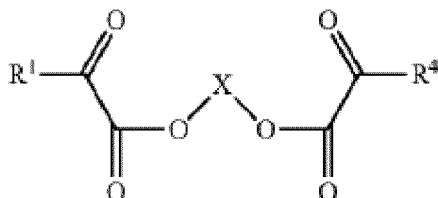
10 El documento EP 2 803 679 describe un componente catalizador para la polimerización de olefinas que comprende magnesio, titanio y un donador de electrones que comprende un resto tioéster específico.

Sumario de la invención

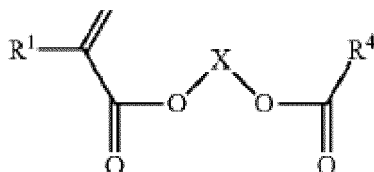
15 Esta invención se refiere a sistemas de catalizador para la polimerización y copolimerización de alfa-olefinas que comprenden compuestos sin ftalato. Esta divulgación también se refiere a los compuestos sin ftalato y a sus métodos de preparación, a sus aplicaciones como donadores de electrones para sistemas de catalizador de polimerización, a métodos para fabricar dichos sistemas de catalizador de polimerización y a procesos de polimerización para producir poliolefinas, particularmente polipropileno, que no contiene un ftalato.

20 Los compuestos sin ftalato que se pueden usar como donadores de electrones en los sistemas de catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención están representados por las Fórmulas 2-12 y 14:

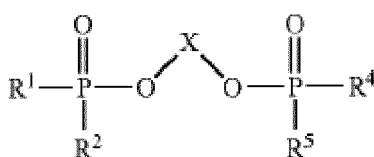
[Fórmula 2]



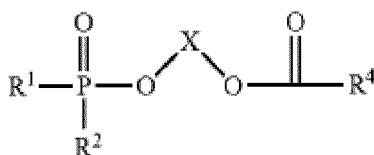
[Fórmula 3]



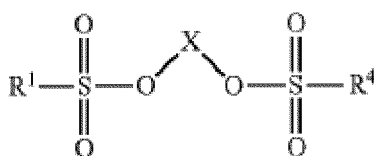
[Fórmula 4]



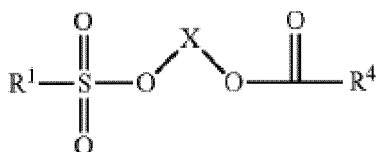
[Fórmula 5]



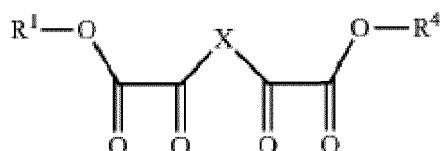
[Fórmula 6]



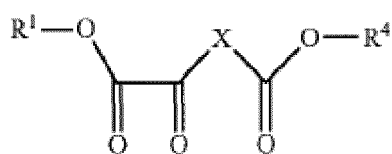
[Fórmula 7]



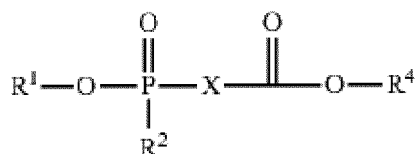
[Fórmula 8]



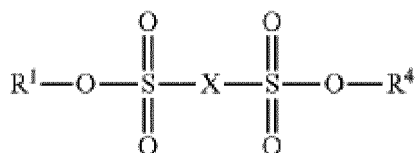
[Fórmula 9]



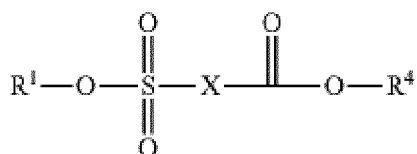
[Fórmula 10]



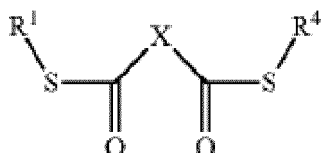
[Fórmula 11]



[Fórmula 12]



[Fórmula 14]



en donde R¹, R², R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, alquienilo, cicloalquilo o heterociclos; o pueden unirse entre sí y/o al grupo X para formar ciclos; y

- 5 en donde X se selecciona entre el grupo que consiste en hidroxilo, hidrocarburos alicíclicos, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos policíclicos, y puede contener uno o más heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en átomos de O, N, S, P, B, y de halógeno.

- 10 También se describe en el presente documento un proceso de preparación de componentes catalizadores, que incluye la halogenación de un precursor de procatalizador en presencia de los compuestos sin ftalato de Fórmula 1.

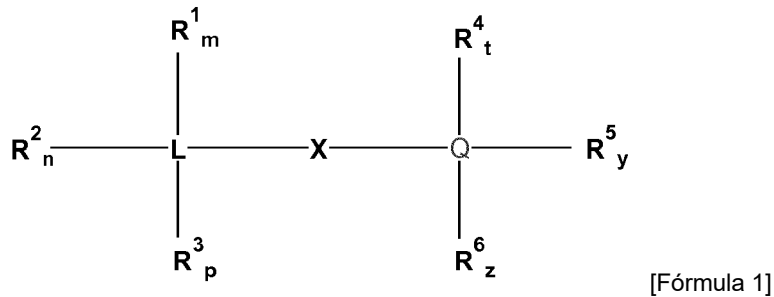
Las ventajas de la presente invención incluyen:

- el sistema de catalizador no contiene un compuesto de ftalato.
- 5 • proporciona un método para polimerizar o copolimerizar olefinas usando un sistema de catalizador libre de ftalato.
- el sistema de catalizador produce polímeros basados en olefina que no contienen ftalatos.
- el sistema de catalizador produce un polímero basado en olefina con un alto índice de fluidez.
- 10 • el sistema de catalizador ha mejorado la respuesta al hidrógeno en la producción de polímeros basados en olefinas con un alto índice de fluidez y/o una amplia distribución del peso molecular y/o un alto módulo de flexión.
- el sistema de catalizador proporciona un buen equilibrio de rendimiento del catalizador en términos de actividad y estereoespecificidad.
- 15

4. Descripción detallada

La presente invención proporciona un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas CH₂=CHR en el que R es hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂ o arilo, que comprende magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones, en donde dicho donador de electrones contiene compuestos sin ftalato. Los compuestos sin ftalato de la presente invención que pueden usarse como donadores de electrones en sistemas de catalizadores de polimerización están representados por las Fórmulas 2 a 12 y 14, como se define a continuación. En el presente documento también se describen compuestos de Fórmula 1:

25

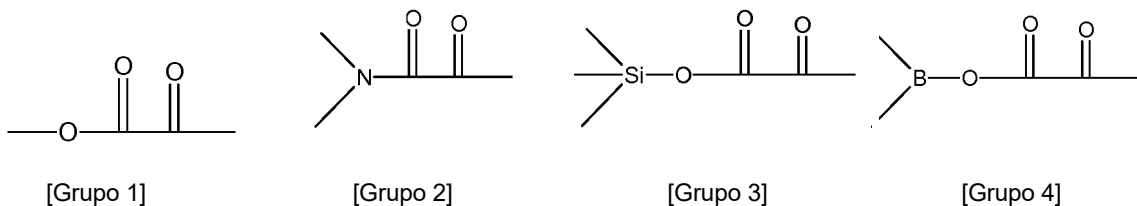


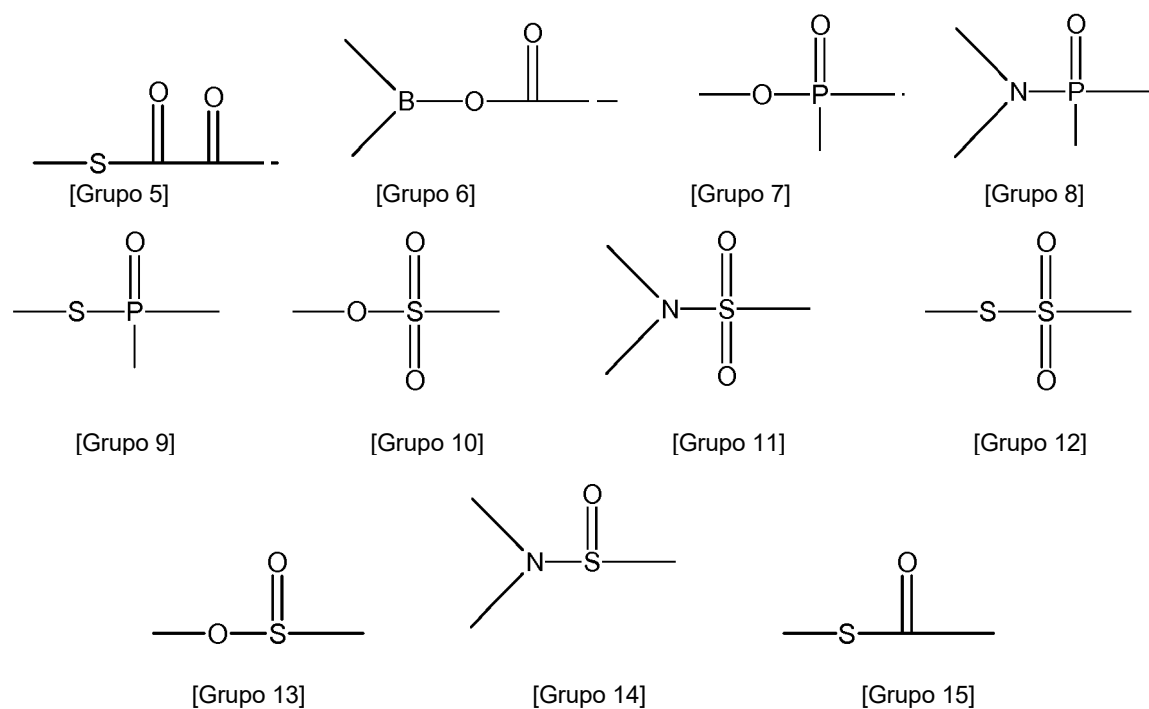
en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶, que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan de un grupo hidrocarburo alifático, un grupo hidrocarburo alicíclico, un grupo hidrocarburo aromático, o un grupo hidrocarburo policíclico, en donde uno o más átomos de H y C pueden ser reemplazados por otros átomos, incluyendo, pero sin limitación, átomos de O, N, S, P, B, Si y de halógeno. La longitud y la estructura de R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ no están limitados de otro modo. En aspectos preferidos, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son hidrógeno, halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, alquenilo, cicloalquilo o heterociclos. Dichos grupos R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ también pueden unirse entre sí y/o al grupo X para formar ciclos. Los subíndices m, n, p y t, y, z, dependiendo del estado de valencia de L y Q, se seleccionan independientemente de 1 a 3.

X se selecciona entre los grupos que consisten en un grupo hidrocarburo alifático, un grupo hidrocarburo alicíclico, un grupo hidrocarburo aromático y un grupo hidrocarburo policíclico, en el que uno o más átomos de H y C pueden ser reemplazados por otros átomos, incluyendo, pero sin limitación, átomos de O, N, S, P, B y de halógeno. La longitud y la estructura de X no están limitadas de otro modo. En realizaciones preferidas de la presente invención, X es un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀.

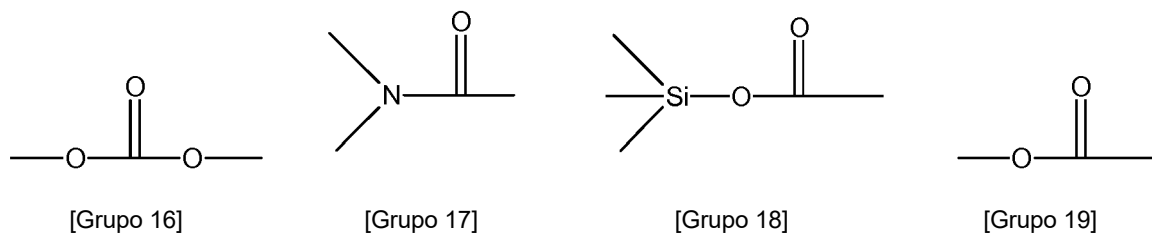
L y Q son grupos funcionales que contienen al menos un átomo seleccionado entre los átomos de O, S, N, y P, y pueden, por ejemplo, ser seleccionados independientemente entre los grupos funcionales del Grupo 1 - Grupo 15:

45





De forma adicional, Q puede ser seleccionado entre los grupos funcionales del Grupo 16 - Grupo 19:



- 5 De forma adicional, el grupo puente X puede tener uno o más grupos funcionales seleccionados independientemente de los grupos funcionales del Grupo 1 al Grupo 19.

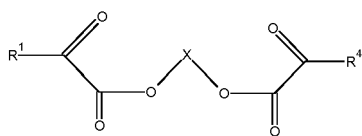
De forma adicional, dos o más de dichos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y X pueden estar unidos para formar uno o más anillos monocíclicos o policíclicos saturados o insaturados.

- 10 La presente divulgación también se refiere a compuestos sin ftalato, a un proceso para sintetizarlos y a aplicaciones para los mismos como donador de electrones para sistemas de catalizadores de polimerización, a los sistemas de catalizadores de polimerización que emplean estos compuestos orgánicos como donadores de electrones, a métodos para fabricar dichos sistemas de catalizador de polimerización y a procesos de polimerización para producir poliolefinas, particularmente polipropileno, que no contiene un ftalato.

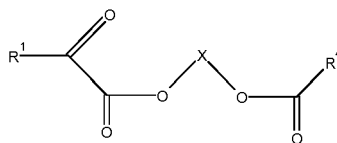
- 15 Una nueva clase de compuestos sin ftalato, como se describe en el presente documento, se utilizan como donadores de electrones en sistemas de catalizadores de polimerización para la producción de poliolefinas, particularmente polipropileno, se libera. Estos compuestos sin ftalato se pueden usar como donadores de electrones internos o como donadores de electrones externos. Preferentemente, estos compuestos sin ftalato se utilizan como donadores de electrones internos.

- 20 Los donadores de electrones que utilizan compuestos sin ftalato de Fórmula 1 incluyen ésteres de glioxilato, ésteres de silanol, ésteres del ácido sulfónico, ésteres de fosfinato, ésteres del ácido borínico, ésteres de tialcohol, ésteres de silanol, sulfonamidas y sus derivados.

- 25 En una realización preferida de la presente invención, los compuestos sin ftalato son ésteres de diol alfa-cetoácido de Fórmula 2 y Fórmula 3:



[Fórmula 2]



[Fórmula 3]

En esta realización preferida, R¹ y R⁴ son halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, alqueno, cicloalquilo o heterociclos. La longitud y la estructura de R¹ y R⁴ no están limitadas de otro modo. Dichos grupos R¹ y R⁴ también pueden unirse entre sí y/o al grupo X para formar ciclos.

5

X se selecciona de un grupo hidrocarburo alifático, un grupo hidrocarburo alicíclico, un grupo hidrocarburo aromático, o un grupo hidrocarburo policíclico, en el que uno o más átomos de H y C pueden ser reemplazados por otros átomos, incluyendo átomos de O, N, S, P, B, y de halógeno. La longitud y la estructura de X no están limitadas de otro modo.

10

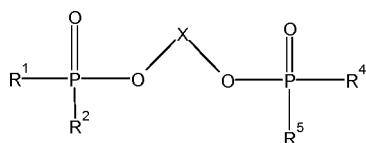
En realizaciones preferidas de la presente invención, X es un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀.

Los ejemplos no limitantes de ésteres de diol alfa-cetoácido incluyen: difenilglioixilato de 1,2-etilenglicol, difenilglioixilato de 1,2-propanodiol, difenilglioixilato de 1,2-butanodiol, difenilglioixilato de 2,3-butanodiol, difenilglioixilato de 2,4-pentanodiol, difenilglioixilato de 3,5-heptanodiol, difenilglioixilato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol, difenilglioixilato de 6-metil-2,4-heptanodiol, difenilglioixilato de 3-metil-2,4-pentanodiol, difenilglioixilato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, difenilglioixilato de 3-butil-2,4-pentanodiol, difenilglioixilato de 3-alil-2,4-pentanodiol, difenilglioixilato de 4-metil-3,5-heptanodiol, difenilglioixilato de 2-etil-1,3-hexanodiol, difenilglioixilato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, difenilglioixilato de 4-metil-3,5-octanodiol, difenilglioixilato de 5-metil-4,6-nonanodiol, difenilglioixilato de 1,3-propanodiol, difenilglioixilato de 1,3-difenil-1,3-propanodiol, difenilglioixilato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, difenilglioixilato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, difenilglioixilato de 2-metil-1-fenil-1,3-butanodiol, difenilglioixilato de 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-hexanodiol, difenilglioixilato de 1,3-di-*terc*-butil-2-etil-1,3-propanodiol, difenilglioixilato de 2-(2-furil)-2-metil-1,3-butanodiol, difenilglioixilato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, difenilglioixilato de 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol, difenilglioixilato de 1,3-diisopropil-1,3-propanodiol, difenilglioixilato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol, difenilglioixilato de 1,1,1-trifluoro-3-metil-2,4-pentanodiol, difenilglioixilato de 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butanodiol, difenilglioixilato de 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, difenilglioixilato de 4,6-nonanodiol, difenilglioixilato de 2-amino-1-fenil-1,3-propanodiol, difenilglioixilato de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, difenilglioixilato de 3-butil-3-metil-2,4-pentanodiol, difenilglioixilato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol, difenilglioixilato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol, difenilglioixilato de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol, difenilglioixilato de 2,3-dimetil-1,4-butanodiol, difenilglioixilato de 2,3-dietil-1,4-butanodiol, difenilglioixilato de 2,3-dibutil-1,4-butanodiol, difenilglioixilato de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol, difenilglioixilato de 2,5-hexanodiol, difenilglioixilato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, difenilglioixilato de 2,5-dimetil-hex-3-ino-2,5-diol, difenilglioixilato de hex-3-ino-2,5-diol, difenilglioixilato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol, difenilglioixilato de 2,6-dimetil-2,6-heptanodiol, dimesitilglioixilato de 1,2-etilenglicol, dimesitilglioixilato de 1,2-propanodiol, dimesitilglioixilato de 1,2-butanodiol, dimesitilglioixilato de 2,3-butanodiol, dimesitilglioixilato de 2,4-pentanodiol, dimesitilglioixilato de 3,5-heptanodiol, dimesitilglioixilato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol, dimesitilglioixilato de 6-metil-2,4-heptanodiol, dimesitilglioixilato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, dimesitilglioixilato de 3-etil-2,4-pentanodiol, dimesitilglioixilato de 3-butil-2,4-pentanodiol, dimesitilglioixilato de 3-alil-2,4-pentanodiol, dimesitilglioixilato de 4-metil-3,5-heptanodiol, dimesitilglioixilato de 2-etil-1,3-hexanodiol, dimesitilglioixilato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dimesitilglioixilato de 4-metil-3,5-octanodiol, dimesitilglioixilato de 5-metil-4,6-nonanodiol, dimesitilglioixilato de 1,3-propanodiol, dimesitilglioixilato de 1,3-difenil-1,3-propanodiol, dimesitilglioixilato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, dimesitilglioixilato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, dimesitilglioixilato de 2-metil-1-fenil-1,3-butanodiol, dimesitilglioixilato de 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-hexanodiol, dimesitilglioixilato de 1,3-di-*terc*-butil-2-etil-1,3-propanodiol, dimesitilglioixilato de 2-(2-furil)-2-metil-1,3-butanodiol, dimesitilglioixilato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, dimesitilglioixilato de 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol, dimesitilglioixilato de 1,3-diisopropil-1,3-propanodiol, dimesitilglioixilato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol, dimesitilglioixilato de 1,1,1-trifluoro-3-metil-2,4-pentanodiol, dimesitilglioixilato de 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butanodiol, dimesitilglioixilato de 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, dimesitilglioixilato de 4,6-nonanodiol, dimesitilglioixilato de 2-amino-1-fenil-1,3-propanodiol, dimesitilglioixilato de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dimesitilglioixilato de 3-butil-3-metil-2,4-pentanodiol, dimesitilglioixilato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol, dimesitilglioixilato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol, dimesitilglioixilato de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol, dimesitilglioixilato de 2,3-dimetil-1,4-butanodiol, dimesitilglioixilato de 2,3-dietil-1,4-butanodiol, dimesitilglioixilato de 2,3-dibutil-1,4-butanodiol, dimesitilglioixilato de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol, dimesitilglioixilato de 2,5-hexanodiol, dimesitilglioixilato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, dimesitilglioixilato de 2,5-dimetil-hex-3-ino-2,5-diol, dimesitilglioixilato de hex-3-ino-2,5-diol, dimesitilglioixilato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol, dimesitilglioixilato de 2,6-dimetil-2,6-heptanodiol, benzoato fenilglioixilato de 1,2-etilenglicol, benzoato fenilglioixilato de 1,2-propanodiol, benzoato fenilglioixilato de 1,2-butanodiol, benzoato fenilglioixilato de 2,3-butanodiol, benzoato fenilglioixilato de 2,4-pentanodiol, benzoato fenilglioixilato de 3,5-hexanodiol, benzoato fenilglioixilato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol, benzoato fenilglioixilato de 6-metil-2,4-heptanodiol, benzoato fenilglioixilato de 3-metil-2,4-pentanodiol, benzoato fenilglioixilato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, benzoato fenilglioixilato de 3-etil-2,4-pentanodiol, benzoato fenilglioixilato de 3-butil-2,4-pentanodiol, benzoato fenilglioixilato de 3-alil-2,4-pentanodiol, benzoato fenilglioixilato de 4-metil-3,5-heptanodiol, benzoato fenilglioixilato de 2-etil-1,3-hexanodiol, benzoato fenilglioixilato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, benzoato fenilglioixilato de 4-metil-3,5-octanodiol, benzoato fenilglioixilato de 5-metil-4,6-nonanodiol,

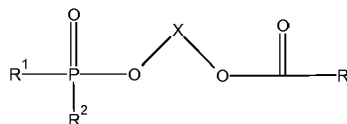
60

benzoato fenilgloxilato de 1,3-propanodiol, benzoato fenilgloxilato de 1,3-difenil-1,3-propanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2-metil-1-fenil-1,3-butanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-hexanodiol, benzoato fenilgloxilato de 1,3-di-*terc*-butil-2-etil-1,3-propanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2-(2-furil)-2-metil-1,3-butanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol, benzoato fenilgloxilato de 1,3-diisopropil-1,3-propanodiol, benzoato fenilgloxilato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol, benzoato fenilgloxilato de 1,1,1-trifluoro-3-metil-2,4-pentanodiol, benzoato fenilgloxilato de 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, benzoato fenilgloxilato de 4,6-nonanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2-amino-1-fenil-1,3-propanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, benzoato fenilgloxilato de 3-butil-3-metil-2,4-pentanodiol, benzoato fenilgloxilato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,3-dimetil-1,4-butanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,3-dietil-1,4-butanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,3-dibutil-1,4-butanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,5-hexanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,5-dimetil-hex-3-ino-2,5-diol, benzoato fenilgloxilato de hex-3-ino-2,5-diol, benzoato fenilgloxilato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol, benzoato fenilgloxilato de 2,6-dimetil-2,6-heptanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 1,2-etilenglicol, benzoato mesitilgloxilato de 1,2-propanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 1,2-butanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,3-butanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,4-pentanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 3,5-heptanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 6-metil-2,4-heptanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 3-metil-2,4-pentanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 3-etil-2,4-pentanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 3-butil-2,4-pentanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 3-alil-2,4-pentanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 4-metil-3,5-heptanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2-etil-1,3-hexanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 4-metil-3,5-octanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 5-metil-4,6-nonanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 1,3-propanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 1,3-difenil-1,3-propanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2-metil-1-fenil-1,3-butanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-hexanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 1,3-di-*terc*-butil-2-etil-1,3-propanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2-(2-furil)-2-metil-1,3-butanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 1,3-diisopropil-1,3-propanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 1,1,1-trifluoro-3-metil-2,4-pentanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 4,6-nonanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2-amino-1-fenil-1,3-propanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 3-butil-3-metil-2,4-pentanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,3-dimetil-1,4-butanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,3-dietil-1,4-butanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,3-dibutil-1,4-butanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,5-hexanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, benzoato mesitilgloxilato de 2,5-dimetil-hex-3-ino-2,5-diol, benzoato mesitilgloxilato de hex-3-ino-2,5-diol, benzoato mesitilgloxilato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol y benzoato mesitilgloxilato de 2,6-dimetil-2,6-heptanodiol.

En otra realización preferida de la presente invención, los compuestos sin ftalato son ésteres de fosfinato de diol como se describe en la fórmula 4 y la fórmula 5:



[Fórmula 4]



[Fórmula 5]

En esta realización preferida, R¹, R², R⁴ y R⁵ son halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, alquenoilo, cicloalquilo o heterociclos. La longitud y la estructura de R¹ y R⁴ no están limitadas de otro modo. Dichos grupos R¹, R², R⁴ y R⁵ también pueden unirse entre sí y/o al grupo X para formar ciclos.

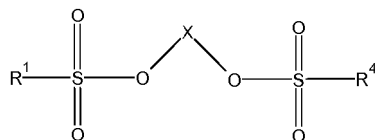
X se selecciona de un grupo hidrocarburo alifático, un grupo hidrocarburo alicíclico, un grupo hidrocarburo aromático, o un grupo hidrocarburo policíclico, en el que uno o más átomos de H y C pueden ser reemplazados por otros átomos, incluyendo átomos de O, N, S, P, B, y de halógeno. La longitud y la estructura de X no están limitadas de otro modo. En realizaciones preferidas de la presente invención, X es un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀.

Los ejemplos no limitantes de ésteres de fosfinato de diol incluyen: bis(difenilfosfinato) de 1,2-propanodiol, bis(difenilfosfinato) de 1,2-butanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,3-butanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,4-pentanodiol, bis(difenilfosfinato) de 3,5-heptanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol, bis(difenilfosfinato) de 6-metil-2,4-heptanodiol, bis(difenilfosfinato) de 3-metil-2,4-pentanodiol, bis(difenilfosfinato) de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, bis(difenilfosfinato) de 3-etil-2,4-pentanodiol, bis(difenilfosfinato) de 3-butil-2,4-pentanodiol,

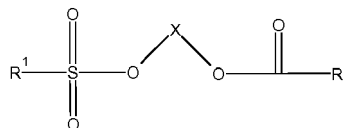
bis(difenilfosfinato) de 3-alil-2,4-pentanodiol, bis(difenilfosfinato) de 4-metil-3,5-heptanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2-
 etil-1,3-hexanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, bis(difenilfosfinato) de 4-metil-3,5-octanodiol,
 bis(difenilfosfinato) de 5-metil-4,6-nonanodiol, bis(difenilfosfinato) de 1,3-propanodiol, bis(difenilfosfinato) de 1,3-
 difenil-1,3-propanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,2-dimetil-
 5 1,3-difenil-1,3-propanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2-metil-1-fenil-1,3-butanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,2,4,6,6-
 pentametil-3,5-hexanodiol, bis(difenilfosfinato) de 1,3-di-*terc*-butil-2-etil-1,3-propanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2-(2-
 furil)-2-metil-1,3-butanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,2-
 diisobutil-1,3-propanodiol, bis(difenilfosfinato) de 1,3-diisopropil-1,3-propanodiol, bis(difenilfosfinato) de 3-metil-1-
 10 trifluorometil-2,4-pentanodiol, bis(difenilfosfinato) de 1,1,1-trifluoro-3-metil-2,4-pentanodiol, bis(difenilfosfinato) de
 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, bis(difenilfosfinato) de
 4,6-nonanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2-amino-1-fenil-1,3-propanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,2-dimetil-1,3-
 propanodiol, bis(difenilfosfinato) de 3-butil-3-metil-2,4-pentanodiol, bis(difenilfosfinato) de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol,
 bis(difenilfosfinato) de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol,
 15 bis(difenilfosfinato) de 2,3-dimetil-1,4-butanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,3-dietil-1,4-butanodiol, bis(difenilfosfinato)
 de 2,3-dibutil-1,4-butanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,5-hexanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol,
 bis(difenilfosfinato) de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,5-dimetil-hex-3-ino-2,5-diol,
 bis(difenilfosfinato) de hex-3-ino-2,5-diol, bis(difenilfosfinato) de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol, bis(difenilfosfinato) de 2,6-
 20 dimetil-2,6-heptanodiol, benzoato difenilfosfinato de 1,2-etilenglicol, benzoato difenilfosfinato de 1,2-propanodiol,
 benzoato difenilfosfinato de 1,2-butanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2,3-butanodiol, benzoato difenilfosfinato de
 2,4-pentanodiol, benzoato difenilfosfinato de 3,5-heptanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol,
 benzoato difenilfosfinato de 6-metil-2,4-heptanodiol, benzoato difenilfosfinato de 3-metil-2,4-pentanodiol, benzoato
 difenilfosfinato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, benzoato difenilfosfinato de 3-etil-2,4-pentanodiol, benzoato
 difenilfosfinato de 3-butil-2,4-pentanodiol, benzoato difenilfosfinato de 3-alil-2,4-pentanodiol, benzoato difenilfosfinato
 25 de 4-metil-3,5-heptanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2-etil-1,3-hexanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2,2,4-trimetil-
 1,3-pentanodiol, benzoato difenilfosfinato de 4-metil-3,5-octanodiol, benzoato difenilfosfinato de 5-metil-4,6-
 nonanodiol, benzoato difenilfosfinato de 1,3-propanodiol, benzoato difenilfosfinato de 1,3-difenil-1,3-propanodiol,
 benzoato difenilfosfinato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-
 propanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2-metil-1-fenil-1,3-butanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2,2,4,6,6-
 30 pentametil-3,5-hexanodiol, benzoato difenilfosfinato de 1,3-di-*terc*-butil-2-etil-1,3-propanodiol, benzoato difenilfosfinato
 de 2-(2-furil)-2-metil-1,3-butanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, benzoato
 difenilfosfinato de 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol, benzoato difenilfosfinato de 1,3-diisopropil-1,3-propanodiol, benzoato
 difenilfosfinato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol, benzoato difenilfosfinato de 1,1,1-trifluoro-3-metil-2,4-
 pentanodiol, benzoato difenilfosfinato de 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2-etil-2-
 metil-1,3-propanodiol, benzoato difenilfosfinato de 4,6-nonanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2-amino-1-fenil-1,3-
 35 propanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, benzoato difenilfosfinato de 3-butil-3-metil-2,4-
 pentanodiol, benzoato difenilfosfinato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2,2,6,6-tetrametil-
 3,5-heptanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2,3-dimetil-1,4-
 butanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2,3-dietil-1,4-butanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2,3-dibutil-1,4-butanodiol,
 benzoato difenilfosfinato de 2,5-hexanodiol, benzoato difenilfosfinato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, benzoato
 40 difenilfosfinato de 2,5-dimetil-hex-3-ino-2,5-diol, benzoato difenilfosfinato de hex-3-ino-2,5-diol, benzoato
 difenilfosfinato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol y benzoato difenilfosfinato de 2,6-dimetil-2,6-heptanodiol.

En otra realización preferida de la presente invención, los compuestos sin ftalato son sulfonatos de diol como se
 describe en la fórmula 6 y la fórmula 7:

45



[Fórmula 6]



[Fórmula 7]

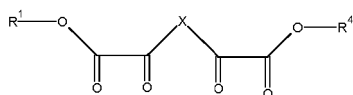
En esta realización preferida, R¹ y R⁴ son halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo,
 50 alquenilo, cicloalquilo o heterociclos. La longitud y la estructura de R¹ y R⁴ no están limitadas de otro modo. Dichos
 grupos R¹ y R⁴ también pueden unirse entre sí y/o al grupo X para formar ciclos.

X se selecciona de un grupo hidrocarburo alifático, un grupo hidrocarburo alicíclico, un grupo hidrocarburo aromático,
 o un grupo hidrocarburo policíclico, en el que uno o más átomos de H y C pueden ser reemplazados por otros átomos,
 55 incluyendo átomos de O, N, S, P, B, y de halógeno. La longitud y la estructura de X no están limitadas de otro modo.
 En realizaciones preferidas de la presente invención, X es un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀.

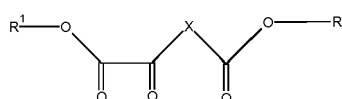
Los ejemplos no limitantes de sulfonatos de diol incluyen: dibencenosulfonato de 1,2-etilenglicol, dibencenosulfonato
 de 1,2-propanodiol, dibencenosulfonato de 1,2-butanodiol, dibencenosulfonato de 2,3-butanodiol, dibencenosulfonato
 60 de 2,4-pentanodiol, dibencenosulfonato de 3,5-heptanodiol, dibencenosulfonato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol,
 dibencenosulfonato de 6-metil-2,4-heptanodiol, dibencenosulfonato de 3-metil-2,4-pentanodiol, dibencenosulfonato de

3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, dibencenosulfonato de 3-etil-2,4-pentanodiol, dibencenosulfonato de 3-butil-2,4-pentanodiol, dibencenosulfonato de 3-alil-2,4-pentanodiol, dibencenosulfonato de 4-metil-3,5-heptanodiol, dibencenosulfonato de 2-etil-1,3-hexanodiol, dibencenosulfonato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dibencenosulfonato de 4-metil-3,5-octanodiol, dibencenosulfonato de 5-metil-4,6-nonanodiol, dibencenosulfonato de 1,3-propanodiol, 5 dibencenosulfonato de 1,3-difenil-1,3-propanodiol, dibencenosulfonato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, dibencenosulfonato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, dibencenosulfonato de 2-metil-1-fenil-1,3-butanodiol, dibencenosulfonato de 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-hexanodiol, dibencenosulfonato de 1,3-di-*terc*-butil-2-etil-1,3-propanodiol, dibencenosulfonato de 2-(2-furil)-2-metil-1,3-butanodiol, dibencenosulfonato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, dibencenosulfonato de 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol, dibencenosulfonato de 1,3-diisopropil-1,3-propanodiol, 10 dibencenosulfonato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol, dibencenosulfonato de 1,1,1-trifluoro-3-metil-2,4-pentanodiol, dibencenosulfonato de 4,4,4-trifluoro-1-(2-nafil)-1,3-butanodiol, dibencenosulfonato de 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, dibencenosulfonato de 4,6-nonanodiol, dibencenosulfonato de 2-amino-1-fenil-1,3-propanodiol, dibencenosulfonato de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dibencenosulfonato de 3-butil-3-metil-2,4-pentanodiol, dibencenosulfonato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol, dibencenosulfonato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol, 15 dibencenosulfonato de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol, dibencenosulfonato de 2,3-dimetil-1,4-butanodiol, dibencenosulfonato de 2,3-dietil-1,4-butanodiol, dibencenosulfonato de 2,3-dibutil-1,4-butanodiol, dibencenosulfonato de 2,5-hexanodiol, dibencenosulfonato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, dibencenosulfonato de 2,5-dimetil-hex-3-ino-2,5-diol, dibencenosulfonato de hex-3-ino-2,5-diol, dibencenosulfonato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol, dibencenosulfonato de 2,6-dimetil-2,6-heptanodiol, benzoato bencenosulfonato de 1,2-etilenglicol, benzoato bencenosulfonato de 1,2-propanodiol, benzoato bencenosulfonato de 1,2-butanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,3-butanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,4-pentanodiol, benzoato bencenosulfonato de 3,5-heptanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,6-dimetil-3,5-heptanodiol, benzoato bencenosulfonato de 6-metil-2,4-heptanodiol, benzoato bencenosulfonato de 3-metil-2,4-pentanodiol, benzoato bencenosulfonato de 3,3-dimetil-2,4-pentanodiol, benzoato bencenosulfonato de 3-etil-2,4-pentanodiol, benzoato bencenosulfonato de 3-butil-2,4-pentanodiol, benzoato bencenosulfonato de 3-alil-2,4-pentanodiol, benzoato bencenosulfonato de 4-metil-3,5-heptanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2-etil-1,3-hexanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, benzoato bencenosulfonato de 4-metil-3,5-octanodiol, benzoato bencenosulfonato de 5-metil-4,6-nonanodiol, benzoato bencenosulfonato de 1,3-propanodiol, benzoato bencenosulfonato de 1,3-difenil-1,3-propanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2-metil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,2-dimetil-1,3-difenil-1,3-propanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2-metil-1-fenil-1,3-butanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,2,4,6,6-pentametil-3,5-hexanodiol, benzoato bencenosulfonato de 1,3-di-*terc*-butil-2-etil-1,3-propanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2-(2-furil)-2-metil-1,3-butanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2-isoamil-2-isopropil-1,3-propanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,2-diisobutil-1,3-propanodiol, benzoato bencenosulfonato de 1,3-diisopropil-1,3-propanodiol, benzoato bencenosulfonato de 3-metil-1-trifluorometil-2,4-pentanodiol, benzoato bencenosulfonato de 1,1,1-trifluoro-3-metil-2,4-pentanodiol, benzoato bencenosulfonato de 4,4,4-trifluoro-1-(2-nafil)-1,3-butanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, benzoato bencenosulfonato de 4,6-nonanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2-amino-1-fenil-1,3-propanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, benzoato bencenosulfonato de 3-butil-3-metil-2,4-pentanodiol, benzoato bencenosulfonato de 3,6-dimetil-2,4-heptanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,3-diisopropil-1,4-butanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,3-dimetil-1,4-butanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,3-dietil-1,4-butanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,3-dibutil-1,4-butanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,5-hexanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, benzoato bencenosulfonato de 2,5-dimetil-hex-3-ino-2,5-diol, benzoato bencenosulfonato de hex-3-ino-2,5-diol, benzoato bencenosulfonato de 2,2-dimetil-1,5-pentanodiol y benzoato bencenosulfonato de 2,6-dimetil-2,6-heptanodiol.

45 En otra realización preferida de la presente invención, los compuestos sin ftalato son ésteres de alfa-cetoácido como se describe en la fórmula 8 y la fórmula 9:



[Fórmula 8]



[Fórmula 9]

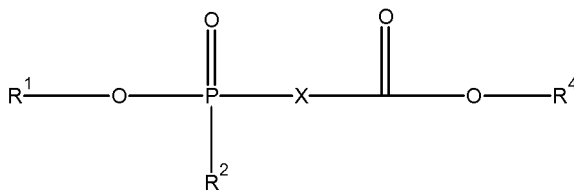
50 En esta realización preferida, R¹ y R⁴ son halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, alquenilo, cicloalquilo o heterociclos. La longitud y la estructura de R¹ y R⁴ no están limitadas de otro modo. Dichos grupos R¹ y R⁴ también pueden unirse entre sí y/o al grupo X para formar ciclos.

55 X se selecciona de un grupo hidrocarburo alifático, un grupo hidrocarburo alicíclico, un grupo hidrocarburo aromático, o un grupo hidrocarburo policíclico, en el que uno o más átomos de H y C pueden ser reemplazados por otros átomos, incluyendo átomos de O, N, S, P, B, y de halógeno. La longitud y la estructura de X no están limitadas de otro modo. En realizaciones preferidas de la presente invención, X es un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀.

60 Los ejemplos no limitantes de ésteres de alfa-cetoácido incluyen: éster dimetilico del ácido 2,3-dioxobutanodioico, éster dipropilico del ácido 2,3-dioxobutanodioico, éster diisopropilico del ácido 2,3-dioxobutanodioico, éster dibutilico

del ácido 2,3-dioxobutanodioico, éster diisobutílico del ácido 2,3-dioxobutanodioico, éster disec-butílico del ácido 2,3-dioxobutanodioico, éster di-*t*-butílico del ácido 2,3-dioxobutanodioico, éster dipentilo del ácido 2,3-dioxobutanodioico, éster diisopentílico del ácido 2,3-dioxobutanodioico, éster di-1,1,1-trifluoro-2-propílico del ácido 2,3-dioxobutanodioico, éster dimetilico del ácido 2,4-dioxopentanodioico, éster dietílico del ácido 2,4-dioxopentanodioico, éster dipropílico del
 5 ácido 2,4-dioxopentanodioico, éster diisopropílico del ácido 2,4-dioxopentanodioico, éster dibutílico del ácido 2,4-dioxopentanodioico, éster diisobutílico del ácido 2,4-dioxopentanodioico, éster disec-butílico del ácido 2,4-dioxopentanodioico, éster di-*t*-butílico del ácido 2,4-dioxopentanodioico, éster dipentílico del ácido 2,4-dioxopentanodioico, éster diisopentílico del ácido 2,4-dioxopentanodioico, éster di-1,1,1-trifluoro-2-propílico del ácido 2,4-dioxopentanodioico, éster dimetilico del ácido 2,5-dioxohexanodioico, éster dietílico del ácido 2,5-dioxohexanodioico, éster dipropílico del ácido 2,5-dioxohexanodioico, éster diisopropílico del ácido 2,5-dioxohexanodioico, éster dibutílico del ácido 2,5-dioxohexanodioico, éster diisobutílico del ácido 2,5-dioxohexanodioico, éster disec-butílico del ácido 2,5-dioxohexanodioico, éster di-*t*-butílico del ácido 2,5-dioxohexanodioico, éster dipentílico del ácido 2,5-dioxohexanodioico, éster diisopentílico del ácido 2,5-dioxohexanodioico, éster di-1,1,1-trifluoro-2-propílico del ácido 2,5-dioxohexanodioico, éster dimetilico del ácido 4-metil-2,6-dioxoheptanodioico, éster dietílico del ácido 4-metil-2,6-dioxoheptanodioico, éster dipropílico del ácido 4-metil-2,6-dioxoheptanodioico, éster dibutílico del ácido 4-metil-2,6-dioxoheptanodioico, éster diisobutílico del ácido 4-metil-2,6-dioxoheptanodioico, éster disec-butílico del ácido 4-metil-2,6-dioxoheptanodioico, éster di-*t*-butílico del ácido 4-metil-2,6-dioxoheptanodioico, éster dipentílico del ácido 4-metil-2,6-dioxoheptanodioico, éster diisopentílico del ácido 4-metil-2,6-dioxoheptanodioico, éster di-1,1,1-trifluoro-2-propílico del ácido 4-metil-2,6-dioxoheptanodioico, 2-[(metoxicarbonil)carbonil]benzoato de metilo, 2-[(etoxicarbonil)carbonil]benzoato de etilo, 2-[(propoxicarbonil) carbonil]benzoato de propilo, 2-[(isopropoxicarbonil) carbonil]benzoato de isopropilo, 2-[(butoxicarbonil) carbonil] benzoato de butilo, 2-[(isobutoxicarbonil)carbonil]benzoato de isobutilo, 2-[(*t*-butoxicarbonil) carbonil]benzoato de *t*-butilo, 2-[(pentiloxicarbonil)carbonil]benzoato de pentilo y 2-[(isopentiloxicarbonil)carbonil]benzoato de isopentilo.

25 En otra realización preferida de la presente invención, los compuestos sin fltato son fosfinatos como se describe en la fórmula 10:



[Fórmula 10]

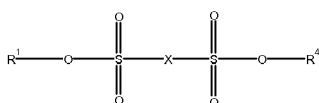
30 En esta realización preferida, R¹, R² y R⁴ son halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, alqueniilo, cicloalquilo o heterociclos. La longitud y la estructura de R¹ y R⁴ no están limitadas de otro modo. Dichos grupos R¹, R² y R⁴ también pueden unirse entre sí y/o al grupo X para formar ciclos.

35 X se selecciona de un grupo hidrocarburo alifático, un grupo hidrocarburo alicíclico, un grupo hidrocarburo aromático, o un grupo hidrocarburo policíclico, en el que uno o más átomos de H y C pueden ser reemplazados por otros átomos, incluyendo átomos de O, N, S, P, B, y de halógeno. La longitud y la estructura de X no están limitadas de otro modo. En realizaciones preferidas de la presente invención, X es un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀.

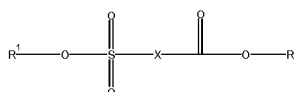
40 Los ejemplos no limitantes de fosfinatos incluyen: éster etílico del ácido 2-(etoxietilfosfinil)-acético, éster propílico del ácido 2-(propoxietilfosfinil)-acético, éster isopropílico del ácido 2-(isopropoxietilfosfinil)-acético, éster butílico del ácido 2-(butoxietilfosfinil)-acético, éster isobutílico del ácido 2-(isobutoxietilfosfinil)-acético, éster *t*-butílico del ácido 2-(*t*-butoxietilfosfinil)-acético, éster pentílico del ácido 2-(pentiloxietilfosfinil)-acético, éster isopentílico del ácido 2-(isopentiloxietilfosfinil)-acético, éster etílico del ácido 2-(etoxifenilfosfinil)-acético, éster propílico del ácido 2-(propoxifenilfosfinil)-acético, éster isopropílico del ácido 2-(isopropoxifenilfosfinil)-acético, éster butílico del ácido 2-(butoxifenilfosfinil)-acético, éster isobutílico del ácido 2-(isobutoxifenilfosfinil)-acético, éster *t*-butílico del ácido 2-(*t*-butoxifenilfosfinil)-acético, éster pentílico del ácido 2-(pentiloxifenilfosfinil)-acético, éster isopentílico del ácido 2-(isopentiloxifenilfosfinil)-acético, éster etílico del ácido 3-(etoxietilfosfinil)-propanoico, éster propílico del ácido 3-(propoxietilfosfinil)-propanoico, éster isopropílico del ácido 3-(isopropoxietilfosfinil)-propanoico, éster butílico del ácido 3-(butoxietilfosfinil)-propanoico, éster isobutílico del ácido 3-(isobutoxietilfosfinil)-propanoico, éster *t*-butílico del ácido 3-(*t*-butoxietilfosfinil)-propanoico, éster pentílico del ácido 3-(pentiloxietilfosfinil)-propanoico, éster isopentílico del ácido 3-(isopentiloxietilfosfinil)-propanoico, éster etílico del ácido 3-(etoxifenilfosfinil)-propanoico, éster propílico del ácido 3-(propoxifenilfosfinil)-propanoico, éster isopropílico del ácido 3-(isopropoxifenilfosfinil)-propanoico, éster butílico del ácido 3-(butoxifenilfosfinil)-propanoico, éster isobutílico del ácido 3-(isobutoxifenilfosfinil)-propanoico, éster *t*-butílico del ácido 3-(*t*-butoxifenilfosfinil)-propanoico, éster pentílico del ácido 3-(pentiloxifenilfosfinil)-propanoico, éster isopentílico del ácido 3-(isopentiloxifenilfosfinil)-propanoico, éster etílico del ácido 3-(etoxietilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster propílico del ácido 3-(propoxietilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster isopropílico del ácido 3-(isopropoxietilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster butílico del ácido 3-(butoxietilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster

isobutílico del ácido 3-(isobutoxietilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster *t*-butílico del ácido 3-(*t*-butoxietilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster pentílico del ácido 3-(pentiloxietilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster isopentílico del ácido 3-(isopentiloxietilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster etílico del ácido 3-(etoxifenilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster propílico del ácido 3-(propoxifenilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster isopropílico del ácido 3-(isopropoxifenilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster butílico del ácido 3-(butoxifenilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster isobutílico del ácido 3-(isobutoxifenilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster *t*-butílico del ácido 3-(*t*-butoxifenilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster pentílico del ácido 3-(pentiloxifenilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster isopentílico del ácido 3-(isopentiloxifenilfosfinil)-2-metil-propanoico, éster etílico del ácido 2-(etoxietilfosfinil)-benzoico, éster propílico del ácido 2-(propoxietilfosfinil)-benzoico, éster isopropílico del ácido 2-(isopropoxietilfosfinil)-benzoico, éster butílico del ácido 2-(butoxietilfosfinil)-benzoico, éster isobutílico del ácido 2-(isobutoxietilfosfinil)-benzoico, éster *t*-butílico del ácido 2-(*t*-butoxietilfosfinil)-benzoico, éster pentílico del ácido 2-(pentiloxietilfosfinil)-benzoico y éster isopentílico del ácido 2-(isopentiloxietilfosfinil)-benzoico.

En otra realización preferida de la presente invención, los compuestos sin ftalato son sulfonatos como se describe en la fórmula 11 y la fórmula 12:



[Fórmula 11]



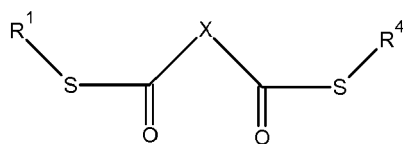
[Fórmula 12]

En esta realización preferida, R¹ y R⁴ son halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, alquenilo, cicloalquilo o heterociclos. La longitud y la estructura de R¹ y R⁴ no están limitadas de otro modo. Dichos grupos R¹ y R⁴ también pueden unirse entre sí y/o al grupo X para formar ciclos.

X se selecciona de un grupo hidrocarburo alifático, un grupo hidrocarburo alicíclico, un grupo hidrocarburo aromático, o un grupo hidrocarburo policíclico, en el que uno o más átomos de H y C pueden ser reemplazados por otros átomos, incluyendo átomos de O, N, S, P, B, y de halógeno. La longitud y la estructura de X no están limitadas de otro modo. En realizaciones preferidas de la presente invención, X es un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀.

Los ejemplos no limitantes de sulfonatos incluyen: éster dimetílico del ácido metanodisulfónico, éster dietílico del ácido metanodisulfónico, éster dipropílico del ácido metanodisulfónico, éster diisopropílico del ácido metanodisulfónico, éster dibutílico del ácido metanodisulfónico, éster diisobutílico del ácido metanodisulfónico, éster disec-butílico del ácido metanodisulfónico, éster di*t*-butílico del ácido metanodisulfónico, éster dipentílico del ácido metanodisulfónico, éster diisopentílico del ácido metanodisulfónico, éster dimetílico del ácido 1,2-etanodisulfónico, éster dietílico del ácido 1,2-etanodisulfónico, éster dipropílico del ácido 1,2-etanodisulfónico, éster diisopropílico del ácido 1,2-etanodisulfónico, éster dibutílico del ácido 1,2-etanodisulfónico, éster diisobutílico del ácido 1,2-etanodisulfónico, éster disec-butílico del ácido 1,2-etanodisulfónico, éster di*t*-butílico del ácido 1,2-etanodisulfónico, éster dipentílico del ácido 1,2-etanodisulfónico, éster diisopentílico del ácido 1,2-etanodisulfónico, éster dimetílico del ácido 1,3-propanodisulfónico, éster dietílico del ácido 1,3-propanodisulfónico, éster dipropílico del ácido 1,3-propanodisulfónico, éster diisopropílico del ácido 1,3-propanodisulfónico, éster dibutílico del ácido 1,3-propanodisulfónico, éster diisobutílico del ácido 1,3-propanodisulfónico, éster disec-butílico del ácido 1,3-propanodisulfónico, éster di*t*-butílico del ácido 1,3-propanodisulfónico, éster dipentílico del ácido 1,3-propanodisulfónico, éster diisopentílico del ácido 1,3-propanodisulfónico, éster dimetílico del ácido 1,2-benzenodisulfónico, éster dietílico del ácido 1,2-benzenodisulfónico, éster dipropílico del ácido 1,2-benzenodisulfónico, éster diisopropílico del ácido 1,2-benzenodisulfónico, éster dibutílico del ácido 1,2-benzenodisulfónico, éster diisobutílico del ácido 1,2-benzenodisulfónico, éster disec-butílico del ácido 1,2-benzenodisulfónico, éster di*t*-butílico del ácido 1,2-benzenodisulfónico, éster dipentílico del ácido 1,2-benzenodisulfónico, éster diisopentílico del ácido 1,2-benzenodisulfónico, éster etílico del ácido 2-(etoxisulfonil)-acético, éster propílico del ácido 2-(propoxisulfonil)-acético, éster isopropílico del ácido 2-(isopropoxisulfonil)-acético, éster butílico del ácido 2-(butoxisulfonil)-acético, éster isobutílico del ácido 2-(isobutoxisulfonil)-acético, éster *t*-butílico del ácido 2-(*t*-butoxisulfonil)-acético, éster pentílico del ácido 2-(pentiloxisulfonil)-acético, éster isopentílico del ácido 2-(isopentiloxisulfonil)-acético, éster etílico del ácido 2-(etoxisulfonil)-propanoico, éster propílico del ácido 2-(propoxisulfonil)-propanoico, éster isopropílico del ácido 2-(isopropoxisulfonil)-propanoico, éster butílico del ácido 2-(butoxisulfonil)-propanoico, éster isobutílico del ácido 2-(isobutoxisulfonil)-propanoico, éster *t*-butílico del ácido del 2-(*t*-butoxisulfonil)-propanoico, éster pentílico del ácido 2-(pentiloxisulfonil)-propanoico, éster isopentílico del ácido 2-(isopentiloxisulfonil)-propanoico, éster etílico del ácido 2-(etoxisulfonil)-benzoico, éster propílico del ácido 2-(propoxisulfonil)-benzoico, éster isopropílico del ácido 2-(isopropoxisulfonil)-benzoico, éster butílico del ácido 2-(butoxisulfonil)-benzoico, éster isobutílico del ácido 2-(isobutoxisulfonil)-benzoico, éster *t*-butílico del ácido 2-(*t*-butoxisulfonil)-benzoico, éster pentílico del ácido 2-(pentiloxisulfonil)-benzoico y éster isopentílico del ácido 2-(isopentiloxisulfonil)-benzoico.

En otra realización preferida de la presente invención, los compuestos sin ftalato son diésteres de ácido carbotioico como se describe en la Fórmula 14:



[Fórmula 14]

En esta realización preferida, R¹ y R⁴ son halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, alquenilo, cicloalquilo o heterociclos. La longitud y la estructura de R¹ y R⁴ no están limitadas de otro modo. Dichos grupos R¹ y R⁴ también pueden unirse entre sí y/o al grupo X para formar ciclos.

X se selecciona de un grupo hidrocarburo alifático, un grupo hidrocarburo alicíclico, un grupo hidrocarburo aromático, o un grupo hidrocarburo policíclico, en el que uno o más átomos de H y C pueden ser reemplazados por otros átomos, incluyendo átomos de O, N, S, P, B, y de halógeno. La longitud y la estructura de X no están limitadas de otro modo. En realizaciones preferidas de la presente invención, X es un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀.

Los ejemplos no limitantes de diésteres del ácido carbotioico incluyen: ácido 1,2-bencenodicarbotioico, éster S,S-dietílico, ácido 1,2-bencenodicarbotioico, éster S,S-dipropílico, ácido 1,2-bencenodicarbotioico, éster S,S-dibutílico y ácido 1,2-bencenodicarbotioico, éster S,S-diisobutílico.

La presente invención proporciona un sistema de catalizador para la polimerización de CH₂=CDH, en el que R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con átomos de carbono C₁₋₁₂, que comprenden el producto de la reacción entre: (a) un componente de catalizador sólido que comprende Mg, Ti y halógeno y un donador de electrones seleccionado de compuestos sin ftalato, como se describe en las Fórmulas 2-12 y 14; (b) compuestos de organoaluminio; y (c) uno o más compuestos donadores de electrones (donadores externos).

El componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según la presente invención comprende preferentemente un producto de reacción de compuestos de titanio, compuesto de magnesio y un compuesto sin ftalato seleccionado entre compuestos de fórmulas 2-12 y 14.

Ejemplos de compuestos de haluro de magnesio que también se pueden usar en la presente invención son fluoruro de magnesio, cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, yoduro de magnesio, acetato de magnesio, nitrato de magnesio, perclorato de magnesio y sulfato de magnesio. Además de esos compuestos de magnesio, pueden usarse compuestos complejos o compuestos dobles de estos compuestos de magnesio con otros compuestos de sales metálicas, o mezclas de estos compuestos de magnesio con otros compuestos de sales metálicas. Las composiciones obtenidas según los procesos antes mencionados en la preparación del componente catalizador pueden ponerse en contacto una o más veces con el compuesto de titanio y también pueden lavarse con un disolvente orgánico.

El componente catalizador de la presente invención se prepara poniendo en contacto complejo de magnesio con un compuesto de titanio de fórmula general Ti(OR)₁X'₄₋₁, en donde X' es un átomo de halógeno; R es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y 1 es un número entero de 0 a 4. Compuestos de titanio de fórmula general Ti(OR)₁X'₄₋₁ también se pueden emplear para la presente invención, tales como:

- [1] tetrahaluros de titanio, tal como TiCl₄, TiBr₄ y TiI₄;
- [2] trihaluros de alcoxítitanio, tal como Ti(OCH₃)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(O-n-C₄H₉)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Br₃ y Ti(O-iso-C₄H₉)Br₃;
- [3] dihaluros de dialcoxítitanio, tales como Ti(OCH₃)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂, Ti(O-n-C₄H₉)₂Cl₃, y Ti(OC₂H₅)₂Br₂;
- [4] monohaluros de trialcoxítitanio, tales como Ti(OCH₃)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(O-n-C₄H₉)₃Cl y Ti(OC₂H₅)₃Br;
- [5] tetraalcoxítitanios, tales como Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(O-n-C₄H₉)₄, Ti(O-iso-C₄H₉)₄ y Ti(O-2-etilhexilo); y
- [6] otros compuestos tales como Ti[OC(CH₃)CH-CO-CH]₂Cl₂, Ti[N(C₂H₅)₂]Cl₃, Ti[N(C₆H₅)₂]Cl₃, Ti(C₆H₅COO)Cl₃, [N(C₄H₉)₄]₂TiCl₆, [N(CH₃)₄]₂TiCl₉, TiBr₄, TiCl₃OSO₂C₆H₅, y LiTi(OC₃H₇)₂Cl₃.

Compuestos de silicio representados por las fórmulas generales SiR₁(OR')₄₋₁ y SiR₁(NR'₂)₄₋₁, también se pueden utilizar como donador de electrones externo, en donde R es hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo; R' es un grupo alquilo o un grupo arilo; y m puede ser 0-4. De estos, se prefieren especialmente los grupos alcoxi que tienen compuestos de organosilicio que contienen nitrógeno. Ejemplos específicos de estos compuestos incluyen, pero sin limitación, trimetildimetoxisilano, trietilmetoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, dicitclohexildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexiliso-butildimetoxisilano, ciclohexil-1,1,2-trimetilpropildimetoxisilano, α-naftil-1,1,2-trimetilpropildimetoxisilano, n-tetradecanil-1,1,2-trimetilpropildimetoxisilano, ciclopentilmetildimetoxisilano, ciclopentiletildimetoxisilano,

ciclopentilpropildimetoxisilano, ciclopentil-t-butildimetoxisilano, ciclopentil-1,1,2-trimetilpropildimetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, ciclopentilciclohexildimetoxisilano, t-butilmeldimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, t-butilpropildimetoxisilano, di-t-butildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, γ -cloropropiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltriethoxisilano, viniltriethoxisilano, butiltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, clorotriethoxisilano, etiltriisopropoxisilano, viniltributoxisilano, metil-t-butoxidimetoxisilano, isopropil-t-butoxidimetoxisilano, ciclopentil-tbutoxidimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropiltrimetoxisilano, silicato de tetraetilo, silicato de tetrabutilo, trimetilfenoxisilano, metiltrialoxisilano, viniltris(β -metoxietoxi)silano, viniltrisacetoxisilano, dimetiltetraetoxidisiloxano, 4,9-di-*terc*-butil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-spiro[4.4]nonano, 4,9-dibutil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-silaspiro[4.4]nonano, 4,9-dietil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-silaspiro [4.4]nonano, 4,9-difenil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-silaspiro[4.4]nonano, 4,9-dibencil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-silaspiro[4.4]nonano, 5,11-dimetil-2,8-difenil-1,7-dioxa-5,11-diaza-6-silaspiro[5.5]undecano, 4,9-di-*terc*-butil-2,7-difenil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-silaspiro[4.4]nonano, 4,9-diisopropil-2,3,7,8-tetrafenil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-silaspiro[4.4]nonano, 4,9-di-*terc*-butil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-spiro[4.4]nonano, 4,9-dibutil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano, 4,9-dietil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-silaspiro [4.4]nonano, 4,9-difenil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro[4.4]nonano, 4,9-dibencil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-sila-espiro [4.4] nonano, 5,11-dimetil-2,8-difenil-1,7-dioxa-5,11-diaza-6-sila-spiro[5.5]undecano, 4,9-di-*terc*-butil-2,7-difenil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-silaspiro[4.4]nonano y 4,9-diisopropil-2,3,7,8-tetrafenil-1,6-dioxa-4,9-diaza-5-silaspiro[4.4]nonano. Uno o más de estos compuestos organosilícicos se pueden usar aquí solos o combinados.

Los compuestos de organoaluminio de la presente invención consisten en cualquiera de los grupos alquilo, átomos de halógeno, átomos de hidrógeno y grupos alcoxi, aluminoxanos y sus mezclas. Pueden incluir trialquilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio y triocetilaluminio; monocloruros de dialquilaluminio tales como monocloruro de dietilaluminio, monocloruro de diisopropilaluminio, monocloruro de diisobutilaluminio y monocloruro de dioctilaluminio; sesquihaluros de alquilaluminio tales como sesquicloruro de etilaluminio; y aluminoxanos lineales tales como metilaluminoxanec. Los compuestos de organoaluminio preferidos son los trialquilaluminios con grupos alquilo inferiores, cada uno de los cuales tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y los más preferidos son el trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio y triisobutilaluminio. Uno o más de estos compuestos de organoaluminio se pueden usar solos o combinados. Otro compuesto de organoaluminio (C) aceptable incluye compuestos que contienen dos o más átomos de aluminio unidos entre sí a través de heteroátomos, tales como: $(C_2H_5)_2Al-O-(C_2H_5)_2$; $(C_2H_5)_2Al-N(C_6H_5)-Al(C_2H_5)_2$; y $(C_2H_5)_2Al-O-SO_2-OAl(C_2H_5)_2$.

El componente catalizador de la presente invención no está limitado por el proceso de polimerización, y la polimerización de olefinas se puede realizar en presencia o ausencia de, un disolvente orgánico. Los monómeros de olefina se pueden usar en estado gaseoso o líquido dependiendo de la polimerización como suspensión, procesos en fase líquida o gaseosa, o en una combinación de procesos en fase líquida y gaseosa utilizando reactores separados, todos los cuales pueden realizarse por lotes o de forma continua. La poliolefina se puede obtener directamente del proceso en fase gaseosa, o se puede obtener por aislamiento y recuperación del disolvente del proceso en suspensión, de acuerdo con métodos conocidos convencionalmente. El monómero de olefina se puede añadir antes, con o después de la adición del sistema de catalizador de tipo Ziegler-Natta al reactor de polimerización.

El componente catalizador de la presente invención se combina con el compuesto de silicio mencionado anteriormente y un compuesto de organoaluminio para la polimerización de olefinas. El compuesto de organoaluminio se usa en una relación molar de 1 a 1000 por átomo de titanio en el componente catalizador, y el compuesto de silicio se usa en una relación molar de menos de 1, preferentemente de 0,005 a 0,5 por mol del compuesto de organoaluminio. El peso molecular de los polímeros puede controlarse mediante métodos conocidos, preferentemente usando hidrógeno. Con el componente catalizador producido de acuerdo con la presente divulgación, el peso molecular puede controlarse adecuadamente con hidrógeno cuando la polimerización se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas, p. ej., de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 105 °C. Este control del peso molecular puede evidenciarse mediante un cambio positivo medible del índice de fluidez (MFR).

No existen restricciones particulares sobre las condiciones de polimerización para la producción de poliolefinas mediante los métodos de la presente divulgación, como la temperatura de polimerización, tiempo de polimerización, presión de polimerización o concentración de monómero. La temperatura de polimerización es generalmente de alrededor de 40 °C a alrededor de 90 °C, y la presión de polimerización es generalmente de una atmósfera o superior. El componente catalizador de la presente invención se puede precontactar con pequeñas cantidades de monómero de olefina, bien conocido en la técnica como prepolimerización, en un disolvente hidrocarburo a una temperatura de aproximadamente 60 °C o inferior durante un tiempo suficiente para producir una cantidad de polímero de 0,5 a 3 veces el peso del catalizador. Si tal prepolimerización se realiza en monómero líquido o gaseoso, la cantidad de polímero resultante es generalmente hasta 1000 veces el peso del catalizador.

Los ejemplos de olefinas homopolimerizadas o copolimerizadas mediante el uso del componente catalizador de la presente invención incluyen olefinas de fórmula general $CH_2=CDH$, donde R es H o alquilo lineal o ramificado C_{1-12} , tales como etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, octeno-1, y similares. El componente catalizador de la presente puede emplearse en los procesos en los que se polimeriza etileno y se prefieren los procesos que implican la homopolimerización o copolimerización de propileno. Los procesos de polimerización de olefinas que pueden usarse de acuerdo con la presente invención no están generalmente limitados.

Ejemplos

Ejemplos que queden fuera del alcance de las reivindicaciones se prevén solo con fines de referencia.

- 5 Para facilitar una mejor comprensión de la presente invención, se dan los siguientes ejemplos de ciertos aspectos de la presente invención. De ninguna manera deben leerse los siguientes ejemplos para limitar o definir el alcance completo de la invención.

10 Se utilizaron GC/MS y ¹H-RMN para caracterizar y determinar los compuestos sintetizados. La información del instrumento se adopta en este caso como referencia.

15 El instrumento GC/MS (cromatógrafo de gases con espectrometría de masas), con software Chemstation G1701BA versión B.01.00 para procesamiento de datos, se utiliza para determinar el compuesto objetivo y la pureza: Cromatografía de gases: Agilent 5890 Serie II Plus; Inyector: Agilent 7673 Auto Inyector; Detector de espectros de masas: Agilent 5989B.

20 La columna era una Phenomenex ZB-5ms 5 % de Polisilarileno y 95 % de Polidimetilsiloxano con unas dimensiones de 30 metros de longitud, 0,25 mm de DI y espesor de película de 1,00 micrómetros. Las condiciones de cromatografía fueron las siguientes: temperatura de entrada del GC 250 °C; programa de temperatura del horno ajustado a 50 °C inicialmente, hasta 130 °C a 35 °C por minuto, y hasta 320 °C a 12 °C por minuto y se mantuvo durante 6 minutos; caudal de columna de 1,0 ml/min; un caudal dividido de 1:75; volumen de inyección de 1,0 microlitros; e intervalo de barrido de espectros de masas 50-650 uma. Los espectros de masas se obtuvieron del modo TIC (cromatograma de iones totales) después de la separación por GC.

25 La medición de ¹H-RMN (resonancia magnética nuclear de protones) es del espectrómetro Avance de 400 MHz, a menos que se especifique lo contrario, en disolvente CDCl₃ y con TMS como patrón interno.

30 La composición de catalizador sólido y los polímeros en los ejemplos se midieron según los métodos descritos en el presente documento. Los siguientes métodos analíticos se utilizan para caracterizar el polímero.

35 Componentes solubles en xileno (XS): Se añadieron 5,0 g del polímero a 500 ml de xilenos (bp: 137~140 °C) y se disolvieron manteniendo la mezcla en el punto de ebullición durante una hora. La mezcla se enfrió a 5 °C en 20 minutos en un baño de agua helada. Posteriormente, el baño de agua helada se reemplazó con un baño de agua a 20 °C y la mezcla se equilibró a 20 °C durante 30 minutos. Las materias solubles se separaron de las materias insolubles por filtración. Los componentes solubles se secaron con calor y el polímero así obtenido se determinó como componentes solubles en xileno (% en peso).

Índice de fluidez: ASTM D-1238, determinado a 230 °C, bajo una carga de 2,16 kg.

40 Peso molecular (Mn y Mw): Se obtuvieron el peso molecular promedio en peso (Mw), el peso molecular promedio en número (Mn) y la distribución del peso molecular (Mw/Mn) de los polímeros mediante cromatografía de permeación en gel en el sistema Waters GPCV 2000 usando columnas Polymer Labs Plgel 10 um MIXED-B LS 300 x 7,5 mm y 1,2,4-triclorobenceno (TCB) como fase móvil. La fase móvil se establece en 1,0 ml/min y la temperatura se establece en 145 °C. Las muestras de polímero se calientan a 150 °C durante dos horas. El volumen de inyección es de 299 microlitros. Se utiliza la calibración con patrones estrechos de poliestireno para calcular el peso molecular.

50 Etóxido de magnesio (98 %), tetrahidrofurano anhidro (THF, 99,9 %), acetato de etilo (99,8 %), sulfato de sodio anhidro (99,0 %), tolueno anhidro (99,8 %), TiCl₄ (99,9%), n-heptano anhidro (99 %), piridina anhidra (99,8 %), 2,4-pentanodiol (98,0 %), cloruro de benzoilo (99 %), cloruro de ftaloilo (90 %), cloruro de oxalilo (98,0 %), ácido fenilglioxílico (98,0 %), cloruro difenilfosfínico (98,0 %), di-p-tosilato de 1,3-propanodiol (98,0 %), di(p-toluenosulfonato) de etileno, 2-metil-1-propanotiol (92,0 %), 2,3-butanoditioil (99 %), ftalato de diisobutilo (99 %) y trietilaluminio (93 %) se adquirieron todos de Sigma-Aldrich Co. de Milwaukee, WI, EE. UU.

55 El diisopropildimetoxisilano (donador DIP) se adquirió de Gelest, Inc. de Morrisville, PA, EE. UU.

A menos que se indique de otra manera, todas las reacciones se realizaron en una atmósfera inerte.

Ejemplo 1

60 Síntesis de S,S-diisobutil-1,2-bencenodicarbotioato

65 Un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml se carga con 100 ml de THF anhidro, 10,2 g (50 mmol) de cloruro de ftaloilo y 10,5 g (117 mmol) de 2-metil-1-propanotiol. A esta solución con agitación se añaden gota a gota 30 ml de solución en THF de 9,5 g de piridina (120 mmol) durante 20 minutos. Después de la finalización de la adición, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora y después se calienta a reflujo durante 4 horas. Una vez que la mezcla se enfría a temperatura ambiente, la mezcla se filtra y se obtiene una solución clara. Después de que el disolvente y

la impureza de bajo punto de ebullición se eliminan a 100 °C al vacío y el residuo se enfría a temperatura ambiente, al residuo se añadieron 30 ml de acetato de etilo y luego se añadieron 20 ml de solución salina saturada. La fase orgánica se separa y la fase acuosa se extrae dos veces con 20 ml de acetato de etilo. La fase orgánica combinada se secó sobre sulfato sódico anhidro. Después de retirar el disolvente, el producto bruto se calienta y se destila a alto vacío y se obtienen unos 11,7 g de líquido viscoso incoloro. El nombre y la estructura de este compuesto se proporcionan en la Tabla 1.

¹H-RMN (CDCl₃/TMS) δ (ppm): 1,01-1,05 (d, 12H, CH₃), 1,90-1,97 (m, 2H, CH), 2,96-2,99 (d, 4H, -SCH₂-), 7,51-7,70 (m, 4H, ArH).

Ejemplo 2

Síntesis de éster S,S'-2,3-butanodiolico del ácido bencenocarbotioico

El procedimiento de síntesis es el mismo que se describe en el Ejemplo 1, excepto que se utilizan 6,0 g (50 mmol) de 2,3-butanodiol y 16,1 g (115 mmol) de cloruro de benzoilo para reemplazar el 2-metil-1-propanotiol y el cloruro de ftaloilo, respectivamente. Después de la purificación, se obtienen 11,2 g de aceite viscoso incoloro. El nombre y la estructura de este compuesto se proporcionan en la Tabla 1.

¹H-RMN (CDCl₃/TMS) δ (ppm): 1,49-1,54 (d, 6H, CH₃), 4,21-4,25 (m, 2H, -SCH-), 7,41-7,97 (m, 10H, ArH).

Ejemplo 3

Síntesis de difenilgloxilato de 2,4-pentanodiol

(1) Preparación de cloruro de fenilgloxiloilo

Un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 ml se carga con 12,0 g (80 mmol) de ácido fenilgloxílico y 41,0 g (320 mmol) de cloruro de oxalilo. La mezcla se calienta y se somete a reflujo durante 2 horas y luego se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después de eliminar el exceso de cloruro de oxalilo por destilación, el residuo se enfría y está listo para la siguiente etapa.

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

Al matraz que contiene cloruro de fenilgloxiloilo de la etapa (1), se añaden 120 ml de THF y 3,1 g de 2,4-pentanodiol (30 mmol). A esta solución con agitación se añaden gota a gota 30 ml de solución en THF de 12,0 g de piridina (150 mmol) durante 30 minutos. Después de la finalización de la adición, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora y después se calienta a reflujo durante 4 horas. Una vez que la mezcla se enfría a temperatura ambiente, la mezcla se filtra y se obtiene una solución clara. La solución se lava dos veces con 20 ml de solución salina saturada. La fase orgánica se separa y la fase acuosa se extrae dos veces con 20 ml de acetato de etilo. La fase orgánica combinada se secó sobre sulfato sódico anhidro. Después de eliminar el disolvente y la purificación, se obtienen 8,1 g de líquido viscoso incoloro. El compuesto objetivo está determinado por ¹H-RMN y GC/MS. El nombre y la estructura de este compuesto se proporcionan en la Tabla 1.

¹H-RMN (CDCl₃/TMS) δ (ppm): 1,32-1,43 (d, 6H, CH₃), 1,77-2,35 (m, 2H, -CH₂-), 5,18-5,46 (m, 2H, -OCH-), 7,31-8,13 (m, 10H, ArH).

Ejemplo 4

Síntesis de benzoato fenilgloxilato de 2,4-pentanodiol

(1) Preparación de monobenzoato de 2,4-pentanodiol

Un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml se carga con 60 ml de THF anhidro, 21,0 g (200 mmol) de 2,4-pentanodiol y 3,6 g (45 mmol) de piridina. A esta solución con agitación se añaden gota a gota 30 ml de solución en THF de 5,6 g (40 mmol) de cloruro de benzoilo durante 30 minutos. Después de la finalización de la adición, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego se calienta a reflujo durante 3 horas y luego se agita durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se filtra y se obtiene una solución clara. Después de retirar el disolvente, la mezcla se calienta y se destila al vacío para retirar el exceso de 2,4-pentanodiol. El monobenzoato de 2,4-pentanodiol bruto se puede usar para la siguiente etapa.

(2) Síntesis de benzoato fenilgloxilato de 2,4-pentanodiol

Al matraz I que contiene monobenzoato de 2,4-pentanodiol obtenido en la etapa (1), se añaden 100 ml de THF anhidro con agitación. Al matraz-II que contiene cloruro de fenilgloxiloilo preparado a partir de la etapa 1 del ejemplo 3, se añaden 50 ml de THF anhidro con agitación. Después de disolverse, la mezcla del matraz-II se transfiere lentamente

al matraz-I. A la solución del matraz-I con agitación, se añade gota a gota 30 ml de solución en THF de 6,0 g de piridina (75 mmol) durante 20 minutos. Después de la finalización de la adición, la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora y después se calienta a reflujo durante 2 horas. Una vez que la mezcla se enfría a temperatura ambiente, la mezcla se filtra y se obtiene una solución clara. La solución se lava dos veces con 20 ml de solución salina saturada y la fase orgánica se separa y la fase acuosa se extrae dos veces con 20 ml de acetato de etilo. La fase orgánica combinada se secó sobre sulfato sódico anhidro. Después de eliminar el disolvente y la purificación, se obtienen 7,6 g de líquido viscoso incoloro. El compuesto objetivo está determinado por ¹H-RMN y GC/MS. El nombre y la estructura de este compuesto se proporcionan en la Tabla 1.

¹H-RMN (CDCl₃/TMS) δ (ppm): 1,31-1,42 (d, 6H, CH₃), 1,72-2,39 (m, 2H, -CH₂-), 5,20-5,40 (m, 2H,-OCH-), 7,41-8,19 (m, 10H, ArH).

Ejemplo 5

Síntesis de bis(difenilfosfinato) de 2,4-pentanodiol

Un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml se carga con 10 ml de diclorometano anhidro, 26,4 g (112 mmol) de cloruro difenilfosfínico y 5,0 g (48 mmol) de 2,4-pentanodiol. La mezcla se enfría en un baño de hielo y se añaden gota a gota durante 30 minutos 30 ml de solución en THF de 9,5 g de piridina (120 mmol). La mezcla se agita en baño de hielo durante 1 hora y a temperatura ambiente durante la noche, luego la mezcla se filtra y se obtiene una solución clara. Después el disolvente y la impureza de bajo punto de ebullición se eliminan a 150 °C al vacío y el residuo se enfría a temperatura ambiente. Al residuo se añadieron 30 ml de acetato de etilo y luego la solución se filtró. Después de eliminar el disolvente y la purificación, se obtienen 16,2 g de compuesto pegajoso. El nombre y la estructura de este compuesto se proporcionan en la Tabla 1.

¹H-RMN (CDCl₃/TMS) δ (ppm): 1,21-1,52 (d, 6H, CH₃), 1,75-2,45 (m, 2H, -CH₂-), 4,11-4,75 (m, 2H,-OCH-), 7,3-7,97 (m, 20H, ArH).

Ejemplo 6

Síntesis de benzoato difenilfosfinato de 2,4-pentanodiol

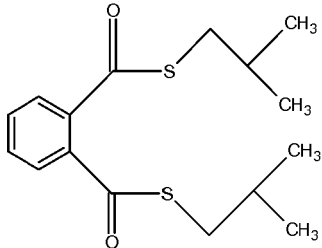
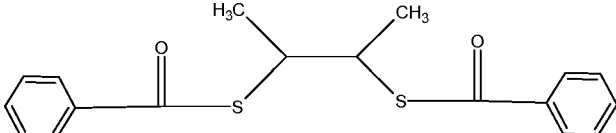
(1) El monobenzoato de 2,4-pentanodiol se prepara siguiendo la etapa (1) del ejemplo 4.

(2) Síntesis de benzoato difenilfosfinato de 2,4-pentanodiol

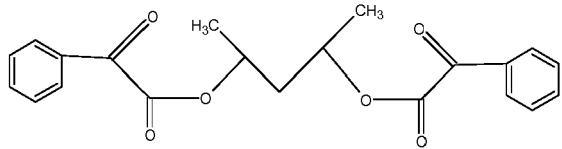
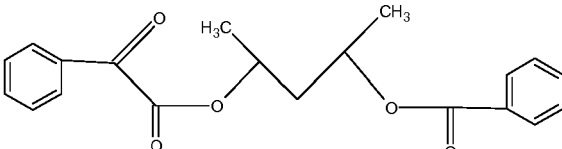
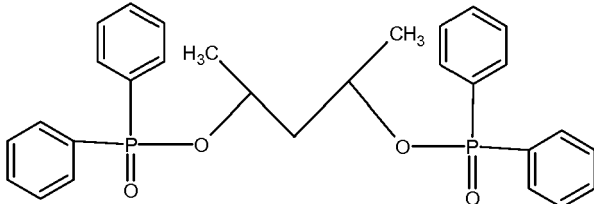
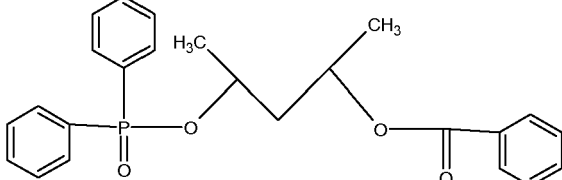
Al matraz de monobenzoato de 2,4-pentanodiol obtenido en la etapa (1) del ejemplo 4, se carga con 100 ml de diclorometano anhidro y 3,6 g (45 mmol) de piridina. La mezcla se enfría en baño de hielo y se añaden gota a gota durante 30 minutos 9,5 g (40 mmol) de cloruro difenilfosfínico en 30 ml de solución de diclorometano. Después de la finalización de la adición, la mezcla se agita en baño de hielo durante 1 hora y a temperatura ambiente durante la noche, luego la mezcla se filtra y se obtiene una solución clara. Después el disolvente y la impureza de bajo punto de ebullición se eliminan a 150 °C al vacío y el residuo se enfría a temperatura ambiente. Al residuo se añadieron 30 ml de acetato de etilo y luego la solución se filtró. Después de eliminar el disolvente y la purificación, se obtienen 8,5 g de líquido pegajoso incoloro. El nombre y la estructura de este compuesto se proporcionan en la Tabla 1.

¹H-RMN (CDCl₃/TMS) δ (ppm): 1,25-1,48 (d, 6H, CH₃), 1,73-2,39 (m, 2H, -CH₂-), 4,55 - 5,36 (m, 2H,-OCH-), 7,25-8,1 (m, 15H, ArH).

Tabla 1

Ejemplos	Nombre	Estructura
Ej. 1	S,S-diisobutil-1,2-bencenodicarbotioato	
Ej. 2	éster S,S'-2,3-butanodiílico del ácido bencenocarbotioico	

(continuación)

Ejemplos	Nombre	Estructura
Ej. 3	difenilglioxilato de 2,4-pentanodiol	
Ej. 4	benzoato fenilglioxilato de 2,4-pentanodiol	
Ej. 5	bis (difenilfosfinato) de 2,4-pentanodiol	
Ej. 6	benzoato difenilfosfinato de 2,4-pentanodiol	

Los siguientes ejemplos demuestran la aplicación de compuestos sin ftalato seleccionados en la preparación de catalizadores de Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas.

5

Ejemplo 7

(a) Preparación de un componente catalizador sólido:

- 10 A un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con agitador y termómetro, que se purga a fondo con nitrógeno anhidro, se introdujeron 6,0 g de etóxido de magnesio y 80 ml de tolueno anhidro para formar una suspensión. 20 ml de $TiCl_4$ se añadió a través de una cánula de acero inoxidable. La temperatura de la mezcla se elevó gradualmente a 80 °C y se añadieron posteriormente 2,35 g de S,S-diisobutil-1,2-bencenodicarboxiato, obtenido a partir del Ejemplo 1. Luego se aumentó la temperatura de la mezcla a 110 °C y se mantuvo durante 2 horas con agitación. La mezcla caliente se transfirió a un reactor tipo Schlenk equipado con un agitador motorizado y un disco de filtro fritado, que se calienta y se mantiene a la temperatura de 100 °C. El sólido resultante se filtró y se lavó dos veces con 60 ml de tolueno anhidro a 90 °C, y luego se añadieron 80 ml de tolueno anhidro fresco y 20 ml de $TiCl_4$ al sólido filtrado. Luego, la temperatura de la mezcla se calentó a 110 °C y se agitó durante 2 horas. El sólido residual se filtró y se lavó con tolueno anhidro tres veces a 90 °C, y con heptano anhidro dos veces a 90 °C y una vez a temperatura ambiente. El catalizador final se recogió y se secó al vacío para obtener una composición sólida.

20

(B) Polimerización en suspensión de propileno

- 25 El propileno se polimerizó utilizando un autoclave de acero inoxidable de 2 litros a escala de laboratorio equipado con un agitador y una camisa para calentar y enfriar, que se calentó a una temperatura superior a 100 °C y se expulsó todo rastro de humedad y aire con una purga de nitrógeno. Después de dejar que el reactor se enfríe a 50 °C, en nitrógeno, se introdujo un litro de heptano anhidro en el reactor, y luego se añadieron 2,5 mmol de trietilaluminio y 0,2 mmol de diisopropildimetoxisilano (donador DIP), y luego se obtuvieron aproximadamente 30,0 mg del catalizador sólido como se describió anteriormente en la suspensión de heptano y se añadió sucesivamente en el autoclave. La temperatura del autoclave se mantuvo a 50 °C y la presión del autoclave se elevó a 34,47 kPa (5,0 psig) introduciendo nitrógeno. Se lavó hidrógeno en un recipiente de 150 ml con una presión de 8 psig en el reactor con propileno.

30

A continuación, la temperatura del reactor se elevó a 70 °C y la presión total del reactor se elevó a 620,58 kPa (90

psig) alimentando propileno. La reacción se mantuvo durante 1 hora en estas condiciones con una alimentación continua de propileno para mantener una presión total constante durante el transcurso de la polimerización. A continuación, el sistema se enfrió a 50 °C y se ventiló para reducir la presión a 0 kPa (0 psig). Se abrió el reactor y se añadieron 500 ml de metanol al reactor y la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos y luego se filtró para obtener el producto polimérico. El polímero obtenido se secó al vacío a 80 °C durante 6 horas. El polímero se pesó y analizó con índice de fluidez (MFR) y soluble en xileno (% de XS). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 8-12

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 7 excepto que se usaron los compuestos sintetizados de los Ejemplos 2-6 en lugar del compuesto S,S-diisobutil-1,2-benzenodicarbotioato obtenido del Ejemplo 1. La relación molar entre el etóxido de magnesio y los compuestos sintetizados de los ejemplos 2 a 6 es de aproximadamente 7, que es lo mismo que el ejemplo 7. El polímero se pesó y analizó con índice de fluidez (MFR) y soluble en xileno (% de XS). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 13

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 7 excepto que se usó di-p-tosilato de 1,3-propanodiol en lugar del compuesto S,S-diisobutil-1,2-benzenodicarbotioato obtenido del Ejemplo 1. El polímero se pesó y analizó con índice de fluidez (MFR) y soluble en xileno (% de XS). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 14

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 7 excepto que se usó di(p-toluenosulfonato) de etileno en lugar del compuesto S,S-diisobutil-1,2-benzenodicarbotioato obtenido del Ejemplo 1. El polímero se pesó y analizó con índice de fluidez (MFR) y soluble en xileno (% de XS). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo

La preparación del catalizador y la polimerización son las mismas que en el Ejemplo 7 excepto que se usa ftalato de diisobutilo en lugar del compuesto S,S-diisobutil-1,2-benzenodicarbotioato obtenido del Ejemplo 1. La relación molar entre etóxido de magnesio y ftalato de diisobutilo es aproximadamente 7, que es lo mismo que el ejemplo 7. El polímero se pesó y analizó con índice de fluidez (MFR) y soluble en xileno (% de XS). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

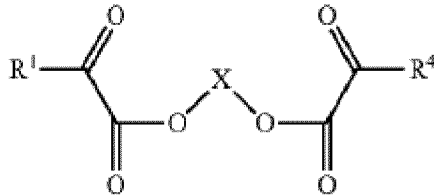
Ejemplos	Donador interno	Donador externo	AC (gPP / gCat)	MFR (g/ 10min)	XS (%)	Mw/Mn
Ej. 7	S,S-diisobutil-1,2-benzenodicarbotioato	DIP	1897	4,4	2,7	5,0
Ej. 8	éster S,S'-2,3-butanodifílico del ácido benzenocarbotioico	DIP	636	13,1	2,1	4,9
Ej. 9	difenilgloxilato de 2,4-pentanodiol	DIP	2633	8,4	2,5	4,8
Ej. 10	benzoato fenilgloxilato de 2,4-pentanodiol	DIP	3125	7,6	2,6	4,9
Ej. 11	bis (difenilfosfinato) de 2,4-pentanodiol	DIP	1253	5,7	4,9	6,2
Ej. 12	benzoato difenilfosfinato de 2,4-pentanodiol	DIP	2333	5,4	2,7	5,3
Ej. 13	di-p-tosilato de 1,3-propanodiol	DIP	737	11,6	2,7	7,3
Ej. 14	di(p-toluenosulfonato de etileno	DIP	1234	7,1	2,3	6,3
Ej. comp. 1	Ftalato de diisobutilo	DIP	3766	3,2	1,2	5,3

Esta invención proporciona un sistema de catalizador que es capaz de producir polipropileno con una isotacticidad aceptable y un alto MFR. Como se muestra en la Tabla 2, el polímero de propileno producido utilizando los componentes catalizadores de la presente invención presenta un valor de MFR superior a 4,0, superior a 7,0, superior a 10,0 o superior a 13,0 con una isotacticidad aceptable. Por otro lado, el ejemplo comparativo 1 con ftalato de diisobutilo como donador interno produjo polímero de propileno con un valor de MFR de 3,2. De esta manera, el sistema de catalizador de la presente invención ofrece más flexibilidad a las aplicaciones en lo que respecta a la alta relación de flujo de fusión y el amplio intervalo de distribución molecular. También proporciona un enfoque más amplio para producir poliolefinas libres de ftalato, eliminando así los problemas ambientales y de salud relacionados con los productos que contienen ftalato.

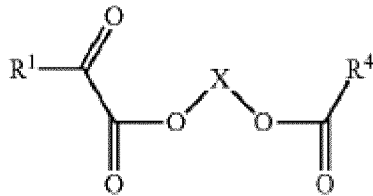
REIVINDICACIONES

1. Un sistema de catalizador para la polimerización o copolimerización de alfa-olefinas que comprende:

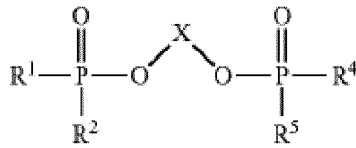
- 5 (1) un componente catalizador sólido de tipo Ziegler-Natta que comprende titanio, magnesio, halógeno y un donador de electrones interno que comprende al menos un compuesto sin ftalato seleccionado de las siguientes Fórmulas 2-12 y 14:



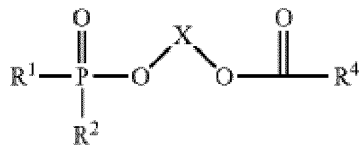
[Fórmula 2]



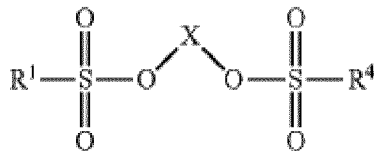
[Fórmula 3]



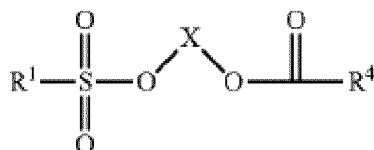
[Fórmula 4]



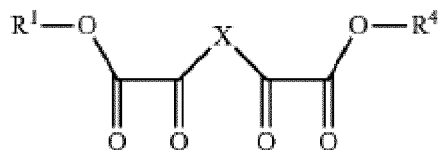
[Fórmula 5]



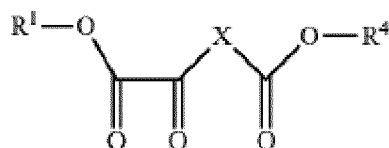
[Fórmula 6]



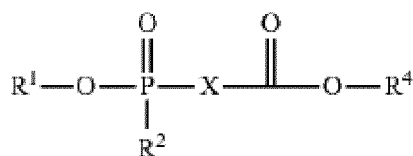
[Fórmula 7]



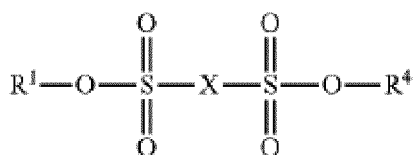
[Fórmula 8]



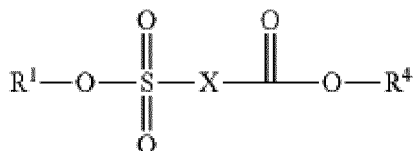
[Fórmula 9]



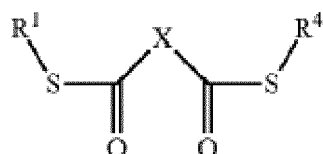
[Fórmula 10]



[Fórmula 11]



[Fórmula 12]



[Fórmula 14]

en donde R¹, R², R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, alqueniilo, cicloalquilo o heterociclos; y en donde X es un grupo hidrocarburo C₁-C₂₀; y

- 5 (2) compuestos de organoaluminio; y
 (3) uno o más compuestos donadores de electrones externos.

2. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde R¹, R², R⁴ y R⁵ pueden unirse entre sí y/o al grupo X para formar ciclos.

10 3. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el al menos un compuesto sin ftalato es S,S-diisobutil-1,2-benzenodicarbotioato.

15 4. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el al menos un compuesto sin ftalato es difenilglioaxilato de 2,4-pentanodiol.

5. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el al menos un compuesto sin ftalato es benzoato

fenilgloxilato de 2,4-pentanodiol.

6. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el al menos un compuesto sin ftalato es bis(difenilfosfinato) de 2,4-pentanodiol.

5

7. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el al menos un compuesto sin ftalato es benzoato difenilfosfinato de 2,4-pentanodiol.