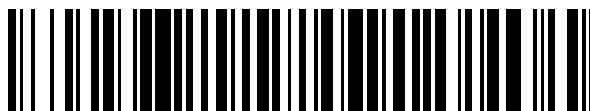


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 191**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2008 E 08846191 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2206731**

54 Título: **Componente catalizador de titanio sólido, catalizador de polimerización de olefinas, y método de polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

01.11.2007 JP 2007285080

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

29.10.2013

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, HIGASHI-SHIMBASHI 1-CHOME MINATO-KU
TOKYO 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**MATSUNAGA, KAZUHISA;
TSURU, KAZUTAKA;
KAWAKITA, KAZUMITSU;
JINNAI, TAKASHI y
SHINOZAKI, TETSUNORI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 427 191 T3

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

DESCRIPCIÓN

Componente catalizador de titanio sólido, catalizador de polimerización de olefinas, y método de polimerización de olefinas

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un componente catalizador de titanio sólido que se utiliza para la polimerización de olefinas, utilizado particularmente para la polimerización de α -olefina preferiblemente. Además, la presente invención se refiere a un catalizador de polimerización de olefinas que contiene el componente catalizador de titanio sólido anterior. Por otra parte, la presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de una olefina utilizando el catalizador de polimerización de olefinas anterior.

10

Técnica anterior

15

Un catalizador que contiene un compuesto de titanio soportado sobre un magnesio halogenado en un estado activo ha sido conocido convencionalmente como un catalizador utilizado para la producción de polímeros de olefinas tales como etileno, un homopolímero de α -olefina, y un copolímero de etileno- α -olefina, etc. (En lo sucesivo, el significado de la polimerización incluye no sólo la homopolimerización sino también la copolimerización tal como la copolimerización al azar, copolimerización en bloque, etc.)

20

Como catalizador de polimerización de olefinas tales, son ampliamente conocidos un catalizador denominado catalizador de Zeigler-Natta que comprende tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio y un catalizador que comprende un compuesto organometálico y un componente catalizador de titanio sólido que comprende magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones.

25

El último catalizador muestra una alta actividad para la polimerización de etileno, y α -olefinas tales como propileno, buteno-1, etc. Por otra parte, un polímero de α -olefina resultante tiene a veces alta estereorregularidad.

30

El documento JP-A-S58(1983)-83006 (Documento de Patente 1) y el documento JP-A-S56(1981)-811 (Documento de Patente 2) describen cuando, de estos catalizadores, se soporta un componente catalizador de titanio sólido en el que un donador de electrones seleccionado de entre ésteres de ácidos carboxílicos tipificados por éster de ácido ftálico, se utilizan particularmente un compuesto de aluminio-alquilo como componente co-catalizador y un compuesto de silicio que tiene al menos una estructura representada por Si-OR (en la fórmula, R es un grupo hidrocarbonado), se pueden conseguir una excelente actividad de polimerización y estereoespecificidad.

35

Se sabe que se prefiere la ampliación de un diámetro de partícula de catalizador desde los puntos de vista del "aumento de la cantidad de caucho en la preparación de copolímeros de impacto" o la "prevención de las partículas de la dispersión en una etapa en fase de gas". Los métodos que se describen en los documentos de patentes anteriores incluyen una etapa en la que se permite que un compuesto de magnesio en estado líquido se ponga en contacto con un compuesto de titanio en estado líquido. Los documentos describen adicionalmente, que los polímeros resultantes preparados utilizando estos catalizadores muestran una buena morfología y se pueden preparar por medio de un método relativamente simple, pero es difícil ampliar el diámetro de partícula del catalizador.

40

Como método para producir un catalizador que tiene un diámetro de partícula grande, se describen un método de utilización de un aducto que tiene un diámetro grande que comprende $MgCl_2$ y etanol como portador (JP-A-2004-2742 (Documento de patente 3), etc.), un método de utilización de un portador que tiene un diámetro de partícula grande tal como $Mg(OEt)_2$, SiO_2 , etc. (JP-A-2001-114811 (documento de patente 4), etc.) y un método de preparación de un polímero que tiene un diámetro de partícula grande mediante el uso de diversos alcoholes y éteres cíclicos y controlando de este modo los tamaños de partículas del catalizador en la preparación de un compuesto de magnesio que no tiene capacidad reductora en estado líquido (JP-A-H10(1998)-316712 (Documento de patente 5), etc.). Estos métodos, sin embargo, tienen tendencia a el proceso de producción sea complicado y el coste de producción sea alto.

50

Mientras tanto, hay una tendencia tal que el uso de compuestos aromáticos polifuncionales tales como ésteres de ácido ftálico, etc. esté restringido por los problemas de seguridad y de higiene. En contra de la tendencia, casi todos los informes, incluyendo los documentos de patente anteriores describen ejemplos de que los compuestos aromáticos polifuncionales tales como los ésteres de ácido ftálico se utilizan preferiblemente como un donador de electrones. El documento de patente 4 describe que un catalizador libre de ésteres aromáticos se prepara utilizando el procedimiento de producción sencillo descrito en el Documento de patente 1 o el Documento de patente 2. Sin embargo, no se menciona que el catalizador resultante esté libre de compuestos aromáticos polifuncionales debido al uso de un anhídrido ftálico como sustancia de partida.

60

Documento de patente 1: JP-A-S58(1983)-83006

Documento de patente 2: JP-A-S56(1981)-811

Documento de patente 3: JP-A-2004-2742
 Documento de patente 4: JP-A-2001-114811
 Documento de patente 5: JP-A-H10(1998)-316712

5 **Descripción de la invención**

Problemas a resolver por la invención

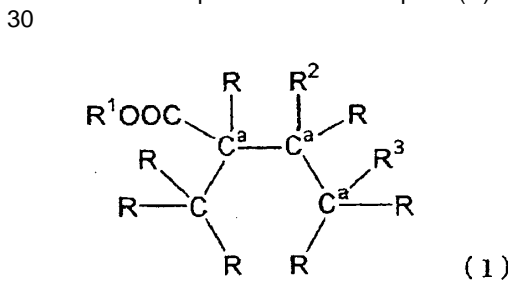
10 En estas circunstancias, se ha deseado el advenimiento de un catalizador de polimerización de olefinas que tenga un coste de producción bajo y esté libre de compuestos aromáticos polifuncionales.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un componente de catalizador de polimerización de olefinas libre de compuestos aromáticos polifuncionales y que tenga un diámetro de partícula grande con un proceso de producción relativamente simple, y es otro objeto de la invención es proporcionar un catalizador de polimerización de olefina que contiene lo anterior componente.

15 **Medios para resolver los problemas**

Los autores de la presente invención han estudiado para resolver los objetos anteriores. Como resultado, encontraron que un componente catalizador de titanio sólido obtenible permitiendo que un compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido se ponga en contacto con un compuesto de éster (B) que tiene una estructura específica y un compuesto de titanio líquido (C) en un orden específico tiene un diámetro mayor de partícula de más de 30 μm , en comparación con los convencionales. Por lo tanto, se ha completado la presente invención.

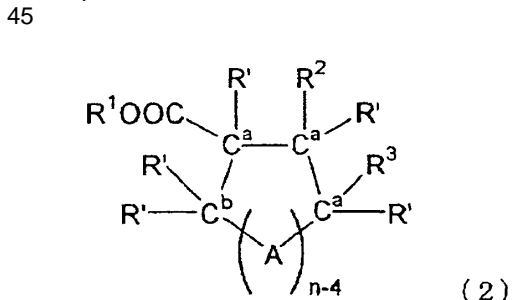
20 Es decir, la presente invención proporciona un componente catalizador de titanio sólido que comprende titanio, magnesio y un halógeno, que es obtenible permitiendo que un compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido se ponga en contacto con un compuesto éster (B) representado por la siguiente fórmula (1) y un compuesto de titanio líquido (C) en donde se permite que el compuesto éster (B) se ponga en contacto con el compuesto de magnesio (A) en estado líquido antes que el compuesto de titanio líquido (C) o simultáneamente con el compuesto de titanio líquido (C).



35 en donde R^2 y R^3 son cada uno independientemente COOR^1 o R, y al menos uno de R^2 y R^3 es COOR^1 , un enlace sencillo excluyendo un enlace $\text{C}^a\text{-C}^a$ en el esqueleto puede ser reemplazado por un enlace doble, dos o más R^1 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y

40 dos o más R son cada uno independientemente un átomo o grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y al menos dos de los dos o más R pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, y el esqueleto del anillo formado con los R puede incluir un enlace doble o un heteroátomo .

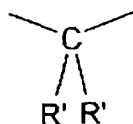
En el componente catalizador de titanio sólido de la presente invención, el compuesto de éster (B) tiene preferiblemente una estructura de éster cíclico representado por la siguiente fórmula (2).



en donde n es un número entero de 5 a 10,

R^2 y R^3 son cada uno independientemente COOR^1 o R' y al menos uno de R^2 y R^3 es COOR^1 , un enlace sencillo en el esqueleto cíclico excluyendo un enlace $\text{C}^a\text{-C}^a$ y un enlace $\text{C}^a\text{-C}^b$ en caso de que R^3 sea un átomo de hidrógeno puede ser reemplazado por un enlace doble,

5 dos o más R^1 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y A es



10 o un heteroátomo.

Dos o más R' son cada uno independientemente un átomo o grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y al menos dos de los dos o más R' pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, y el esqueleto del anillo formado con los R pueden incluir un enlace doble o un heteroátomo.

15

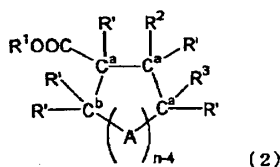
En el componente catalizador de titanio sólido de acuerdo con la presente invención, n es preferiblemente 6 en la fórmula (2). Por otra parte, se prefiere que R^2 sea COOR^1 y R^3 sea R' en la fórmula (2).

20 Con respecto al orden de contacto de cada componente de acuerdo con la presente invención, se prefiere permitir que el compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido se ponga en contacto con el compuesto éster (B) representado por la fórmula (1) antes que el compuesto de titanio líquido (C), y a continuación se ponga en contacto con un compuesto éster (B1) representado por la fórmula (1) que puede ser el mismo que o diferente del compuesto éster (B) con la condición de que el compuesto de titanio líquido (C) pueda ser dividido y contactado varias veces.

25

En el componente catalizador de titanio sólido de acuerdo con la presente invención, el compuesto éster (B) y el compuesto éster (B1) preferiblemente tienen cada uno una estructura de éster cíclico representado por la siguiente fórmula (2),

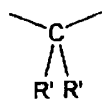
30



en donde n es un número entero de 5 a 10,

35 R^2 y R^3 son cada uno independientemente COOR^1 o R' y al menos uno de R^2 y R^3 es COOR^1 , un enlace sencillo en el esqueleto cíclico excluyendo un enlace $\text{C}^a\text{-C}^a$ y un enlace $\text{C}^a\text{-C}^b$ en caso de que R^3 sea un átomo de hidrógeno puede ser reemplazado por un enlace doble,

dos o más R^1 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y A es



40

o un heteroátomo,

dos o más R' son cada uno independientemente un átomo o grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y al menos dos de los dos o más R' pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, y el esqueleto del anillo formado con los R pueden incluir un enlace doble o un heteroátomo.

45

Por otra parte, en el componente catalizador de titanio sólido de acuerdo con la presente invención, n es preferiblemente 6 en la fórmula (2). Por otra parte, en la fórmula (2), se prefiere que R^2 sea COOR^1 y R^3 sea R' .

50

En la presente invención, se prefiere especialmente que dos o más R^1 del compuesto éster (B) sean cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, y dos o más R^1

del compuesto éster (B1) sean cada uno un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

El catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención comprende:

- 5 el componente catalizador de titanio sólido (I) anterior,
un compuesto organometálico (II) y opcionalmente
un donador de electrones (III).

10 El procedimiento para polimerizar una olefina de acuerdo con la presente invención comprende la polimerización de una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas anterior.

Efecto de la invención

15 Cuando se utilizan los componentes catalizadores de titanio sólidos, el catalizador de polimerización de olefina y el procedimiento para polimerizar una olefina de acuerdo con la presente invención, se exceptúan los siguientes efectos por ejemplo, no solo se estabiliza la operación en una etapa de polimerización en fase gaseosa en la preparación de los copolímeros de impacto, sino también se pueden producir varios polímeros olefinicos mediante polimerización en fase gaseosa fácilmente. Por otra parte, debido a que no están contenidos en absoluto compuestos aromáticos polifuncionales, es posible proporcionar el catalizador capaz de adaptarse a la tendencia anterior con respecto a las regulaciones sobre los problemas de seguridad y de higiene.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

25 El componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la presente invención comprende titanio, magnesio y halógeno, y es obtenible permitiendo que un compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido se ponga en contacto con un compuesto éster (B) representado por la fórmula (1) y un compuesto de titanio líquido (C) siempre que se permita que el compuesto éster (B) se ponga en contacto con el compuesto de magnesio (A) antes que el compuesto de titanio líquido (C) o simultáneamente con el compuesto líquido de titanio (C), o permitiendo que el compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido se ponga en contacto con el compuesto éster (B) representado por la fórmula (1) antes que el compuesto de titanio líquido (C) y a continuación, permitiendo que se ponga en contacto con un compuesto éster (B1) representado por la fórmula (1) que puede ser el mismo que o diferente del compuesto éster (B) con la condición de que el compuesto de titanio líquido (C) pueda ser dividido y contactado varias veces.

35 A continuación se describe cada componente de la presente invención.

[Compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido]

40 Como compuesto de magnesio (A) utilizado en la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la presente invención, hay compuestos de magnesio descritos en, por ejemplo, JP-A-S58(1983)-83006 y JP-A-S56(1981)-811 (Documentos de patente 1 y 2)

45 En la preparación del compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido, es posible usar compuestos de magnesio conocidos, por ejemplo, haluros de magnesio, tales como cloruro de magnesio, bromuro de magnesio, etc.; haluros de alcoximagnesio o haluros de ariloximagnesio, tales como cloruro de metoximagnesio, cloruro de etoximagnesio, cloruro de fenoximagnesio, etc.; alcoximagnesios tales como etoximagnesio, isopropoximagnesio, butoximagnesio, 2-etilhexoximagnesio, etc.; ariloximagnesios tales como fenoximagnesio, etc.; y carboxilatos de magnesio tales como estearato de magnesio, etc.

50 Estos compuestos de magnesio se pueden usar solos o dos o más se pueden utilizar combinados. Además, estos compuestos de magnesio pueden ser compuestos complejos o compuestos dobles con otros metales, o mezclas con otros compuestos metálicos.

55 Entre estos compuestos, se prefiere utilizar haluros de magnesio, particularmente cloruro de magnesio, y también se prefiere utilizar alcoximagnesios tales como etoximagnesio. Por otra parte, los compuestos de magnesio pueden ser los derivados de otras sustancias, por ejemplo, los que pueden obtenerse permitiendo que un compuesto de organomagnesio se ponga en contacto con haluro de titanio, haluro de silicio, alcohol halogenado tal como reactivo de Grignard.

60 En la preparación del compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido, se prefiere utilizar un donador de electrones (a). El donador de electrones (a) no tiene capacidad reductora a una temperatura de la temperatura ambiente a aproximadamente 300°C. Los ejemplos preferibles del mismo son compuestos

conocidos capaces de disolver el compuesto de magnesio sólido anterior en disolventes inertes tales como hidrocarburos líquidos, etc. Por ejemplo, se prefiere el uso de alcoholes, aldehídos, aminas, ácidos carboxílicos y sus mezclas.

- 5 Los ejemplos de los alcoholes capaces de resolver el compuesto de magnesio anterior son alcoholes alifáticos tales como metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, etilenglicol, 2-metilpentanol, 2-etilbutanol, n-heptanol, n-octanol, 2-etilhexanol, decanol y dodecanol;
 alcoholes alicíclicos, tales como ciclohexanol y metilciclohexanol;
 alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico y alcohol metilbencílico y;
 10 alcoholes alifáticos que contienen un grupo alcoxi tales como n-butyl cellosolve, etc.

Los ejemplos de los aldehídos pueden incluir aldehídos que tienen 7 o más átomos de carbono, tales como aldehído cáprico y 2-etilhexilaldehído. Los ejemplos de las aminas pueden incluir aminas que tienen 6 o más átomos de carbono, tales como heptilamina, octilamina, nonilamina, laurilamina y 2-etilhexilamina.

- 15 Los ejemplos de los ácidos carboxílicos pueden incluir ácidos organocarboxílicos que tienen 7 o más átomos de carbono tales como ácido cáprico y ácido 2-etilhexanoico.

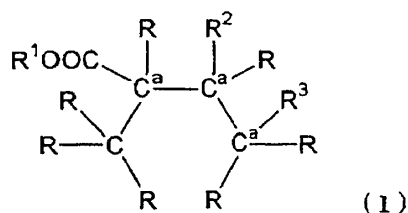
Entre los donadores de electrones (a) anteriores, son preferibles los alcoholes, y en particular, son preferibles etanol, propanol, butanol, isobutanol, hexanol, 2-etilhexanol y decanol.

- 20 En la preparación del compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido, las cantidades del compuesto de magnesio y el donador de electrones (a) utilizado variarán dependiendo de la clase y las condiciones de contacto con los mismos. El compuesto de magnesio se utiliza en una cantidad de 0,1 a 20 moles/l, preferiblemente de 0,5 a 5 moles/l por unidad de volumen del donador de electrones (a). En la preparación del compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido, los ejemplos preferibles del medio inerte incluyen compuestos hidrocarbonados conocidos, tales como heptano, octano y decano.

Puesto que la razón de composición del magnesio con respecto al donador de electrones (a) en el compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido varía en función del tipo de compuesto utilizado, ésta puede no definirse necesariamente. El donador de electrones (a) se utiliza en una cantidad de no menos de 2,0 moles, preferiblemente no menos de 2,2 moles, más preferiblemente no menos de 2,4 moles, particularmente preferiblemente no menos de 2,6 moles y no más de 5 moles por 1 mol de magnesio en el compuesto de magnesio.

- 35 [Compuesto éster (B)]

El compuesto éster (B) utilizado en la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la presente invención tiene dos o más grupos éster de ácido carboxílico y está representado por la siguiente fórmula (1). En la fórmula (1), C^a es un átomo de carbono.



En la fórmula (1), R² y R³ son cada uno independientemente COOR¹ o R, y al menos uno de R² y R³ es COOR¹.

- 45 En el esqueleto, todos los enlaces carbono-carbono son preferiblemente enlaces sencillos, pero cualquiera de los enlaces sencillos, excepto para el enlace C^a-C^a en el esqueleto puede ser reemplazados por un enlace doble.

Dos o más R¹ son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, especialmente de 2 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados son los grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, y eicosilo. Los ejemplos preferibles son los grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, 2-etilhexilo. Particularmente, son preferibles los grupos etilo, n-propilo e i-propilo desde el punto de vista de la preparación de un componente catalizador de titanio sólido que tiene un diámetro de partícula grande.

- 55 Dos o más R son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio.

En cuanto a los dos o más R excepto para un átomo de hidrógeno, es preferible entre ellos un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono pueden incluir grupos hidrocarbonados alifáticos, grupos hidrocarbonados alicíclicos y grupos hidrocarbonados aromáticos tales como los grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, n-pentilo, ciclopentilo, n-hexilo, ciclohexilo, vinilo, fenilo y octilo.

Por otra parte, al menos dos de los dos o más R pueden estar unidos para formar un anillo. El esqueleto del anillo formado por la unión de los dos o más R puede incluir un enlace doble o un heteroátomo. Cuando el esqueleto del anillo incluye al menos dos C^a unidos con COOR¹, el número de átomos de carbono que constituyen el esqueleto del anillo es de 5 a 10.

Los ejemplos de R² y R³ excepto para COOR¹ son preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado. Entre ellos, los ejemplos preferibles son un átomo de hidrógeno, alquilos secundarios, tales como el grupo i-propilo, el grupo sec-butilo, el grupo 2-pentilo o el grupo 3-pentilo y grupos cicloalquilo tales como el grupo ciclohexilo, el grupo ciclopentilo y el grupo ciclohexilmetilo. En lo anterior, al menos uno de R² y R³ excepto para COOR¹ unido a C^a es preferiblemente un átomo de hidrógeno.

Los ejemplos del compuesto éster (B) representados por la fórmula (1) son mezclas en un estado puro o un estado racémico (S,R), (S,R) de 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de dietilo, dietilsuccinato de 2,3-dibencilo, dietilsuccinato de 2,3-diisopropilo, diisobutilsuccinato de 2,3-diisopropilo, 2,3-bis(ciclohexilmetil)succinato de dietilo, dietilsuccinato de 2,3-diisobutilo, dietilsuccinato de 2,3-dineopentilo, dietilsuccinato de 2,3-diciclopentilo, y dietilo succinato de 2,3-diciclohexilo.

Otros ejemplos de los mismos son:

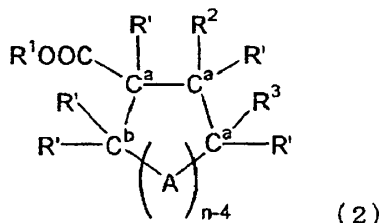
dietilsuccinato de sec-butilo,
 dietilsuccinato de texilo,
 dietilsuccinato de ciclopropilo,
 dietilsuccinato de norbornilo,
 dietilsuccinato de (10-)perhidronaftilo,
 dietilsuccinato de trimetilsililo,
 metoxisuccinato de dietilo,
 dietilsuccinato de p-metoxifenilo,
 dietilsuccinato de p-clorofenilo,
 dietilsuccinato de fenilo,
 dietilsuccinato de ciclohexilo,
 dietilsuccinato de bencilo,
 (ciclohexilmetil)succinato de dietilo,
 dietilosuccinato de t-butilo,
 dietilsuccinato de iso-butilo,
 dietilsuccinato de isopropilo y
 dietilsuccinato de neopentilo.

Por otra parte, otros ejemplos de los mismos son:

dietilsuccinato 2,2-dimetilo,
 dietilsuccinato de 2-etil-2-metilo,
 dietilsuccinato de 2-bencil-2-isopropilo,
 dietilsuccinato de 2-(ciclohexilmetil)-2-isobutilo,
 dietilsuccinato de 2-ciclopentil-2-n-propilo,
 dietilsuccinato de 2,2-diisobutilo,
 dietilsuccinato de 2-ciclohexil-2-etilo,
 dietilsuccinato de 2-isopropil-2-metilo,
 dietilsuccinato de 2,2-diisopropilo,
 dietilsuccinato de 2-isobutil-2-etilo,
 dietilsuccinato de 2-(1,1,1-trifluoro-2-propil)-2-metilo,
 dietilsuccinato de 2-isopentilo-2-isobutilo,
 dietilsuccinato de 2-fenil-2-n-butilo,
 diisobutilsuccinato de 2,2-dimetilo,
 diisobutilsuccinato de 2-etil-2-metilo,
 diisobutilsuccinato de 2-bencil-2-isopropilo,
 diisobutilsuccinato de 2-(ciclohexilmetil)-2-isobutilo,
 diisobutilsuccinato de 2-ciclopentil-2-n-propilo,
 dicarbonato de ciclobutano-1,2-etilo y
 dicarbonato de 3-metilciclobutano-1,2-etilo.

Los ejemplos preferibles del compuesto que tiene una estructura cíclica en la que los grupos R de la fórmula (1) están unidos pueden incluir compuestos representados por la siguiente fórmula (2). En la fórmula, C^a y C^b representan átomos de carbono.

5



En la fórmula (2), n es un número entero de 5 a 10, preferiblemente de 5 a 8, más preferiblemente de 5 a 7.

10 R² y R³ son cada uno independientemente COOR¹ o R¹ y al menos uno de R² y R³ es COOR¹. Se prefiere que R² sea COOR¹ y R³ sea R¹. Todos los enlaces carbono-carbono en el esqueleto cíclico son preferiblemente enlaces sencillos, pero cualquiera de los enlaces sencillos en el esqueleto cíclico, excepto para el enlace C^a-C^a y el enlace C^a-C^b en el caso en el que R³ es un átomo de hidrógeno puede ser reemplazado por un enlace doble.

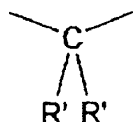
15 Dos o más R¹ son grupos hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono similares a R¹ del compuesto representado por la fórmula (1), preferiblemente grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente grupos hidrocarbonados que tienen de 2 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados de R¹ son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo y grupos 2-etilhexilo. En el punto de vista de la preparación de un componente catalizador de titanio sólido que tiene un diámetro de partícula grande, los ejemplos especialmente preferibles son etilo, n-propilo y grupos i-propilo.

20

Quando el número de carbonos se desvía de este intervalo, el componente catalizador de titanio sólido resultante no tiene un diámetro de partícula grande o está en un estado de partículas finas con el resultado de que a veces es difícil de recuperar por filtración o decantación.

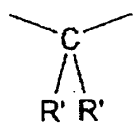
25

A es



30 o un heteroátomo.

A es preferiblemente



35

y el anillo formado por C^a, C^b y A tiene preferiblemente una estructura carbonada cíclica, más preferiblemente una estructura alicíclica saturada que está constituida solo por átomos de carbono.

40 Dos o más R¹ son cada uno independientemente un átomo o grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio.

45 En cuanto a los dos o más R¹ a excepción de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono pueden incluir grupos hidrocarbonados alifáticos, grupos hidrocarbonados alicíclicos y grupos hidrocarbonados aromáticos tales como grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, n-pentilo, ciclopentilo, n-hexilo, ciclohexilo, vinilo, fenilo y octilo.

50 Por otra parte, los dos o más R¹ pueden estar unidos entre sí para formar un anillo. El esqueleto del anillo formado por la unión de los dos o más R¹ puede incluir un enlace doble o un heteroátomo. Cuando el esqueleto del anillo

incluye al menos dos C^a unidos con COOR¹, el número de átomos de carbono que constituyen el esqueleto del anillo es de 5 a 10.

Los ejemplos del esqueleto de tal anillo son un esqueleto de norbornano, un esqueleto de tetraciclododeceno, etc.

- 5 Los dos o más R' pueden ser un grupo éster de ácido carboxílico, un grupo alcoxi, un grupo siloxi y grupos que contienen una estructura carbonílica tales como un grupo aldehído y un grupo acetilo.

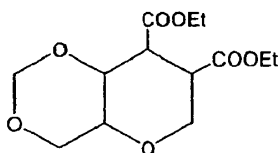
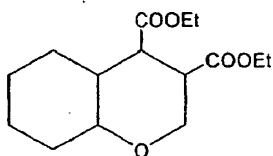
Como R', se prefiere un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado.

Los ejemplos del compuesto éster (B) representado por la fórmula (2) pueden incluir:

- 10 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 15 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 20 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 25 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 30 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-hexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-hexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 35 3,6-dihexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propil,
 3-hexil-6-pentilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 40 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 45 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisopropilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 50 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 55 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,5-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,5-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,5-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-hexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 60 3,5-dihexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 cicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,

cicloheptano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propil,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 5 4-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 10 5-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 15 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-hexilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,7-dihexilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclooctano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclooctano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 20 ciclodecano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclodecano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclo-oxipentano-3,4-dicarboxilato de dietilo y
 3,6-diciclohexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de etilo.

25 Por otra parte, los compuestos en los que dos R' están unidos entre sí para formar un anillo y tienen un heteroátomo en la estructura cíclica pueden incluir compuestos representados por las siguientes fórmulas.



30 Además, los ejemplos preferibles de los compuestos pueden incluir ésteres de ácidos dicarboxílicos de compuestos de dioles cíclicos correspondientes a estos compuestos.

Particularmente, los ejemplos preferibles de los mismos son:

35 ciclohexil-1,2-diacetato,
 ciclohexil-1,2-dibutanato,
 ciclohexil-1,2-dipentanato,
 ciclohexil-1,2-dihexanato,
 ciclohexil-1,2-dibenzoato,
 40 ciclohexil-1,2-ditoluato,
 3,6-dimetil-ciclohexil-1,2-diacetato,
 3,6-dimetil-ciclohexil-1,2-dibutanato,
 3,6-dimetil-ciclohexil-1,2-pentanato,
 3,6-dimetil-ciclohexil-1,2-dihexanato,
 45 3-metil-6-propilciclohexil-1,2-diolacetato,
 3-metil-6-propilciclohexil-1,2-dibutanato,
 3,6-dimetil-ciclohexil-1,2-dibenzoato,
 3,6-dimetil-ciclohexil-1,2-ditoluato,
 3-metil-6-propilciclohexil-1,2-dibenzoato y
 50 3-metil-6-propilciclohexil-1,2-ditoluato.

Entre ellos, se prefiere particularmente el uso de compuestos dibutanato y compuestos dipentanato.

En los anteriores compuestos que contienen la estructura de diéster, están presentes isómeros tales como cis y trans. Los compuestos que tienen cualquiera de las estructuras en su mayoría tienen los efectos que cumplen los
 55 objetos de la presente invención.

Entre de los compuestos anteriores, los ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico representados por la fórmula (2) en la que $n = 6$ se prefieren particularmente por motivos no solo de rendimiento del catalizador, sino también por la preparación relativamente económica de estos compuestos que utilizan la reacción de Diels Alder.

5 Estos compuestos se pueden usar solos o dos o se pueden utilizar más en combinados. Por otra parte, estos compuestos se pueden combinar con el donador de electrones (D) como se describe más adelante y utilizar en la medida en la que no se pierda el objeto de la presente invención.

10 Además, estos compuestos éster (B) se pueden formar en el curso de la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I). Por ejemplo, se pueden formar en el curso del contacto con el compuesto de magnesio (A). Más específicamente, en el contacto con el compuesto de magnesio (A), los compuestos éster (B) pueden estar contenidos en el componente catalizador de titanio sólido proporcionando una etapa en la que un ácido carboxílico anhídrido correspondiente al compuesto anterior y un alcohol correspondiente a un haluro de ácido carboxílico se ponen en contacto sustancialmente.

15 [Compuesto éster (B1)]

20 El compuesto éster (B1) utilizado en la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la presente invención es el mismo que el compuesto éster (B) representado por la fórmula (1).

25 En la fórmula (1), los dos o más R^1 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, además preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, especialmente de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados son un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, el grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo, un grupo tetradecilo, un grupo hexadecilo, un grupo octadecilo y un grupo eicosilo. Entre ellos, desde el punto de vista de que los polímeros olefínicos que tienen una amplia distribución de peso molecular se pueden producir fácilmente, se prefieren un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo y un grupo octilo, y son particularmente preferidos un grupo n-butilo y un grupo isobutilo.

30 En la fórmula (1), los dos o más R son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, pero al menos un R no es un átomo de hidrógeno.

35 Los dos o más R distintos de un átomo de hidrógeno son preferiblemente grupos hidrocarbonados alifáticos, y los ejemplos preferibles de los mismos son un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-butilo y un grupo sec-butilo.

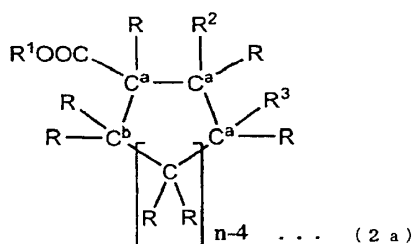
40 Los ejemplos de los compuestos éster (B1) pueden ser iguales a los del compuesto de éster (B). Entre los compuestos representados por la fórmula (1) utilizados como compuesto éster (B1), los ejemplos preferibles de los compuestos que tienen una estructura cíclica formada por la unión de los grupos R son los mismos que los compuestos representados por la fórmula (2).

45 Similar al R^1 del compuesto representado por la fórmula (1), los dos o más R^1 en la fórmula (2) son hidrocarburos monovalentes que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, especialmente de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados son un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo, un grupo tetradecilo, un grupo hexadecilo, un grupo octadecilo y un grupo eicosilo. Entre ellos, desde el punto de vista de que los polímeros olefínicos que tienen una amplia distribución de peso molecular se pueden producir fácilmente, se prefieren un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo y un grupo octilo, y son particularmente preferidos un grupo n-butilo y un grupo isobutilo.

55 En cuanto a los compuestos éster (B1), se utilizan preferiblemente un compuesto éster cíclico (B1-a) y un compuesto éster cíclico (B1-b) que tiene la siguiente estructura.

[Compuesto de éster cíclico (B1-a)]

60 El compuesto éster cíclico (B1-a) tiene dos o más grupos éster de ácido carboxílico y se representa por la siguiente fórmula (2a).



En la fórmula (2a), n es un número entero de 5 a 10, preferiblemente de 5 a 7, especialmente 6. C^a a C^b representan átomos de carbono.

R² y R³ son cada uno independientemente COOR¹ o R, y al menos uno de R² y R³ es COOR¹.

Todos los enlaces de los átomos de carbono en la estructura cíclica son preferiblemente enlaces sencillos, pero cualquiera de los enlaces sencillos a excepción de un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b en caso de que R³ sea R puede ser reemplazado por un enlace doble.

Los dos o más R¹ son hidrocarburos monovalentes que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, especialmente de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados son un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo, un grupo tetradecilo, un grupo hexadecilo, un grupo octadecilo y un grupo eicosilo. Entre ellos, desde el punto de vista de que se pueden producir polímeros de olefina que tienen una amplia distribución de peso molecular, se prefieren un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo y un grupo octilo, y son particularmente preferidos un grupo n-butilo y un grupo isobutilo.

Los dos o más R son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, pero al menos un R no es un átomo de hidrógeno.

En cuanto a los dos o más R a excepción de un átomo de hidrógeno, se prefiere un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono entre los anteriores. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono pueden incluir grupos hidrocarbonados alifáticos, grupos hidrocarbonados alicíclicos y grupos hidrocarbonados aromáticos tales como los grupos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, n-pentilo, ciclopentilo, n-hexilo, ciclohexilo, vinilo, fenilo y octilo. Entre los anteriores, se prefieren los grupos hidrocarbonados alifáticos, y, específicamente se prefieren un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo iso-propilo, un grupo n-butilo, un grupo iso-butilo y un grupo sec-butilo.

Por otra parte, los dos o más R se puede unir entre sí para formar un anillo. El esqueleto del anillo formado por la unión de los dos o más R puede incluir un enlace doble. Cuando el esqueleto del anillo incluye al menos dos C^a unidos con COOR¹, el número de átomos de carbono que constituyen el esqueleto del anillo es de 5 a 10.

Los ejemplos del esqueleto de tal anillo son un esqueleto de norbornano, un esqueleto de tetraciclododeceno, etc.

Los dos o más R' pueden ser un grupo éster carboxílico, un grupo alcoxi, un grupo siloxi y grupos que contienen una estructura carbonílica tales como un grupo aldehído y un grupo acetilo. Estos sustituyentes contienen preferiblemente al menos un grupo hidrocarbonado.

El folleto WO-A-2006/077945 describe estos compuestos ésteres cíclicos (B1-a).

Los ejemplos de los mismos son:

- 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
- 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo
- 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
- 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butil-dicarboxilato,
- 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
- 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
- 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
- 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
- 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
- 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
- 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
- 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,

- 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 5 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 10 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 15 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 20 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 25 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 30 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 35 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 40 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 45 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 50 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 55 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 60 3-hexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-hexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-dihexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-hexil-6-pentilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,

3-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 4-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 5 4-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 10 5-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 5-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,4-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,4-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 15 3,4-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 20 3-hexilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,5-dihexilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-hexil-5-pentilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 25 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 30 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 35 4-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 40 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 5-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 5-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 45 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 50 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-hexilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,7-dihexilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-hexil-7-pentilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 55 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 60 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-metilciclooctano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclododecano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-vinil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,

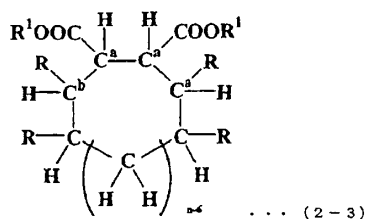
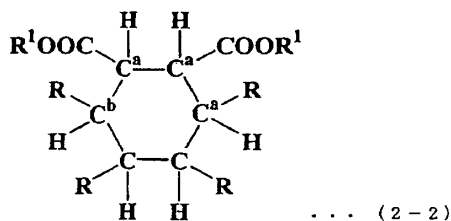
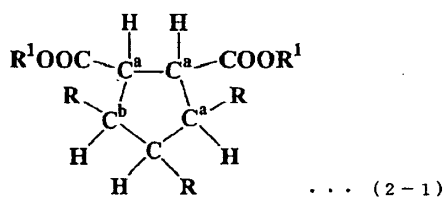
3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-diciclohexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 norbornanodicarboxilato de 2,3-diisobutilo,
 tetraciclododecanodicarboxilato de 2,3-diisobutilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3,6-dihexil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo y
 3-hexil-6-pentil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo.

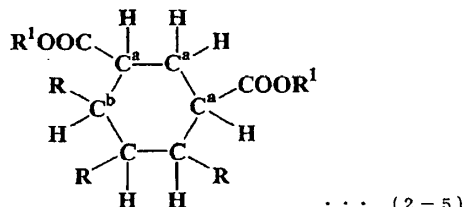
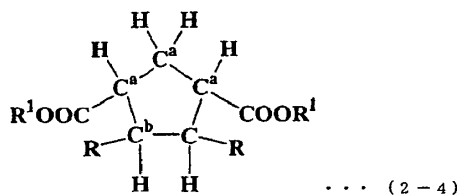
Adicionalmente, los ésteres de ácidos dicarboxílicos de los compuestos diólicos cíclicos correspondientes a estos compuestos se pueden proporcionar como compuestos preferibles. Los ejemplos preferibles de los compuestos pueden incluir:

3,6-dimetil-ciclohexil-1,2-diacetato,
 3,6-dimetil-ciclohexil-1,2-dibutanato,
 3-metil-6-propilciclohexilo-1,2-diolacetato,
 3-metil-6-propilciclohexilo-1,2-dibutanato,
 3,6-dimetil-ciclohexil-1,2-dibenzoato,
 3,6-dimetil-ciclohexil-1,2-ditoluato,
 3-metil-6-propilciclohexilo-1,2-dibenzoato y
 3-metil-6-propilciclohexilo-1,2-ditoluato.

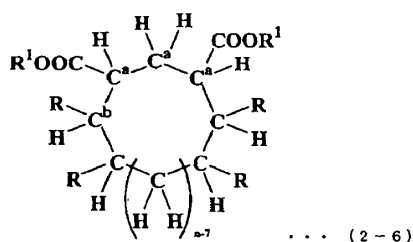
En los compuestos anteriores que tienen la estructura de diéster, están presentes isómeros, por ejemplo, están presentes la forma cis, la forma trans, etc. derivadas de dos o más grupos COOR¹ de la fórmula (2a). Incluso si los compuestos tienen una cualquiera de las estructuras, tienen los efectos de cumplir el objeto de la presente invención. Sin embargo, tienen preferiblemente un mayor contenido de la forma trans. Los compuestos que tienen un mayor contenido de la forma trans no solo tienen un efecto capaz de ampliar la distribución del peso molecular, sino también muestran tendencias tales que las actividades son altas y los polímeros resultantes tienen una mayor estereoregularidad.

Ejemplos preferibles del compuesto éster (B1-a) pueden incluir compuestos representados por las siguientes fórmulas (2-1) a (2-6).



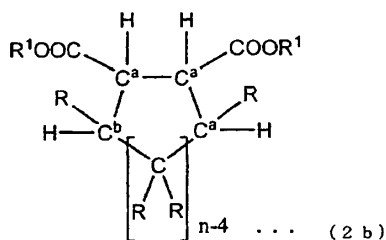


5



En las fórmulas (2-1) a (2-6), R¹ y R son los mismos que antes.

- 10 En las fórmulas (2-1) a (2-3), los enlaces sencillos en los esqueletos cíclicos excluyendo un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b pueden ser reemplazados por enlaces dobles.
En las fórmulas (2-4) a (2-6), los enlaces sencillos excluyendo un enlace C^a-C^a pueden ser reemplazados por enlaces dobles.
- 15 Por otra parte, en las fórmulas (2-3) y (2-6), n es un número entero de 7 a 10.
Los ejemplos preferibles de los compuestos ésteres cíclicos (B1-a) son los compuestos representados por la siguiente fórmula (2b).



- 20 En la fórmula (2b), n, R¹ y R son los mismos que antes, a saber, los mismos que la definición en la fórmula (2a), y los enlaces sencillos en los esqueletos cíclicos excluyendo un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b pueden ser reemplazados por enlaces dobles. Los ejemplos específicos de los compuestos representados por la fórmula (2b) son:

- 25 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
30 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
35 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,

3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3-metil-5-etilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-5-etilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3-metil-5-etilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3,5-dietilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,5-dietilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3,5-dietilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3-metil-7-etilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-7-etilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3-metil-7-etilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3,7-dietilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,7-dietilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo y dicarboxilato
 3,7-dietilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo dicarboxilato.

Entre los compuestos anteriores, más preferidos son:

3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo y dicarboxilato
 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo dicarboxilato.

Estos compuestos pueden ser producidos utilizando una reacción de Diels Alder, pero tienen una tendencia a que el coste de producción sea bastante superior en comparación con compuestos donadores de electrones convencionales debido a que los compuestos poliénicos, que son las materias primas de estos compuestos, son relativamente costosos.

En los compuestos ésteres cíclicos (B1-A) que tienen las estructuras de diéster, están presentes isómeros, por ejemplo, la forma cis, forma trans, etc. Incluso si los compuestos tienen una cualquiera de las estructuras, tienen los efectos de cumplir el objeto de la presente invención. Sin embargo, tienen preferiblemente un mayor contenido de la forma trans. Los compuestos que tienen un mayor contenido de la forma trans no solo tienen un efecto capaz de ampliar la distribución del peso molecular, sino también muestran tendencias tales que las actividades son altas y los polímeros resultantes tienen una mayor estereorregularidad. De la forma cis y la forma trans, la proporción de la forma trans es preferiblemente no menor de 51%. El límite inferior es preferiblemente 55%, más preferiblemente 60%, especialmente 65%. Por otro lado, el límite superior es preferiblemente 100%, más preferiblemente 90%, más aún preferiblemente 85%, especialmente 79%.

[Compuesto éster cíclico (B1-b)]

El compuesto éster cíclico (B1-b) tiene dos o más grupos éster de ácido carboxílico y se representa mediante la siguiente fórmula (2c).

- 5 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 4-ciclohexeno-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohexeno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 10 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 15 3-ciclopenteno-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 3-ciclopenteno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 20 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 4-ciclohepteno-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohepteno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 5-cicloocteno-1,2-dicarboxilato de dietilo y
 25 6-ciclodeceno-1,2-dicarboxilato de dietilo.

Además, los ésteres de ácidos dicarboxílicos de los compuestos diólicos cíclicos correspondientes a estos compuestos se pueden ejemplificar como los compuestos preferibles. Los ejemplos de los compuestos son ciclohexil-1,2-diacetato, ciclohexil-1,2-dibutanato, ciclohexil-1,2-dibenzoato y ciclohexil-1,2-ditoluato.

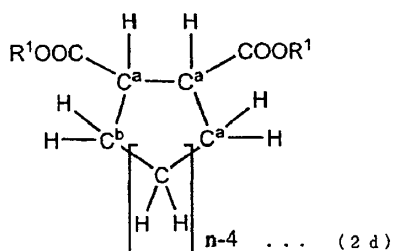
En los compuestos anteriores que tienen la estructura de diéster, están presentes isómeros, por ejemplo, la forma cis, la forma trans, etc. Incluso si los compuestos tienen una cualquiera de las estructuras, tienen los efectos de cumplir el objeto de la presente invención.

De la forma cis y la forma trans, la proporción de la forma trans es preferiblemente no menor de 51%. El límite inferior es preferiblemente 55%, más preferiblemente 60%, especialmente 65%. Por otro lado, el límite superior es preferiblemente 100%, más preferiblemente 90%, aún preferiblemente 85%, especialmente 79%. La razón por la cual se prefieren los compuestos éster cíclicos que tienen una proporción de la forma trans en el intervalo anterior no está clara. Se supone que la variación de los estereoisómeros como se describe más adelante se encuentra en el intervalo adecuado para la preparación de una amplia distribución de peso molecular.

Particularmente, el ciclohexano-1,2-diéster dicarboxilato representado por la fórmula (2c) en la que n = 6 tiene una pureza de la forma trans en el intervalo anterior.

Cuando la pureza de la forma trans es menor de 51%, el efecto de preparación de una amplia distribución de peso molecular, la actividad, la estereoespecificidad y otros efectos son a veces insuficientes. Además, la pureza de la forma trans es mayor de 79%, el efecto de preparación de una amplia distribución de peso molecular es a veces insuficiente. Es decir, la pureza de la forma trans en el intervalo anterior es con frecuencia ventajosa para la consecución de una amplia distribución de peso molecular de un polímero resultante, así como una mayor actividad del catalizador y una mayor estereorregularidad de un polímero resultante.

Como compuesto éster cíclico (B1-b), se prefieren compuestos que tienen una estructura de cicloalcano-1,2-diéster dicarboxilato representado por la siguiente fórmula (2d).



En la fórmula (2d), n y R¹ son los mismos que antes, a saber, los mismos que la definición en la fórmula (2c), los enlaces sencillos en el esqueleto cíclico excluyendo un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b pueden ser reemplazados por enlaces dobles. En particular, los ejemplos preferibles son:

- 5 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 10 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo y
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo.

15 De los compuestos anteriores, más preferidos son:

- ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo y
 20 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo. Por las razones ya expuestas, no solo el rendimiento del catalizador es bueno, sino también estos compuestos pueden ser producidos utilizando una reacción de Diels Alder a un coste relativamente bajo.

25 Estos compuestos se pueden utilizar cada uno solos, o dos o más se pueden usar combinados. Por otra parte, los compuestos éster cíclicos (B1-a) y (B1-b) se pueden usar combinados en la medida en que no se pierda el objeto de la presente invención.

30 La razón molar de la combinación de los compuestos éster cíclicos (B1-a) y (B1-b) (el compuesto éster cíclico (B1-a) + el compuesto éster cíclico (B1-b)) X 100 (% en moles) es preferiblemente no menor de 10% en moles, más preferiblemente no menor de 30% en moles, aún más preferiblemente no menos de 40% en moles, especialmente no menos de 50% en moles. El límite superior es preferiblemente 99% en moles, más preferiblemente 90% en moles, aún más preferiblemente 85% en moles, especialmente 80% en moles.

35 Los compuestos éster cíclicos (B1-a) y (B1-b) pueden ser producidos en el curso de la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I). Por ejemplo, en la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I), los compuestos éster cíclicos (B1-a) y (B1-b) pueden estar contenidos en el componente catalizador de titanio sólido proporcionando una etapa en la que el anhídrido carboxílico y el dihaluro de ácido carboxílico correspondientes a los compuestos éster cíclicos (B1-a) y (B1-b) se ponen en contacto sustancialmente con el alcohol correspondiente.

40 [Compuesto de titanio líquido (C)]

En cuanto al compuesto de titanio líquido (C) utilizado en la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la presente invención, se pueden ilustrar los compuestos de titanio descritos, por ejemplo, en los documentos JP-A-S58(1983)-83006 y JP-A-S56(1981)-811 (Documentos de patente 1 y 2). Los ejemplos específicos de los mismos son compuestos de titanio tetravalente representados por la siguiente fórmula,



50 en la que R es un grupo hidrocarbonado, X es un átomo de halógeno y $0 \leq g \leq 4$. Los ejemplos más específicos de los mismos son:

- titanios tetrahalogenados tales como TiCl_4 y TiBr_4 ;
 alcoxititanios trihalogenados tales como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ y
 $\text{Ti}(\text{O}_{\text{iso-C}_4\text{H}_9})_3\text{Br}$;
 alcoxititanios dihalogenados tales como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ y $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$;
 55 alcoxititanios monohalogenados tales como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$ y $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$; y
 tetraalcoxititanios tales como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ y $\text{Ti}(\text{O2-etilhexil})_4$.

Entre ellos, se prefieren los titanios tetrahalogenados y, adicionalmente, es particularmente preferido el tetracloruro de titanio. Estos compuestos de titanio pueden utilizarse individualmente o dos o más se puede usar combinados.

60 [Donador de electrones (D)]

En la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la presente invención, se puede utilizar un donador de electrones (D), además del compuesto éster anterior (B). Los ejemplos del donador de

electrones (D) pueden incluir los siguientes haluros de ácido, amidas de ácido, nitrilos, anhídridos de ácido, ésteres y poliéteres de ácidos orgánicos.

Los ejemplos específicos son:

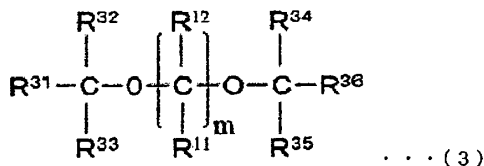
- 5 haluros de ácido que tienen de 2 a 15 átomos de carbono, tales como cloruro de acetilo, cloruro de benzoilo, cloruro de ácido toluico y cloruro de ácido anísico;
 amiduros de ácidos tales como N,N-dimetilamiduro de ácido acético, N,N-dietilamiduro de ácido benzoico y N,N-dimetilamiduro de ácido toluico;
 nitrilos tales como acetonitrilo, benzonitrilo y trinitrilo;
 10 anhídridos de ácido tales como anhídrido acético, anhídrido ftálico y anhídrido benzoico; y
 ésteres de ácidos orgánicos que tienen 2 a 18 átomos de carbono tales como formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de vinilo, acetato de propilo, acetato de octilo, acetato de ciclohexilo, propionato de etilo, butirato de metilo, valerato de etilo, acetato de clorometilo, acetato de dicloroetilo, metacrilato de metilo, crotonato de etilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, benzoato de octilo, benzoato de ciclohexilo, benzoato de fenilo, benzoato de bencilo, toluilato de metilo, toluilato de etilo, toluilato de amilo, etilbenzoato de etilo, anisato de metilo, anisato de etilo, etoxibenzoato de etilo, γ -butirolactona, δ -valerolactona, cumalina, ftalida y carbonato de etilo. Por otra parte, los ejemplos de los ésteres orgánicos pueden incluir ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes conocidos convencionalmente.

20 Los ejemplos de ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes son:

- ésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos tales como succinato de dietilo, succinato de dibutilo, metilmalonato de dietilo, etilmalonato de dietilo, isopropilmalonato de dietilo, butilmalonato de dietilo, fenilmalonato de dietilo, dietilmalonato de dietilo, dibutilmalonato de dietilo, maleato de monooctilo, maleato de dioctilo, maleato de dibutilo, butilmaleato de dibutilo, butilmaleato de dietilo, fumarato de bis(2-etilhexilo), itaconato de dietilo y citraconato de dioctilo;
 25 ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos tales como ftalato de monoetilo, ftalato de dimetilo, ftalato de metiletilo, ftalato de monoisobutilo, ftalato de dietilo, ftalato de etilisobutilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-heptilo, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de dineopentilo, ftalato de didecilo, ftalato de bencilbutilo, ftalato de difenilo, naftaleno-dicarboxilato de dietilo, naftalenodicarboxilato de dibutilo, trimelitato de trietilo, trimelitato de dibutilo; y
 30 ésteres de ácidos policarboxílicos heterocíclicos tales como -3,4-dicarboxilato de furano etc. Entre ellos, a veces hay un caso que se evita o minimiza preferiblemente el uso de los compuestos aromáticos polifuncionales por razones de seguridad y sanitarias.

35 Otros ejemplos de los ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes pueden incluir ésteres de ácidos dicarboxílicos de cadena larga tales como adipato de dietilo, adipato de diisobutilo, sebacato de diisopropilo, sebacato de di-n-butilo, sebacato de di-n-octilo y sebacato de di-2-etilhexil.

40 Por otra parte, los ejemplos del donador de electrones (D) pueden incluir compuestos que tienen dos o más enlaces éter presentes a través de dos o más átomos (en lo sucesivo denominado a veces "poliéter"). Los ejemplos de los poliéteres son compuestos tales que dos o más átomos presentes entre enlaces éter son seleccionados entre carbono, silicio, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y boro. De éstos, los ejemplos preferibles son compuestos tales que los átomos presentes entre enlaces éter están unidos con sustituyentes relativamente voluminosos y los átomos presentes entre dos o más enlaces éter contienen dos o más átomos de carbono. Por ejemplo, se prefieren los compuestos de poliéter representados por la siguiente fórmula.



50 En la fórmula (3), m es un entero que satisface $1 \leq m \leq 10$, preferiblemente $3 \leq m \leq 10$, R^{11} , R^{12} y R^{31} a R^{36} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un sustituyente que tiene al menos un átomo seleccionado entre carbono, hidrógeno, oxígeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitrógeno, azufre, fósforo, boro y silicio.

Cualquiera de R^{11} , R^{12} y R^{31} a R^{36} , preferiblemente R^{11} y R^{12} pueden formar un anillo que no sea un anillo de benceno combinado y en la cadena principal pueden estar contenidos átomos distintos de carbono.

55 Los ejemplos específicos de los compuestos que tienen dos o más enlaces éter son:

- 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano,
- 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano,
- 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano,
- 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano,

2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano,
 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano,
 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,
 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano,
 5 2,2-bis(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano,
 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,
 2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano,
 10 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dibutoxipropano,
 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-di-s-butil-1,3-dimetoxipropano,
 15 2,2-di-t-butil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano,
 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,
 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano,
 2,3-diciclohexil-1,4-dietoxibutano,
 20 2,3-diisopropil-1,4-dietoxibutano,
 2,4-diisopropil-1,5-dimetoxipentano,
 2,4-diisobutil-1,5-dimetoxipentano,
 2,4-diisoamil-1,5-dimetoxipentano,
 3-metoximetiltetrahidrofurano,
 3-metoximetildioxano,
 25 1,2-diisobutoxipropano,
 1,2-diisobutoxietano,
 1,3-diisoamiloxietano,
 1,3-diisoamiloxipropano,
 1,3-diisoneopentiloxietano,
 30 1,3-dineopentiloxipropano,
 2,2-tetrametileno-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-pentametileno-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-hexametileno-1,3-dimetoxipropano,
 1,2-bis (metoximetil) ciclohexano,
 35 2-ciclohexil-2-etoximetil-1,3-dietoxipropano,
 2-ciclohexil-2-metoximetil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 2-ciclohexil-2-metoximetil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 40 2-isopropil-2-metoximetil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 2-isobutil-2-metoximetil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 2-ciclohexil-2-etoximetil-1,3-dietoxiciclohexano,
 2-ciclohexil-2-etoximetil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 2-isopropil-2-etoximetil-1,3-dietoxiciclohexano,
 45 2-isopropil-2-etoximetil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 2-isobutil-2-etoximetil-1,3- dietoxiciclohexano y
 2-isobutil-2-etoximetil-1,3-dimetoxiciclohexano.

De éstos, se prefieren los 1,3-diéteres, y en particular, se prefieren 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-
 50 diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano y
 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano.

En la presente invención, los compuestos de poliéter se utilizan preferiblemente como donador de electrones (D).
 Dos o más de los donadores de electrones anteriores (D) se pueden utilizar combinados. En la presente invención,
 55 el donador de electrones por encima de (D) puede estar contenido en el componente catalizador de titanio sólido
 resultante. Por lo tanto, se pueden utilizar otros compuestos capaces de generar estos compuestos en el curso de la
 preparación del componente catalizador de titanio sólido. En este caso, también es posible utilizar los otros
 compuestos con el fin de generar dos o más donadores de electrones.

60 [Preparación del componente catalizador de titanio sólido (I)]

En cuanto al procedimiento para la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la
 presente invención, es posible emplear procedimientos conocidos capaces de preparar el componente catalizador
 de titanio sólido permitiendo que el compuesto de magnesio en estado líquido se ponga en contacto con el

- compuesto de titanio en estado líquido sin limitaciones con tal que el procedimiento incluya esencialmente una etapa de utilización del compuesto éster (B) como el donador de electrones y permitiendo que el compuesto de magnesio (A) en estado líquido se ponga en contacto con el compuesto éster (B) antes de la compuesto de titanio líquido (C) o simultáneamente con el compuesto éster (B) y el compuesto de titanio líquido (C). Es decir, el compuesto de magnesio (A) se pone en contacto con el compuesto de titanio (C) en presencia del compuesto éster (B). Por otra parte, es más preferido permitir que el compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido se ponga en contacto con el compuesto éster (B) antes que el compuesto de titanio líquido (C) y a continuación se ponga en contacto con el compuesto éster de (B1) que es el mismo que o diferente del compuesto éster (B). Los ejemplos de estos procedimientos pueden incluir los siguientes métodos (P-1) a (P-9).
- (P-1) Un método de depósito de un material compuesto de titanio sólido permitiendo que una mezcla del compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido y el compuesto éster (B) se ponga en contacto con el compuesto de titanio líquido (C).
- (P-2) Un método de depósito de un material compuesto de titanio sólido permitiendo que una mezcla del compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido y el compuesto éster (B) reaccione con el compuesto de titanio líquido (C), y después de eso se ponga en contacto en forma dividida con el compuesto de titanio líquido (C) varias veces.
- (P-3) Un método de depósito de un material compuesto de titanio sólido permitiendo que el compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido se ponga en contacto con el compuesto éster (B) y el compuesto de titanio líquido (C) simultáneamente. En este procedimiento, el donador de electrones (D) puede ponerse en contacto en una etapa arbitraria de acuerdo con los requisitos.
- (P-4) Un método de depósito de un material compuesto de titanio sólido permitiendo que una mezcla del compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido y el compuesto éster (B) se ponga en contacto con el compuesto de titanio líquido (C), y después de eso se ponga en contacto con el compuesto éster (B) y el donador de electrones (D) de acuerdo con los requisitos. En este procedimiento, el compuesto de titanio líquido (C) puede ponerse en contacto en forma dividida varias veces.
- (P-5) Un método de depósito de un material compuesto de titanio sólido permitiendo que el compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido se ponga en contacto con una mezcla o un contactante del compuesto éster (B) y el compuesto de titanio líquido (C). En este procedimiento, el donador de electrones (D) puede ponerse en contacto en una etapa arbitraria de acuerdo con los requisitos y el compuesto de titanio (C) en estado líquido puede ponerse en contacto en forma dividida varias veces.
- (P-6) Un método para permitir que una mezcla del compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido y el compuesto éster (B) se ponga en contacto con el compuesto de titanio líquido (C) para depositar un compuesto de titanio sólido y después de eso permitir que el material compuesto se ponga en contacto con el compuesto éster (B1). En este procedimiento, el compuesto de titanio líquido (C) puede ponerse en contacto en forma dividida varias veces.
- (P-7) Un método para permitir que una mezcla del compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido y el compuesto éster (B) se ponga en contacto con el compuesto de titanio líquido (C) para depositar un compuesto de titanio sólido y después de eso permitir que el material compuesto se ponga en contacto con el compuesto éster (B1) y adicionalmente se ponga en contacto con el compuesto de titanio (C) en estado líquido.
- (P-8) Un método para permitir que una mezcla del compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido y el compuesto éster (B) se ponga en contacto con el compuesto de titanio líquido (C) para depositar un sólido compuesto de titanio y después de eso permitir que el material compuesto se ponga en contacto con el compuesto éster (B1) y el donador de electrones (D) de acuerdo con los requisitos. En este procedimiento, el compuesto de titanio líquido (C) puede ponerse en contacto en forma dividida varias veces.
- (P-9) Un método de permitir que una mezcla del compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido y el compuesto éster (B) se ponga en contacto con el compuesto de titanio líquido (C) para depositar un sólido compuesto de titanio y después de eso permitir que el material compuesto se ponga en contacto con el compuesto éster (B1) y el donador de electrones (D) de acuerdo con los requisitos y adicionalmente se ponga en contacto con el compuesto de titanio líquido (C).
- De estos métodos, se prefiere emplear el método de utilización de un líquido preparado mezclando el compuesto de magnesio (A) y el compuesto éster (B) anteriormente. Por otra parte, se prefiere poner en contacto con el compuesto éster (B1) después de contactar con el compuesto de titanio líquido (C). Es decir, el compuesto éster (B1) se pone en contacto preferiblemente en la presencia del compuesto de titanio líquido (C).

El método para mezclar el compuesto de magnesio (A) y el compuesto de titanio líquido (C) y a continuación poner en contacto con el compuesto éster (B) tiene una tendencia a ser difícil para agrandar el diámetro de partícula.

En el método anterior, el compuesto de magnesio (A), el compuesto éster (B) y el compuesto de titanio (C) se hacen reaccionar para formar un componente catalizador de titanio sólido que tiene un rendimiento de polimerización de olefina y al mismo tiempo preparar un componente catalizador de titanio sólido que tiene un diámetro de partícula medio de 1 a 50 micras, es decir, que tiene un intervalo de diámetro de partícula muy amplio debido a la agregación de partículas. Para la producción de un componente catalizador de titanio sólido que tiene un diámetro de partícula grande, se requiere generalmente en muchos casos una etapa de producción de un portador o un compuesto de magnesio que tiene un diámetro de partícula grande. Las producciones del portador anterior y del compuesto de magnesio con frecuencia necesitan instalaciones especiales y conducen a un factor de aumento de los costes fijos de los mismos. Mientras tanto, el método para permitir que el compuesto de magnesio (A) en estado líquido se ponga en contacto con el compuesto de titanio (C) en estado líquido puede disminuir el coste de producción debido a que la agregación de partículas procede al mismo tiempo durante la reacción y por lo tanto las instalaciones para la producción del portador, etc. son esencialmente innecesarias.

Se ha mencionado que en los métodos convencionales, es difícil aumentar los diámetros de las partículas y que el límite superior de un diámetro medio de partícula es de aproximadamente 20 micras. Mientras tanto, de acuerdo con la presente invención, es sorprendente que el componente catalizador de titanio sólido que tiene un diámetro de partícula grande, a saber, que tiene un diámetro medio de partícula de no menos de 30 micras se pueda preparar sin deteriorar la eficiencia y la estereoespecificidad. Para asegurarse también es posible preparar las que tienen un diámetro medio de partícula convencional de no más de 20 micras.

El límite inferior del diámetro medio de partícula del componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la presente invención es preferiblemente de 5 micras, más preferiblemente de 8 micras, especialmente de 10 micras, y el límite superior es preferiblemente 45 micras, especialmente de 40 micras.

El componente catalizador de titanio sólido (I) de la presente invención tiene una razón atómica de halógeno a titanio de 2 a 100, preferiblemente de 4 a 90, y una razón atómica de magnesio a titanio de 2 a 100, preferiblemente de 4 a 50. La razón molar del compuesto éster (B) a titanio es de 0 a 100; preferiblemente de 0,01 a 10. Por otra parte, los ingredientes, que pueden estar contenidos en el componente (I), tales como el donador de electrones (D), etc. se utilizan en una cantidad tal que la razón molar del donador de electrones (D) a titanio es de 0,01 a 100, preferiblemente 0,2 a 10. Cuando se utilizan dos tipos de compuesto éster (B) y de compuesto éster (B1), la razón molar de los compuestos éster (B) y (B1) a titanio es de 0 a 100, preferiblemente de 0,01 a 10, y cualquiera de las razones molares del compuesto éster (B) a titanio y la razón molar del compuesto éster (B1) a titanio es de 0 a 100, preferiblemente de 0,01 a 10.

En cuanto a las condiciones específicas para la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I), se pueden emplear preferiblemente las condiciones que se describen, por ejemplo, en los documentos JP-A-S58(1983)-83006 y JP-A-S56(1981)-811 (Documentos de patente 1 y 2) excepto que el compuesto éster (B) se utiliza como un donador de electrones y la etapa para permitir que el compuesto (B) se ponga en contacto con el compuesto de magnesio en estado líquido es esencial para la preparación de los mismos.

[Catalizador de polimerización de olefina]

El catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención comprende el componente catalizador de titanio sólido (I) preparado de este modo y comprende, preferiblemente, el componente catalizador de compuesto organometálico (II) que contiene un metal seleccionado de los Grupos 1 y 2 y 13 de la Tabla Periódica. Los ejemplos de tal componente catalizador de compuesto organometálico (II) pueden incluir un compuesto de organoaluminio, un complejo alquilado de un metal del Grupo 1 y aluminio y un compuesto organometálico de un metal del Grupo 2. Entre ellos, se prefiere el compuesto de organoaluminio.

Los ejemplos preferibles del componente catalizador de compuesto organometálico (II) pueden incluir componentes catalizadores de compuestos organometálicos conocidos como los descritos en el documento EP585869A1 etc.

Por otra parte, el catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención comprende el donador de electrones (III) de acuerdo con los requisitos, junto con el componente catalizador de compuesto organometálico (II) anterior. Un compuesto de organosilicio es preferible como donador de electrones (III). Los ejemplos del compuesto de organosilicio pueden incluir los compuestos representados por la siguiente fórmula.



En la fórmula, R y R' son grupos hidrocarbonados y $0 < n < 4$. Los ejemplos específicos del compuesto de organosilicio representado por la fórmula anterior son diisopropildimetoxisilano, t-butilmetidimetoxisilano, t-butilmetildietoxisilano, t-amilmetidietoxisilano, dicitlohexildimetoxisilano, ciclohexilmetidimetoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, t-butiltrietoxisilano, feniltrietoxisilano,

ciclohexiltrimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, 2-metilciclopentil trimetoxisilano, ciclopentiltrióxido de silicio, dicitriclopentildimetoxisilano, dicitriclopentildióxido de silicio, tricitriclopentilmetoxisilano, dicitriclopentilmetilmetoxisilano, dicitriclopentilmetilmetoxisilano y ciclopentildimetiletoxosilano.

5 Entre ellos, se prefiere utilizar viniltrióxido de silicio, difenildimetoxisilano, dicitriclohexildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano y dicitriclopentildimetoxisilano. También se pueden mezclar y utilizar dos o más de estos compuestos de organosilicio.

Además, se puede ilustrar el donador de electrones (D) que se utiliza para el componente catalizador de titanio sólido. Un ejemplo preferible del mismo es el poliéter conocido, que se describe como un ejemplo del mismo. En la presente invención, el catalizador de polimerización de olefina todavía puede contener otros componentes útiles para la polimerización de olefinas de acuerdo con los requisitos además de los ingredientes anteriores. Por ejemplo, se han descrito un agente antiestático, un agente de floculación de partículas y un estabilizador de almacenamiento.

15 [Procedimiento de polimerización de olefinas]

El procedimiento de polimerización de olefinas de la presente invención se caracteriza por llevar a cabo la polimerización de olefinas utilizando el catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención.

En el procedimiento de polimerización de olefinas de la presente invención, la polimerización se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador de prepolimerización obtenible llevando a cabo la prepolimerización de una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención. La prepolimerización se lleva a cabo mediante prepolimerización de una olefina en una cantidad de 0,1 a 1000 g, preferiblemente de 0,3 a 500 g, más preferiblemente de 1 a 200 g por 1 g del catalizador de polimerización de olefinas.

En la prepolimerización, es posible utilizar el catalizador que tiene una concentración mayor que la concentración de catalizador en el sistema de la polimerización. El componente catalizador de titanio sólido (I) en la prepolimerización tiene una concentración en términos de átomo de titanio por lo general de aproximadamente 0,001 a 200 mmol, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 50 mmol, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 20 mmol por 1 l de medio líquido.

En la prepolimerización, el componente catalizador de compuesto organometálico (II) se utiliza en una cantidad tal que un polímero se puede producir en una cantidad de 0,1 a 1000 g, preferiblemente de 0,3 a 500 g por 1 g del componente catalizador de titanio sólido (I). Se desea que el componente catalizador de compuesto organometálico (II) se utilice en una cantidad por lo general de aproximadamente 0,1 a 300 moles, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 100 moles, más preferiblemente de 1 a 50 moles por 1 mol de átomo de titanio en el componente catalizador de titanio sólido (I).

En la prepolimerización, también es posible utilizar el donador de electrones (III) de acuerdo con los requisitos, etc. En este caso, estos componentes se utilizan en una cantidad por lo general de aproximadamente 0,1 a 50 moles, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 30 moles, más preferiblemente de 1 a 10 moles por 1 mol de átomo de titanio en el componente catalizador de titanio sólido (I).

La prepolimerización puede llevarse a cabo mediante la adición de una olefina y los componentes catalizadores anteriores al medio hidrocarbonado inerte en condiciones suaves. En esta prepolimerización, los ejemplos del medio hidrocarbonado inerte son:

50 hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno;
 hidrocarburos alicíclicos tales como cicloheptano, metilcicloheptano;
 hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno;
 hidrocarburos tales como cloruro de etileno y clorobenceno; y mezclas de los mismos.

De estos medios hidrocarbonados inertes, se prefiere utilizar hidrocarburos alifáticos. La prepolimerización se puede llevar a cabo de manera continua utilizando la propia olefina como disolvente. Sin embargo, cuando se utiliza el medio hidrocarbonado inerte, la prepolimerización se lleva a cabo preferiblemente de forma discontinua.

Mientras tanto, la prepolimerización se puede llevar a cabo utilizando la propia olefina como disolvente, o se puede llevar a cabo sustancialmente sin ningún disolvente. En este caso, la prepolimerización se lleva a cabo preferiblemente de manera continua.

La olefina utilizada en la prepolimerización es la misma que o diferente de la olefina usada en la polimerización descrita más adelante. Específicamente, se prefiere propileno. La temperatura en la prepolimerización es generalmente de aproximadamente -20 a +100°C, preferiblemente de aproximadamente -20 a +80°C, más preferiblemente de 0 a +40°C.

A continuación, se describe la polimerización, que se lleva a cabo después de la prepolimerización o de ninguna forma de prepolimerización.

Los ejemplos de la olefina utilizable en la polimerización pueden incluir etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Además, se utilizan preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-penteno y 4-metil-1-penteno. Además de las olefinas, también es posible utilizar compuestos de vinilo aromáticos tales como estireno y alilbenceno, y compuestos de vinilo alicíclicos tales como vinilcicloheptano etc. Por otra parte, dos o más de estos compuestos se pueden utilizar combinados. Además, junto con etileno y α -olefinas, también es posible utilizar compuestos poliinsaturados tales como dienos conjugados o dienos no conjugados, tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, tetraciclododeceno, isopreno o butadieno, como una materia prima de polimerización.

En la presente invención, la prepolimerización y la polimerización se pueden llevar a cabo en cualquiera de una polimerización en fase líquida tal como polimerización en solución o polimerización en suspensión y una polimerización en fase de gas.

Cuando la polimerización se lleva a cabo mediante polimerización en suspensión, es posible usar, como disolvente de reacción, los hidrocarburos inertes usados en la prepolimerización descritos anteriormente, o una olefina que se encuentra en estado líquido a una temperatura de reacción.

En la polimerización del procedimiento de polimerización de acuerdo con la presente invención, el componente catalizador de titanio sólido (I) se utiliza en una cantidad en términos de átomo de titanio generalmente de aproximadamente 0,0001 a 0,5 mmol, preferiblemente de aproximadamente 0,005 a 0,1 mmol por 1 l del volumen de polimerización. Además, el componente catalizador de compuesto organometálico (II) se utiliza en una cantidad en términos de átomo de metal por lo general de aproximadamente 1 a 2000 moles, preferiblemente de aproximadamente 5 a 500 moles por 1 mol de átomo de titanio del componente catalizador de prepolimerización en el sistema de polimerización. Cuando se utiliza el donador de electrones (III), éste se utiliza en una cantidad por lo general de 0,001 a 50 moles, preferiblemente de 0,01 a 30 moles, especialmente 0,05 a 20 moles por 1 mol del átomo de metal del componente catalizador de compuesto organometálico (II).

El uso de hidrógeno en la polimerización puede regular el peso molecular de un polímero resultante y se puede preparar un polímero que tiene un alto índice de flujo de fusión.

En la polimerización de la presente invención, la temperatura de la polimerización de olefinas se ajusta para que sea por lo general de aproximadamente 20 a 100°C, preferiblemente de aproximadamente 50 a 90°C, y la presión se ajusta para que sea por lo general de la presión atmosférica a 100 Kg/cm², preferiblemente de aproximadamente 2 a 50 Kg/cm². En el procedimiento de polimerización de la presente invención, la polimerización puede llevarse a cabo en cualquier método de los métodos discontinuo, semi-continuo y continuo. Por otra parte, la polimerización también se puede llevar a cabo en forma dividida en dos o más etapas mediante la variación de las condiciones de reacción.

El polímero de olefina preparado de este modo puede ser uno cualquiera de un homopolímero, un copolímero aleatorio y un copolímero de bloques.

Cuando la polimerización de olefinas se lleva a cabo utilizando el catalizador de polimerización de olefinas anterior, particularmente se lleva a cabo la polimerización de propileno, se puede preparar un polímero de propileno que tiene un contenido de componentes insolubles en decano de no menos de 70%, preferiblemente no menos de 85%, especialmente no menos del 90% y alta estereorregularidad.

Las poliolefinas, en particular el polipropileno obtenible mediante el procedimiento de polimerización de olefinas de la presente invención son polímeros que tienen una amplia distribución de peso molecular sin necesidad de llevar a cabo la polimerización de múltiples etapas. Particularmente, en comparación con los polímeros convencionales que tienen el mismo índice de flujo de fusión (MFR), es posible en la presente invención preparar polímeros que tienen un mayor contenido de componentes que tienen un alto peso molecular y un menor contenido de componentes que tienen un peso molecular bajo (que se denominan componentes adherentes). Esta característica se puede confirmar llevando a cabo la medición mediante cromatografía de penetración en gel (GPC) como se describe más adelante. Se pueden preparar polímeros que tienen un alto valor de Mw/Mn.

Los polipropilenos conocidos convencionalmente que se pueden obtener mediante el uso de un componente catalizador de titanio sólido que contiene magnesio, titanio, un halógeno y un donador de electrones generalmente tienen un valor de Mw/Mn de no más de 5 en una región de MFR de 1 a 10 g/10 minutos, cuyo valor es un índice de una distribución de peso molecular determinada mediante la medición por GPC. Sin embargo, utilizando el procedimiento de polimerización de olefinas de la presente invención, se pueden preparar polipropilenos que tienen un Mw/Mn de no menos de 6, preferiblemente no menos de 7 en las mismas condiciones de polimerización anteriores. Es conocido para un experto en la técnica que los polipropilenos que tienen un alto valor de Mw/Mn tienen una excelente moldeabilidad y rigidez. Mientras tanto, cuando el valor de Mw/Mn es demasiado alto, los componentes de alto peso molecular causan ojo de pez en los usos de las películas y similares que requieren

transparencia. Por lo tanto, el límite superior de Mw/Mn es preferiblemente 30, más preferiblemente 25, aún más preferiblemente 20.

5 Puesto que el uso del procedimiento de polimerización de olefinas de la presente invención puede preparar polímeros de olefina que tienen una amplia distribución de peso molecular sin necesidad de llevar a cabo la polimerización de múltiples etapas, el aparato para la producción de los polímeros puede ser más simplificado. Por otra parte, cuando se aplica el presente procedimiento en los métodos de polimerización de múltiples etapas convencionales, la distribución del peso molecular puede ser más ancha y se espera que se puedan preparar polímeros que tengan una excelente tensión y capacidad de moldeo en estado fundido.

10 En cuanto a otros métodos para la preparación de polímeros que tienen una amplia distribución de peso molecular, existe un método para disolver y mezclar polímeros que tienen diferentes pesos moleculares, y un método para amasarlos en estado fundido. Estos métodos, sin embargo, son insuficientes para las mejoras de la tensión y la moldeabilidad en estado fundido independientemente de sus operaciones comparativamente complicadas. Se supone que los polímeros que tienen diferentes pesos moleculares son básicamente difíciles de mezclar. Mientras tanto, se supone que los polímeros que se pueden obtener mediante el procedimiento de polimerización de olefinas de la presente invención tienen una alta tensión en estado fundido y excelente moldeabilidad puesto que los polímeros que tienen diferentes pesos moleculares que varían en un intervalo muy amplio se mezclan a un nivel de catalizador, a saber, nivel de nanodicarboxilato.

20 Puesto que los polímeros de olefina que se pueden obtener mediante el procedimiento de polimerización de olefinas de la presente invención tienen una amplia distribución de peso molecular, tienen una excelente moldeabilidad y rigidez. Por otra parte, puesto que cuando se utiliza el catalizador de titanio sólido que tiene un diámetro de partícula grande, las partículas apenas se dispersan en la producción del copolímero de impacto, se pueden preparar polímeros que tienen un alto contenido de caucho con una alta productividad.

30 Por consiguiente, los polímeros olefínicos anteriores se pueden utilizar para producciones de películas polivalentes tales como artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por extrusión, artículos moldeados por soplado, artículos moldeados formados a vacío y a presión, artículos moldeados por calandrado, artículos moldeados mediante moldeo por estampación, películas estiradas o películas de inflación y diversos tipos de películas en usos especiales, tales como películas para condensadores y similares, y por lo tanto se pueden utilizar en amplios campos tales como materiales de embalaje de contenedores, componentes de automóviles y otros materiales industriales. Por otra parte, los polímeros olefínicos no generan gases nocivos en el tratamiento de combustión de los mismos y los valores caloríficos generados de los mismos son más altos en comparación con el carbón, que es representativo de un combustible sólido. Por lo tanto, los polímeros olefínicos son materiales importantes para su uso como un combustible sólido después de haber sido conseguidos a través del trabajo como materiales de embalaje para contenedores, materiales industriales y similares.

40 Ejemplos

La presente invención se describirá con referencia a los siguientes ejemplos a continuación, pero no debe estar limitada por estos ejemplos.

45 En los siguientes ejemplos, la densidad aparente, índice de fluidez en estado fundido, el contenido de componentes solubles (insolubles) en decano, la distribución de peso molecular y el diámetro de partícula del catalizador de un polímero de propileno se mide en los métodos siguientes.

(1) Densidad aparente (DA):

50 La densidad aparente se midió de acuerdo con JIS K-6721.

(2) Índice de flujo de fusión (MFR):

El índice de flujo de fusión se midió a una temperatura de medición de 190°C de acuerdo con ASTM D1238E.

55 (3) Contenido de componentes solubles (insolubles) en decano

60 En un recipiente de medición de vidrio, se introdujeron aproximadamente 3 g de un polímero de propileno que se midió hasta una unidad de 10^{-4} g y se tomó como gramo de b, 500 ml de decano y un estabilizador resistente al calor soluble en una pequeña cantidad de decano y el polímero de propileno se disolvió en una atmósfera de nitrógeno mientras se agitaba con un agitador y se aumentaba la temperatura a 150°C a lo largo de 2 hr. Esta temperatura se mantuvo durante 2 horas y después de eso la mezcla se enfrió a 23°C durante 8 h. Una solución resultante que contenía un depósito del polímero de propileno se separó por filtración a presión reducida con un filtro de vidrio (estándar para 25G-4 fabricado por Iwata Glass Co.). Se recogieron 100 ml del producto filtrado y se secaron a presión reducida para preparar una parte de los componentes solubles en decano y se midió el peso hasta una

unidad de 10^{-4} g (un gramo). Después de este procedimiento, el contenido de los componentes solubles en decano se determinó mediante la siguiente fórmula.

$$5 \quad \text{Contenido de componentes solubles en decano} \\ = 100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$$

$$\text{Contenido de componentes insolubles en decano} \\ = 100 - 100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$$

10 (4) Distribución del peso molecular

Cromatógrafo Líquido: Tipo ALC/GPC 150-C plus (detector refractómetro diferencial de tipo unificado) fabricado por Waters Corporation.

15 Columna: Se conectaron en serie GMH-6-HT x 2 columnas y MGH6-HTL x 2 columnas fabricadas por Tosoh Corporation.

Medio de fase móvil: o-diclorobenceno

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Temperatura de medición: 140°C

20 Método para elaborar la curva de calibración: se utilizó una muestra de poliestireno convencional.

Concentración de la muestra: 0,10% (p/p)

Cantidad de solución de la muestra: 500 μ l

25 El peso molecular se midió en las condiciones anteriores y el cromatograma resultante se analizó mediante un método conocido y de ese modo se calcularon el valor de M_w/M_n y el valor de M_z/M_w . El tiempo de medición para una muestra fue de 60 min.

(5) Diámetro de partícula del catalizador:

30 El diámetro de partícula del catalizador se analizó utilizando un dispositivo de medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión-difracción de luz láser (LS13320) fabricado por Beckman Coulter, Inc. En el análisis, el índice de refracción de un medio de dispersión fue 1,412, el índice de refracción de la muestra fue de 1,68 y el factor e fue 0,7.

35 Como compuestos aplicables al compuesto éster de (B) y al compuesto éster (b) de la presente invención, se utilizaron compuestos sintetizados fabricados por Azuma Co., Ltd a menos que se especifique. Por otra parte, las purezas de los isómeros trans y cis fueron de 95% o más a menos que se especifique.

Ejemplo 1

40 Preparación del componente catalizador de titanio sólido (α 1)

45 Se hicieron reaccionar 75 g de cloruro de magnesio anhidro, 280,3 g de decano y 308,3 g de alcohol 2-etilhexílico calentando a 130°C durante 3 horas para preparar una solución homogénea. A la solución, se le añadieron 30,3 g de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de n-propilo y se mezclaron con agitación a 130°C durante 1 hora.

La solución homogénea preparada de este modo se enfrió a temperatura ambiente. Después de eso, los 38 ml de esta solución homogénea se añadieron gota a gota a 100 ml de tetracloruro de titanio mantenido a -24°C con agitación a una velocidad de rotación de 200 rpm durante 45 min. Una vez completado la adición gota a gota, la temperatura de la mezcla disolvente se aumentó a 110°C a lo largo de 5,3 h, y cuando alcanzó 110°C, se añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (proporción trans de 78%) en una cantidad de 0,05 veces en moles por átomo de Mg a la mezcla disolvente y se mantuvo con agitación a la misma temperatura durante 35 min. Una vez completada la reacción, una parte sólida se recogió mediante filtración con calor y a continuación, se resuspendió en 100 ml de tetracloruro de titanio. Después de eso, el calor de reacción se llevó a cabo de nuevo a 110°C durante 35 min. Después de la terminación de la reacción, una parte sólida se recogió mediante filtración con calor de nuevo, y se lavó a fondo con decano y hexano a 100°C hasta que no se detectaron compuestos de titanio liberados. El componente catalizador de titanio sólido (α 1) preparado mediante el procedimiento anterior se mantuvo como una suspensión en decano. Una parte de la suspensión en decano se secó para examinar la composición de catalizador. El componente catalizador de titanio sólido (α 1) preparado de este modo tiene una composición en la que el titanio era 2,7% en masa, el magnesio era 18% en masa, el ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo era 4,2% en masa y un residuo de alcohol 2-etilhexílico era 1,4% en masa. El diámetro de partícula del catalizador fue de 25 micras.

Polimerización

5 A un reactor de polimerización con un volumen interno de 2 l, se le añadieron 500 g de propileno y 1 NL de hidrógeno a temperatura ambiente. Después de eso, se añadieron 0,5 mmol de trietilaluminio, 0,1 mmol de ciclohexilmetilo dimetoxisilano y 0,004 mmol en términos de átomo de titanio del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$) y la temperatura en el interior del reactor de polimerización se incrementó rápidamente a 70°C. La polimerización se llevó a cabo a 70°C durante 1 hora. Después de eso, la reacción se terminó mediante una pequeña cantidad de metanol y se purgó el propileno. Además, las partículas de polímero resultantes se secaron a presión reducida a 80°C durante la noche. La actividad, la densidad aparente, el MFR, la cantidad de componentes insolubles en decano y la distribución de peso molecular (Mw/Mn, Mz/Mw) se muestra en la Tabla 1.

10 Ejemplo 2

Preparación del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 2$)

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se utilizó una mezcla de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo (15,1 g) y benzoato de etilo (8,8 g) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, para preparar un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 2$). El diámetro de las partículas de catalizador fue de 26 micras.

Polimerización

20 Polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 2$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

25 Preparación del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 3$)

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2 excepto que se cambió la velocidad de rotación de agitación a 350 rpm a partir de 200 rpm, para preparar un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 3$). El diámetro de las partículas de catalizador fue de 19 micras.

30

Polimerización

35 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 3$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Preparación del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 4$)

40 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se utilizó una mezcla de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo (10,1 g) y benzoato de etilo (11,7 g) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, para preparar un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 4$). El diámetro de las partículas de catalizador fue de 26 micras.

Polimerización

45 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 4$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

50 Preparación del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 5$)

55 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se utilizó una mezcla de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo (7,6 g) y benzoato de etilo (13,2 g) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, para preparar un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 5$). El diámetro de partícula del catalizador fue de 32 micras.

Polimerización

60 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 5$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Preparación del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 6$)

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se utilizó una mezcla de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo (4,3 g) y benzoato de etilo (15,1 g) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, para preparar un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 6$). El diámetro de partícula del catalizador fue de 27 micras.

5 Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 6$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

10 Ejemplo 7

Preparación del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 7$)

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se utilizó ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-i-propilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, para preparar un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 7$). El diámetro de partícula del catalizador fue de 29 micras.

20 Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 7$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

25 Ejemplo 8

Preparación del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 8$)

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7 excepto que se cambió la velocidad de rotación de agitación a 350 rpm desde 200 rpm, para preparar un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 8$). El diámetro de partícula del catalizador fue de 20 micras.

Polimerización

35 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 8$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9

Preparación del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 9$)

40 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se utilizó ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-etilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo y se cambió la velocidad de rotación de agitación a 250 rpm desde 200 rpm, para preparar un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 9$). El diámetro de partícula del catalizador fue de 18 micras.

45 Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 9$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

50 Ejemplo Comparativo 1

Síntesis de componente de catalizador de titanio sólido ($\beta 1$)

55 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se utilizó benzoato de n-propilo (productos químicos de calidad especial, fabricados por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, para preparar un componente catalizador de titanio sólido ($\beta 1$). El diámetro de partícula del catalizador fue de 13 micras.

60 Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\beta 1$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

Síntesis de componente de catalizador de titanio sólido (β 2)

- 5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que se utilizó ftalato de di-n-propilo (productos químicos de calidad especial, fabricados por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, para preparar un componente catalizador de titanio sólido (β 2). El diámetro de las partículas de catalizador fue de 7 micras.

10 Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (β 2). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 Ejemplo Comparativo 3

Síntesis de componente de catalizador de titanio sólido (β 3)

- 20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se utilizó benzoato de etilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, para preparar un componente catalizador de titanio sólido (β 3). El diámetro de partícula del catalizador fue de 18 micras.

Polimerización

- 25 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (β 3). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 4

30 Síntesis de componente de catalizador de titanio sólido (β 4)

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo 3 excepto que se cambió la velocidad de rotación de agitación a 250 rpm desde 200 rpm, para preparar un componente catalizador de titanio sólido (β 4). El diámetro de partícula del catalizador fue de 15 micras.

35 Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (β 4). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

40 Ejemplo comparativo 5

Síntesis de componente de catalizador de titanio sólido (β 5)

- 45 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se utilizó anhídrido ftálico en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, para preparar un componente catalizador de titanio sólido (β 5). El diámetro de partícula del catalizador fue de 18 micras.

Polimerización

- 50 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (β 5). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

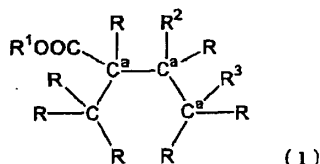
	Actividad/(Kg-PP/g-cat.)	Densidad aparente/(g/ml)	MFR/(g/10 min)	Cantidad de componentes insolubles en decano /%	Mw/Mn	Mz/Mw	Velocidad de rotación de agitación/rpm	Diámetro de partícula del catalizador / μ m
Ejemplo								
1	34,4	0,34	3,2	98,5	7,4	3,9	200	25
2	41,4	0,38	3,7	98,3			200	26
3	35,3	0,40	3,4	98,3			350	19

ES 2 427 191 T3

	Actividad/(Kg-PP/g-cat.)	Densidad aparente/(g/ml)	MFR/(g/10 min)	Cantidad de componentes insolubles en decano /%	Mw/Mn	Mz/Mw	Velocidad de rotación de agitación/rpm	Diámetro de partícula del catalizador / μ m
Ejemplo								
4	42,0	0,38	3,2	98,2			200	26
5	32,1	0,40	3,5	98,1			200	32
6	35,0	0,40	3,6	98,2			200	27
7	38,5	0,35	4,3	97,4			200	29
8	39,2	0,38	4,6	97,1			350	20
9	36,9	0,34	3,5	98,3			250	18
Ejemplo Comparativo								
1	35,6	0,46	4,1	97,0			200	13
2	26,7	0,35	5,5	97,9			200	7
3	30,9	0,43	4,2	98,2	7,8	5,1	200	18
4	33,9	0,45	3,8	98,2	7,5	4,7	250	15
5	22,0	0,45	5,8	98,0	5,2	3,8	200	18

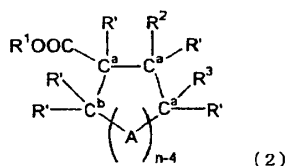
REIVINDICACIONES

1. Un componente catalizador de titanio sólido (I) que comprende titanio, magnesio y halógeno, que es obtenible permitiendo que un compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido se ponga en contacto con un compuesto éster (B) representado por la siguiente fórmula (1) y un compuesto de titanio líquido (C) en donde se permite que el compuesto éster (B) se ponga en contacto con el compuesto de magnesio (A) en estado líquido antes que el compuesto de titanio líquido (C) o simultáneamente al compuesto líquido de titanio (C),

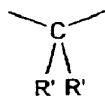


- en donde R^2 y R^3 son cada uno independientemente COOR^1 o R, y al menos uno de R^2 y R^3 es COOR^1 , un enlace sencillo excluyendo un enlace $\text{C}^a\text{-C}^a$ en el esqueleto puede ser reemplazado por un enlace doble, dos o más R^1 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y dos o más R son cada uno independientemente un átomo o grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y al menos dos de los dos o más R pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, y el esqueleto del anillo formado con los R puede incluir un enlace doble o un heteroátomo .

2. El componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el compuesto éster (B) tiene una estructura cíclica representada por la siguiente fórmula (2),



- en la que n es un número entero de 5 a 10, R^2 y R^3 son cada uno independientemente COOR^1 o R^1 y al menos uno de R^2 y R^3 es COOR^1 , un enlace sencillo en el esqueleto cíclico excluyendo un enlace $\text{C}^a\text{-C}^a$ y un enlace $\text{C}^a\text{-C}^b$ en el caso en el que R^3 es un átomo de hidrógeno puede ser reemplazado por un enlace doble, dos o más R^1 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y A es



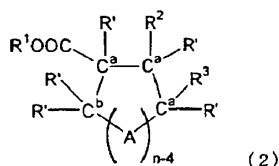
- o un heteroátomo, dos o más R^1 son cada uno independientemente un átomo o grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y al menos dos de los dos o más R^1 pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, y el esqueleto del anillo formado con los dos o más R^1 puede incluir un enlace doble o un heteroátomo.

3. El componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la reivindicación 2 en donde n es 6 en la fórmula (2).

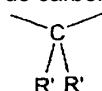
4. El componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la reivindicación 2 o 3 en donde R^2 es COOR^1 y R^3 es R^1 en la fórmula (2).

5. El componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la reivindicación 1 que se puede obtener permitiendo que el compuesto de magnesio (A) que no tiene capacidad reductora en estado líquido se ponga en contacto con el compuesto éster (B) representado por la fórmula (1) antes que el compuesto de titanio líquido (C), y a continuación se ponga en contacto con un compuesto éster (B1) representado por la fórmula (1) que puede ser el mismo que o diferente del compuesto éster (B).

6. El componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el compuesto éster (B) y el compuesto éster (B1) tiene una estructura cíclica representada por la siguiente fórmula (2),



5 en donde n es un número entero de 5 a 10,
 R² y R³ son cada uno independientemente COOR¹ o R' y al menos uno de R² y R³ es COOR¹, un enlace sencillo en el esqueleto cíclico excluyendo un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b en el caso en el que R³ es un átomo de hidrógeno puede ser reemplazado por un enlace doble,
 10 dos o más R¹ son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y A es



o un heteroátomo,
 dos o más R' son cada uno independientemente un átomo o grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y al menos dos de los dos o más R' pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, y el esqueleto del anillo formado con los R puede incluir un enlace doble o un heteroátomo.

20 7. El componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la reivindicación 6, en donde n es 6 en la fórmula (2).

25 8. El componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en donde R² es COOR¹ y R³ es R' en la fórmula (2).

30 9. El componente catalizador de titanio sólido (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde los R¹ del compuesto éster (B) son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 2 a 3 átomos de carbono, y los R¹ del compuesto éster (B1) son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

35 10. Un catalizador de polimerización de olefinas que comprende:
 el componente catalizador de titanio sólido (I) como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,
 un compuesto organometálico (II) y opcionalmente un donador de electrones (III).

11. Un procedimiento para la polimerización de una olefina, que comprende polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas como se reivindica en la reivindicación 10.